

Determination of Sulfide Calibration Curve by Using Gas-Phase Molecular Absorption Spectrometry

Zhanling Tan, Baoyu Lv

Guangxi Environment Monitoring Central Station, Nanning Guangxi
Email: 690158586@qq.com

Received: Sep. 30th, 2016; accepted: Oct. 24th, 2016; published: Oct. 27th, 2016

Copyright © 2016 by authors and Hans Publishers Inc.
This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).
<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

Abstract

This paper mainly analyzed the reference value of the slope rate and intercept from the sulfide's calibration curve by using gas-phase molecular absorption spectrometry. The calibration curve and its related indexes were discussed in detail by using mathematical statistics method through nearly three-year original data in laboratories. Results showed that the reference range of slope of the gas-phase molecular absorption spectrometry calibration curve is 0.0961 ± 0.0013 , and that of intercept is -0.0018 ± 0.0030 . These results provide reference for determining eligibility criteria of sulfide calibration curve.

Keywords

Sulfide, Calibration Curve, Gas-Phase Molecular Absorption Spectrometry

气相分子吸收光谱法测定硫化物校准曲线的研究

谭湛玲, 吕保玉

广西壮族自治区环境监测中心站, 广西 南宁
Email: 690158586@qq.com

收稿日期: 2016年9月30日; 录用日期: 2016年10月24日; 发布日期: 2016年10月27日

摘要

本文主要阐述了气相分子吸收光谱法测定硫化物时对其校准曲线斜率、截距参考值的分析。通过收集实验室近三年采用气相分子吸收光谱法测定硫化物时制作校准曲线的一系列原始数据, 并用数理统计方法对校准曲线及其有关指标进行了详细讨论, 得出气相分子吸收光谱法测定硫化物校准曲线的斜率参考值范围为: 0.0961 ± 0.0013 , 截距参考值范围: -0.0018 ± 0.0030 。此结果对实验室分析人员判定硫化物项目校准曲线制作是否合格具有一定的参考价值。

关键词

硫化物, 校准曲线, 气相分子吸收光谱法

1. 引言

硫化物是环境水体污染的一项重要指标, 包括溶解性的硫化氢、 HS^- 、 S , 硫化氢易从水中逸散到空气中, 产生臭味, 因其对水生生物和人体具有很高的毒性而备受关注。水中硫化物的测定通常有亚甲蓝比色法和碘量滴定法, 这些方法操作繁琐, 样品的前处理过程复杂, 耗时费力。利用气相分子吸收光谱仪对水中硫化物浓度进行测定, 采样时已加固定剂的水样无需进行前处理, 测定时所需配制的试剂少, 仪器操作过程方便。但由于气相分子吸收光谱仪作为一种新型的国产仪器, 相关研究工作不多, 且多数集中在对方法的验证[1] [2] [3]和不确定度的研究[4]。众所周知, 若校准曲线制作不当将直接影响分析结果的准确度, 甚至导致错误的结果, 所以在样品分析时, 制作一条准确的校准曲线对测定仪器的标定和实验结果的准确极为重要。但在《水质硫化物的测定气相分子吸收光谱法》(HJ 200-2005) [5]方法中对气相分子吸收光谱法测定硫化物的校准曲线斜率(b)、截距(a)值均未给出明确的参考值或参考范围, 再加上硫化物的不稳定性, 用气相分子吸收光谱仪测定时易受残留的乙醇影响导致结果偏差, 鉴于上述问题及该方法在水质监测中的应用前景可观, 研究用气相分子吸收光谱法测定水中硫化物制作一条准确的标准曲线迫在眉睫。故在收集近三年广西区环境监测中心站监测数据的基础上, 对《水质硫化物的测定气相分子吸收光谱法》(HJ 200-2005)方法的测定数据进行统计分析, 给出该方法的校准曲线斜率(b)、截距(a)参考值, 供检测人员实验参考。

2. 试验部分

2.1. 仪器与试剂

AJ-3000plus 气相分子吸收光谱仪(含自动进样器、自动稀释、单标准定标, 采用单个氙灯为光源, 波长范围: 190 nm~900 nm, 波长准确度: 全波段 ± 0.2 nm, 波长重复性 0.1 nm), 上海安杰环保科技有限公司。测定时技术参数如下: 光源: 氙灯, 波长: 200.0 nm, 电流: 50.0 mA, 光能量: 100 V, 测定模式: 峰面积, 载气类型: 空气, 清洗: 25 s, 吹气: 40 s, 排液: 10 s, 进样: 20 s, 测定: 40 s, 排液: 10 s。

实验用水: 电导率 ≤ 0.7 $\mu\text{s}/\text{cm}$ 的去离子水; 载流液: 盐酸(1 + 3 体积比), 优级纯; 硫化物标准溶液 100 mg/L, 编号 104408 (环境保护部标准样品研究所)。

2.2. 方法依据和标线配置

采用 HJ/T 200-2005 水质硫化物的测定：气相分子吸收光谱法。

标线配置：仪器采用单标准定标法绘制标准曲线，人工仅需配制 5.00 mg/L 硫化物标准溶液放入进样盘内，设备可自动生成浓度序列，并采用稀释功能配置一套稀释标准曲线，浓度分别为 0.00 mg/L、0.25 mg/L、0.50 mg/L、1.00 mg/L、2.00 mg/L、5.00 mg/L；减少人工稀释引入的误差。

3. 实验结果汇总及分析

3.1. 实验结果汇总

仪器读数方式选择“峰面积”，仪器校准曲线制作方法选用“直线回归法”自动进行数据处理。选用气相分子吸收光谱法测定硫化物时实验分析所制作的 9 条硫化物校准曲线作为本次研究的原始数据，样本数 $n = 45$ ，见表 1。

3.2. 实验数据分析

根据表 1 原始记录数据用直线回归法拟制校准曲线(见图 1)为： $y = 0.0961x - 0.0018$ ， $r = 0.9997$ ，通过计算得到校准曲线的重心为(1.75, 0.1656)，即 $\bar{x} = 1.75$ ， $\bar{y} = 0.1656$ 。

Table 1. Measured value and theoretical value of the calibration curve of sulfide

表 1. 硫化物校准曲线实测值与理论值对应表

含量 mg/L	理论值 *Abs	实测值 Abs 1	实测值 Abs 2	实测值 Abs 3	实测值 Abs 4	实测值 Abs 5	实测值 Abs 6	实测值 Abs 7	实测值 Abs 8	实测值 Abs 9
0.00	-0.0018	0.0021	0.0015	0.0033	0.0009	0.0011	0.0017	0.0007	0.0028	0.0014
0.25	0.0222	0.022	0.0209	0.0244	0.0214	0.0198	0.0221	0.0215	0.0262	0.0226
0.50	0.0463	0.0447	0.0436	0.0477	0.0447	0.0426	0.0445	0.044	0.0486	0.0485
1.00	0.0943	0.0894	0.0882	0.0964	0.0986	0.0838	0.0958	0.0918	0.0979	0.0947
2.00	0.1904	0.1844	0.1833	0.1897	0.1900	0.1809	0.1891	0.1884	0.1932	0.1858
5.00	0.4787	0.4785	0.4773	0.4888	0.4798	0.4722	0.4816	0.4806	0.4828	0.4809

*注：理论值是将含量带入多点拟制出的校准曲线得出的吸光度值。

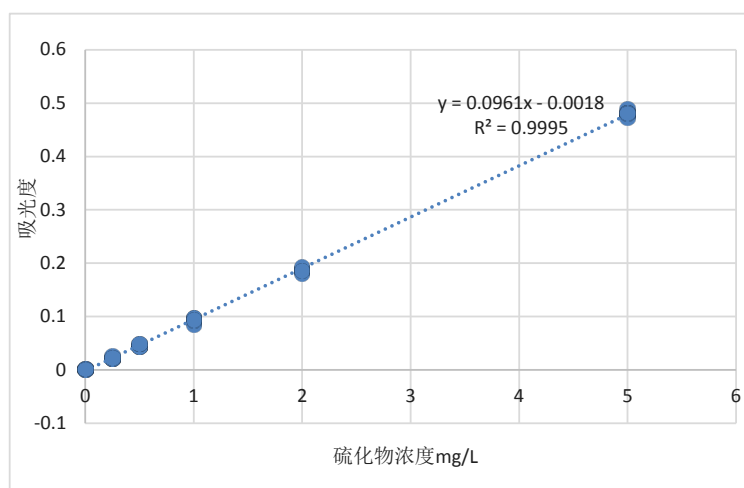


Figure 1. The calibration curve of multi-point fitting

图 1. 多点拟合校准曲线

3.2.1. 校准曲线残余标准偏差计算

如表 1 所示校准曲线实测值与理论值对应表, 可以达到校准曲线残余标准偏差[6]如下:

$$\text{校准曲线残余标准偏差 } s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y})^2}{n-2}} = 0.0080$$

式中: y_i 为 x_i 测定得到的实际吸光度; \hat{y} 第 x_i 点代入标准曲线得到的理论响应值。

3.2.2. 校准曲线斜率标准偏差[6]计算

$$s(b) = \frac{s}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}} = \frac{0.0080}{\sqrt{105}} = 0.00078$$

残余偏差自由度 $\nu = 45 - 2 = 43$, 取置信空间为 95%, 查 t 分布表的 $t_p(43, 0.95) = 1.682$ [7], 斜率扩展不确定度 $U(b) = 1.682 \times 0.00078 \approx 0.0013$ 。

3.2.3. 校准曲线截距标准偏差[6]计算

$$s(a) = s \times \sqrt{\frac{1}{n} + \frac{\bar{x}^2}{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}} = 0.0080 \times \sqrt{\frac{1}{45} + \frac{1.75^2}{105}} \approx 0.0018$$

同理, 可以计算得到校准曲线截距扩展不确定度为: $U(a) = 1.682 \times 0.00085 \approx 0.0030$ 。

3.3. 硫化物校准曲线斜率、截距表示

气相分子吸收光谱法测定硫化物实验, 校准曲线实验参考值: $y = 0.0961x - 0.0018$, $r = 0.9997$, 其中斜率参考值范围为: 0.0961 ± 0.0013 , 截距参考值范围: -0.0018 ± 0.0030 。

4. 结论

综上所述, 采用气相分子吸收光谱仪进行硫化物测定时, 得到如下结论:

- 1) 运用气相分子吸收光谱仪测定硫化物, 经过多点拟合后, r 值能够达到 0.9997, 具有良好的相关性。
- 2) 采用气相分子吸收光谱法测定硫化物实验时, 斜率(b)参考范围为: 0.0961 ± 0.0013 , 截距(a)参考值范围: -0.0018 ± 0.0030 。
- 3) 在做标线时, 应多做标线点, 同时多次测量, 尽量降低标准偏差。

基金项目

广西突发污染事故应急技术研究岗位特聘专家岗位, 广西土壤污染与生态修复人才小高地。

参考文献 (References)

- [1] 陈秋红, 施建兵, 藏平安. 气相分子仪测定水中的硫化物[J]. 污染防治技术, 2006, 19(2): 65-66.
- [2] 林志彬. 气相分子吸收光谱仪在水中硫化物检测的应用[J]. 中国新技术新产品, 2011(10): 160.
- [3] 陈小霞. 气相分子吸收光谱法对水体中硫化物的测定应用[J]. 海峡科学, 2014, 88(4): 33-34.
- [4] 连正豪. 气相分子吸收光谱法测定水中硫化物浓度不确定度评定[J]. 北方环境, 2013, 29(5): 155-157.
- [5] 国家环境保护总局科技标准司, 上海宝钢工业检测公司宝钢环境监测站, 苏州市环境监测中心站, 等 (2005)

(HJ/T200—2005)水质硫化物的测定气相分子吸收光谱法[S]. 北京: 中国环境出版社, 2005: 1-3.

[6] 邓勃. 关于校准曲线建立和应用中一些问题的探讨[J]. 中国无机分析化学, 2011, 1(3): 2-3.

[7] 盛骤, 谢式千, 潘承毅. 概率论与数理统计[M]. 北京: 高等教育出版社, 2008: 385.

期刊投稿者将享受如下服务:

1. 投稿前咨询服务 (QQ、微信、邮箱皆可)
2. 为您匹配最合适的期刊
3. 24 小时以内解答您的所有疑问
4. 友好的在线投稿界面
5. 专业的同行评审
6. 知网检索
7. 全网络覆盖式推广您的研究

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: wpt@hanspub.org