

连续流动-亚甲基蓝分光光度法测定水中硫化物浅析

李海帆

商洛水文水资源勘测中心, 陕西商洛, 726000;

摘要: 传统水质监测是在实验室人工分析不仅耗时耗力, 而且在数据精确度以及时效性等方面也存在不足, 因此传统的水质监测方式已很难适应当前水质监测工作的需要。因为这样的缺点, 水质监测领域引进流动分析仪来代替繁杂的人工分析, 提高了检测效率。本文以硫化物为例介绍了 SKALAR 流动分析仪的性能参数、仪器构造、特点及其在水质监测中的应用, 并将仪器监测在高浓度和低浓度进行一个对比分析, 阐述仪器监测的准确性; 同时, 对在实际应用中出现的问题提出了解决办法。

关键词: 硫化物; 比对; 流动分析仪; 亚甲基蓝分光光度法

DOI: 10. 69979/3060-8767. 25. 02. 046

1 概述

连续流动分析仪主要分析阴离子表面活性剂、硫化物、挥发酚、氰化物、总磷、总氮等项目, 具有使用简便、重复性高、单次分析样品数量多的特点; 本次试验以硫化物为例, 探讨该仪器在水质检测过程中的精密度、准确度, 保障水质检测的质量。

2 标准方法

2.1 执行标准

SL 788-2019, 水质 总氮、挥发酚、硫化物、阴离子表面活性剂和六价格的测定 连续流动分析-分光光度法

2.2 适用范围

本标准适用于地表水、地下水、生活污水和工业废水中硫化物的测定。当使用 50mm 的比色皿时, 本方法的检出限低至 0.016mg/L (以 S₂-计), 测定范围为 0.060/L~0.800mg/L (以 S₂-计)。

2.3 干扰及消除

亚硫酸盐、硫代硫酸盐超过 10mg/L 时, 用氯化铁去除其影响。

2.4 需要的化学试剂

盐酸 ρ (HCl)=1.19g/ml, 优级纯; 氢氧化钠 NaOH, 优级纯; 三氯化铁 [FeCl₃·6H₂O], 分析纯; N,N-二甲基对苯二胺二盐酸盐 (C₈H₁₄N₂), 分析纯; 硫化物标准溶液。

3 实验分析方法原理

在氯化铁溶液中, 硫化物与 N,N-二甲基对苯二胺二

盐酸盐反应生成亚甲基蓝, 颜色深度与水中硫离子浓度成正比。本方法在波长 660nm 处测量其信号值。

4 试验分析

4.1 分析准备

4.1.1 试剂的配制

依据 SL 788-2019, 水质 总氮、挥发酚、硫化物、阴离子表面活性剂和六价格的测定 连续流动分析-分光光度法的要求, 按以下步骤配制试剂: ①. 显色剂 (用棕色瓶装): 量取 25ml 浓盐酸 (32%) 溶于 400ml 蒸馏水中, 冷却后, 加入 84mg 对氨基-2 甲基苯胺盐酸盐, 定容至 500ml, 加入 1.5ml Brij35 (30%) 摇匀。用前先过滤, 再超声 30 分钟 (每天新鲜配制, 不用时放入冰箱); ②. 氯化铁溶液 (用棕色瓶装): 称取 1.33g FeCl₃·6H₂O 溶于 800ml 蒸馏水中, 加入 50ml 浓盐酸 (32%), 冷却后, 定容至 1000ml。用前先过滤, 再超声 30 分钟 (不用时放入冰箱); ③. 取样器冲洗液: 0.1M 氢氧化钠: 称取 4g NaOH 溶于 1000ml 蒸馏水中。超声 30 分钟。

4.1.2 样品的配制

分别取高、低浓度标样于 250ml 容量瓶中, 用 0.1mol NaO 定容。

4.1.3 标准曲线的配制

用标准溶液, 以 0.1M 的氢氧化钠为基体, 配置浓度梯度为 0.2、0.4、0.6、0.8、1.0、1.2mg/L 的硫化物标准系列。

4.2 标准曲线和样品的测定

4.2.1 标准曲线的要求

依据 SL 788-2019, 水质 总氮、挥发酚、硫化物、

阴离子表面活性剂和六价格的测定 连续流动分析-分光光度法要求，每批样品分析均应绘制标准曲线，标准曲线的相关系数 $r \geq 0.999$ 。根据仪器分析的规定，多次测定标准曲线，斜率偏差不得超过 10%，截距不宜大于 0.0050。

4.2.2 标准曲线的测定

使用浓度梯度为 0.2、0.4、0.6、0.8、1.0、1.2mg/L 的硫化物标准系列绘制标准曲线，共测定 4 次。

4.2.3 标准样品的测定

本实验对两种浓度的标样同标准曲线测定 4 次，每天一次，每个样品重复测定 6 次。

5 数据分析

5.1 标准曲线测定结果分析

表 5-1 标准曲线测定统计表

标准系列浓度 (mg/L) 测定日期	0.20 0	0.40 0	0.60 0	0.80 0	1.00 0	1.20 0	标准曲线
9 月 09 日	0.20 1	0.39 9	0.60 3	0.80 0	0.99 0	1.20 7	$Y=0.5334X-0.0028$
9 月 10 日	0.19 3	0.40 5	0.60 3	0.80 9	0.99 1	1.20 0	$Y=0.5302X-0.0044$
9 月 11 日	0.19 6	0.39 8	0.60 1	0.80 8	1.00 9	1.18 8	$Y=0.5245X-0.0021$
9 月 12 日	0.20 0	0.39 9	0.60 3	0.80 2	0.99 2	1.20 4	$Y=0.5313X-0.0033$

表 5-2 相关系数、斜率、截距统计表

项目 测次	相关系数	斜率	截距
9 月 09 日	0.9999	0.5334	-0.0028
9 月 10 日	0.9998	0.5302	-0.0044
9 月 11 日	0.9998	0.5245	0.0021
9 月 12 日	0.9999	0.5313	-0.0033

5.1.1 相关系数

根据表 5-2 的数据可见标准曲线的相关系数分别为 0.9999、0.9998、0.9998、0.9999，均优于标准方法对相关系数 >0.999 的要求。

5.1.2 斜率

根据表 5-2 的数据可求出标准曲线斜率的偏差分别为 0.7%、0.1%、1.0%、0.3%，均优于多次测定斜率相对偏差不大于 10%的要求。

5.1.3 截距

根据表 5-2 的数据可知截距的绝对值分别为 0.0028、0.0044、0.0021、0.0033，均优于对截距 <0.0050 的要求。

5.2 标准样品测定误差（准确度）分析

此次实验对高、低浓度的 2 个标样（高浓度标物 205529 的标准值为 $3.09 \pm 0.20\text{mg/L}$ ，低浓度标物 205530 的标准值为 $1.85 \pm 0.13\text{mg/L}$ ），每个过程分别重复检测 6 次，检测数据、为相对误差、绝对误差、标准值数据详见表 5-3。

表 5-3 标准样品测定值分析计算表 单位: mg/L

测定 时间	205529（高）			205530（低）		
	205529 真值 $3.09 \pm 0.20\text{mg/L}$			205530 真值 $1.85 \pm 0.13\text{mg/L}$		
	检测值	绝对误差	相对误差%	检测值	绝对误差	相对误差%
9 月 09 日	3.090	0.000	-0.2	1.853	0.003	1.2
	3.111	0.021	0.4	1.865	0.015	1.9
	3.082	-0.008	-0.5	1.790	-0.060	-2.2
	3.079	-0.011	-0.6	1.841	-0.009	0.5
	3.093	0.003	-0.1	1.836	-0.014	0.3
	3.105	0.015	0.3	1.864	0.014	1.8
9 月 10 日	3.111	0.021	0.4	1.869	0.019	2.1
	3.091	0.001	-0.2	1.798	-0.052	-1.8
	3.076	-0.014	-0.7	1.812	-0.038	-1.0
	3.085	-0.005	-0.4	1.836	-0.014	0.3
	3.095	0.005	-0.1	1.871	0.021	2.2
	3.126	0.036	0.9	1.804	-0.046	-1.5
9 月 11 日	3.105	0.015	0.3	1.866	0.016	1.9
	3.087	-0.003	-0.3	1.770	-0.080	-3.3
	3.098	0.008	0.0	1.812	-0.038	-1.0

	3.129	0.039	1.0	1.848	-0.002	0.9
	3.114	0.024	0.5	1.832	-0.018	0.1
	3.088	-0.002	-0.3	1.819	-0.031	-0.7
9 月 12 日	3.111	0.021	0.4	1.875	0.025	2.4
	3.142	0.052	1.4	1.750	-0.100	-4.4
	3.087	-0.003	-0.3	1.779	-0.071	-2.8
	3.099	0.009	0.1	1.816	-0.034	-0.8
	3.073	-0.017	-0.8	1.884	0.034	2.9
	3.057	-0.033	-1.3	1.853	0.003	1.2

由表 5-3 数据可知，高、低标样检测值误差均在±3%以内，符合 SL 219-2013《水环境监测规范》对分析精密度和准确度允许误差≤10%(微量)的要求。

5.3 质控图

据表 5-3 数据可绘制高浓度质控图（图 5-1）和低浓度质控图（图 5-2）

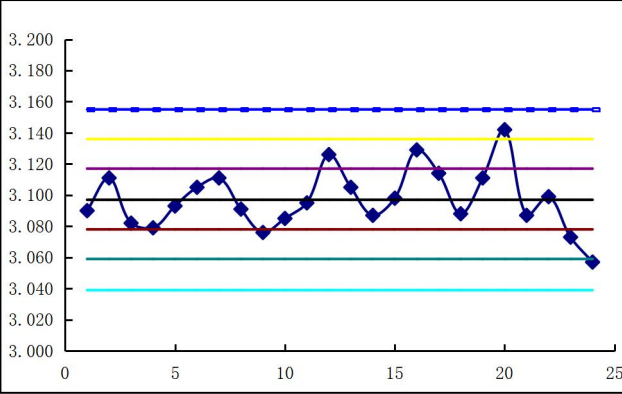


图 5-1 高浓度样品质控图

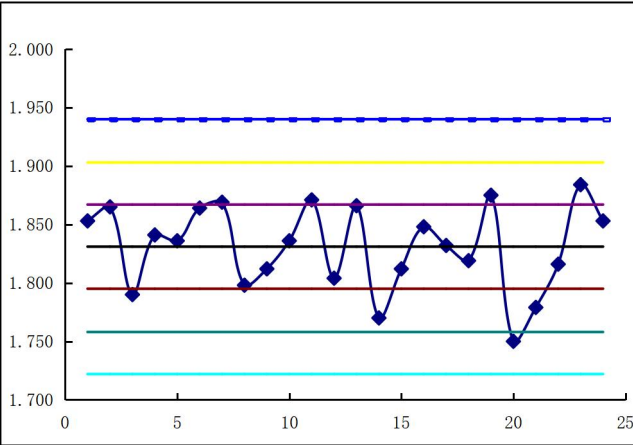


图 5-2 低浓度点质控图

根据高、低浓度质控图分析 100%的点数落入控制限内，表示点的分布合理；没有连续 7 点偏在中心线同侧，表明测得结果没有异常；没有连续 7 点递升递降现象发生，表示没有失控趋势；没有相邻三点中的两点屡屡接近控制线，表示测试质量正常。

6 结论与建议

（1）结论：在本实验室，使用该方法测定硫化物的标准曲线、质控样的偏差均优于相关要求，检测数据可信度高。

（2）建议：首先，硫化物分析要在最短的时间内完成，须保证试剂配制，样品采集，分析整个过程要在 24h 内完成，以防止样品中 H₂S 挥发和显色剂在空气中被氧化而影响测量结果；其次，要控制样品和试剂的保存温度及仪器室的温度，确保样品不会挥发、试剂不被氧化，分析时的反应温度适宜；最后，要定期维护仪器，涂抹润滑油，用 0.1M 的 NaOH 清洗管路，更换老化的管路，以保证数据的准确性。

参考文献

[1] 中华人民共和国水利行业标准. 水环境监测规范 [M]. SL219-2013
[2] 中华人民共和国水利行业标准. 水质 总氮、挥发酚、硫化物、阴离子表面活性剂和六价格的测定 连续流动分析-分光光度法 [M]. SL 788-2019
[3] The San++ Continuous Flow Analyzer, use manual.