

气相分子吸收光谱法测定水中硫化物

贾晓波

(山西省太原生态环境监测中心,山西 太原 030002)

摘要: 硫化物作为水质监测的重要项目,由于其对水体生物和人体的危害而备受关注。旨在利用气相分子吸收光谱法对水中硫化物进行测定,并对检出限、精密度、准确度等进行研究。结果表明,该方法的检出限为 0.004 mg/L,相对标准偏差为 1.1% ~ 1.6%,加标回收率为 87.5% ~ 101%。满足质控要求。

关键词: 硫化物;水质监测;气相分子吸收光谱法

中图分类号: O657.7⁺1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-7050(2021)01-0057-02

引言

水中的硫化物一般是指水溶性无机硫化物和酸性金属硫化物,包括溶解性的 H_2S 、 HS^- 、 S^{2-} ,存在于悬浮物中的可溶性硫化物、酸性金属硫化物,以及未电离的有机、无机类硫化物。硫化物通常存在于地下水及生活污水中,其中一部分是由细菌在厌氧条件下将硫酸盐还原或将含硫有机物分解而产生^[1-2]。由于硫化物对水中生物及人体有极大的危害,因此,硫化物成为水质监测的一项重要指标。水中硫化物可以释放出硫化氢气体,硫化氢气体无色、易溶于水,具有臭鸡蛋气味,其腐蚀性、可燃性、致死性极强。低浓度硫化氢气体可以引起身体不适,高浓度硫化氢会损害大脑神经,导致人体神志不清甚至窒息死亡。硫化氢还可与污水中的重金属离子结合形成各种络合物和沉淀,抑制重金属离子的生物有效性,从而加重水体污染^[3]。目前,我国常用的硫化物测定方法有亚甲基蓝分光光度法、碘量法、离子选择电极法,但这些方法步骤繁琐、操作复杂、耗时较长^[4]。因此,本文采用新型便携式气相分子吸收光谱仪对水中硫化物进行测定,并对检出限、精密度、准确度等进行研究。

1 实验部分

1.1 仪器及试剂

AJ-3760 便携式气相分子吸收光谱仪,带自动进样器和自动稀释功能。

收稿日期: 2021-03-11

作者简介: 贾晓波,女,1992 年出生,毕业于西北大学,硕士学位,助理工程师,从事环境监测工作。

盐酸溶液: $c(HCl) = 3 \text{ mol/L}$ 。

乙酸锌-乙酸钠溶液: 称取 50.0 g 乙酸锌($ZnAc_2 \cdot 2H_2O$) 和 12.5 g 乙酸钠($NaAc \cdot 3H_2O$),溶解于 1 000 mL 水中,摇匀。

硫化物标准溶液,100 mg/L,生态环境部标样研究所。

硫化物标准使用液: 以新配制的氢氧化钠溶液(40 g/L) 调节去离子除氧水至 $pH = 10 \sim 12$ 后,每 500 mL 加 1 mL ~ 2 mL 乙酸锌-乙酸钠溶液,混匀。用上述溶液配制溶液稀释硫化物标准溶液至 4.00 mg/L。

1.2 仪器工作条件

光源: 氙灯光源; 工作条件: 工作波长 202.6 nm; 测定方式: 峰高; 载气: 空气; 氙灯电流: 50.00 mA。

1.3 实验方法

按照仪器操作规程正确连接气相分子吸收光谱仪的管路和线路,将仪器的尾气输出接口连接填充乙酸铅棉花的导管,以对尾气中含有的剧毒 H_2S 气体进行吸收处理。启动仪器,通过自检后,选择“测试项目设置”为“硫化物”,设置样品检测参数;清洗管路 2 次 ~ 3 次,待吸光度基线稳定后,设置“曲线及样品”。用自动稀释器配置曲线,选择指定倍数稀释;然后输入样品名称及位置编号,启动测试。

2 结果及讨论

2.1 校准曲线

配制 4.00 mg/L 硫化物标准使用液,利用仪器自动稀释为浓度分别为 0.0、0.2、0.4、1.0、2.0、5.0 mg/L 的标准曲线系列,经测试,曲线回归方程为 $Y = 0.079480X - 0.000325$, $R = 0.9999$,满足方法 $R \geq 0.999$ 的要求。

2.2 方法检出限及测定下限

由于纯水中检不出硫化物,因此在去离子水中加入质量浓度为 0.02 mg/L 的硫化物标准溶液作样品空白,重复测定 9 次,根据 9 次测定结果计算其标准偏差 S ,按照《环境监测 分析方法标准值修订技术导则》(HJ 168 - 2010) 计算方法检出限,检出限 $MDL = S \times 2.896$ 。以 4 倍方法检出限确定为本方法目标物的测定下限。测定结果见表 1。

表 1 方法检出限、测定下限测试数据表

测定结果/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	平均值/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	标准偏差/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	检出限/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	测定下限/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$
1	0.017 9			
2	0.019 2			
3	0.017 9			
4	0.017 9			
5	0.019 2	0.001 2	0.004	0.016
6	0.017 9			
7	0.016 7			
8	0.015 4			
9	0.016 7			

2.3 方法精密度

对质量浓度分别为 0.4、2.0、3.6 mg/L 的硫化物标准使用溶液进行测定,每种浓度平行测定 6 次,分别计算不同浓度样品的平均值、标准偏差、相对标准偏差等各项参数。测定结果见表 2。3 种浓度的相对标准偏差分别为 1.6%、1.4%、1.1%,满足质控要求。

表 2 方法精密度测试数据表

硫化物标准物质	1# (0.4 mg/L)	2# (2.0 mg/L)	3# (3.6 mg/L)
1	0.390 1	1.975 4	3.560 1
2	0.399 6	2.010 9	3.598 9
测定结果/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	3	2.006 5	3.626 7
4	0.403 9	1.987 6	3.567 8
5	0.399 6	1.936 6	3.653 3
6	0.405 0	1.965 4	3.563 4
平均值/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	0.401 2	1.980 4	3.595 0
标准偏差/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	0.006 5	0.027 7	0.038 4
相对标准偏差/%	1.6	1.4	1.1

2.4 方法准确度

2.4.1 标准样品的测定

对硫化物环境标准样品 205538 [标准值 3.22(±0.27) mg/L]、205540 [标准值 1.72(±0.13) mg/L] 进行 6 次平行测定,测定结果见表 3。结果显示,205538、205540 平均值分别为 3.307 2 mg/L、1.680 0 mg/L,在标准值要求范围内,相对误差分别为 2.7%、-2.3%,满足质控要求。

表 3 有证标准物质测试数据表

硫化物标准样品	205538	205540
1	3.281 7	1.670 2
2	3.303 8	1.673 6
测定结果/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	3	1.681 3
4	3.381 7	1.688 0
5	3.241 4	1.682 4
6	3.418 1	1.684 7
平均值/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	3.307 2	1.680 0
相对误差/%	2.7	-2.3

2.4.2 实际样品加标

利用该方法对地表水样品、生活污水样品、钢铁废水样品、焦化废水样品及实际样品加标样进行测定,平行测定 6 次,测定结果见表 4。由表 4 可见,地表水、生活污水、钢铁废水、焦化废水的加标回收率分别为 94.9%、101%、87.5%、96.3%,均满足质控要求。

表 4 实际样品及加标样测定

硫化物水样	地表水	加标	生活污水	加标	钢铁废水	加标	焦化废水	加标
1	0.022 1	0.037 7	1.820 2	2.762 9	0.409 3	0.583 4	0.972 5	1.833 4
2	0.026 0	0.040 3	1.958 0	2.926 1	0.432 7	0.580 8	0.898 1	1.829 6
测定结果/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	3	0.016 9	0.040 3	1.807 0	2.773 9	0.479 4	0.652 2	0.889 1
4	0.016 9	0.040 3	1.992 2	2.985 6	0.396 3	0.609 3	0.880 1	1.841 1
5	0.022 1	0.040 3	1.759 5	2.924 9	0.454 8	0.608 0	0.858 3	1.978 4
6	0.027 3	0.041 6	1.794 8	2.818 0	0.401 5	0.589 9	0.864 7	1.830 8
平均值/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	0.020 8	0.040 1	1.855 3	2.865 2	0.429 0	0.603 9	0.893 8	1.857 2
加标量(m)/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	0.02		1.0		0.2		1.0	
加标回收率/%	94.9		101		87.5		96.3	

3 结语

本文采用新型便携式气相分子吸收光谱仪对水中硫化物进行测定,操作简单、分析速度快,相比于传统的手工分析方法而言,大大简化了分析步骤。通过对检出限、精密度、准确度等的研究表明,该方法满足地表水、生活污水、钢铁废水、焦化废水的测定要求,可以应用于此类实际样品的测定。

参考文献:

- [1] 朱金秀. 关于水中硫化物测定几个影响因素的探讨 [J]. 环境与可持续发展, 2015, 40(4): 103-105.
- [2] 代岚. 硫化物测定的主要影响因素 [J]. 辽宁化工, 2009, 38(11): 838-839.

(下转第 66 页)

6 结论

通过上述技术经济比较,干法脱硫优于湿法、半干法脱硫,干法脱硫中 SDS 建设投资、运行费用均高于钙基脱硫且需要研磨系统,而全干法移动床活性钙基脱硫工艺既可适应低浓度二氧化硫的脱除,又能适应高浓度二氧化硫的脱除,不受气源气量变化影响,在 10% ~ 110% 范围内均具有良好的脱硫效率,不受温度变化影响,气源温度从常温到 200 ℃ 均能反应,且都能达到预期的脱硫效率,但是全干法移

动床活性钙基脱硫工艺所需脱硫剂为厂家专供,价格高且废弃脱硫剂需厂家统一回收处理,含硫高时脱硫剂耗量大且运行周期短,运行费用高;而钙基高效循环干法除尘脱硫技术中脱硫剂是普通的熟石灰,价格低廉,但是运转设备较多且滚筒式转子、脱硫剂定量给料系统均采用进口设备可靠性高、技术含量高,维修量小,运行费用低。

综合对比可采取钙基高效循环干法除尘脱硫技术对干熄焦预存段放散气进行达标处理。

Comparison of control technology for flue gas standard in dry-quenching storage section

LI Xiaohong

(Shanxi Coking Co. , Ltd. , Hongtong Shanxi 041606 , China)

Abstract: According to the requirements of Opinions on Promoting the Implementation of Ultra-low Emission in Iron and Steel Industry , Implementation Plan of Deep Emission Reduction in Iron and Steel and Coking Industry in Linfen City of 2019 and other related documents , flue gas emission $\rho(\text{sulfur dioxide}) \leq 30 \text{ mg/m}^3$, $\rho(\text{particulate matter})$ of ground dust removal station of dry quenching coke production plant $\leq 10 \text{ mg/m}^3$, active calcium-based desulfurization whole dry fluidized bed , semi-dry desulfurization of CFB circulating fluidized bed , SDS dry desulfurization , wet sodium-alkali desulfurization , calcium-based high efficiency circulating dry desulfurization , discharge up to standard.

Key words: sulfur dioxide; wet desulfurization; semi-dry desulfurization; dry desulfurization

(上接第 58 页)

唐杰,黄德乾,徐博磊,罗鉴,等. 环境水样中硫化物的分析方法研究进展 [J]. 环境监测管理与技术,2011,23(4):12-17.

李玉璞. 水中硫化物分析方法的研究进展 [J]. 科技创新,2020(7):4-6.

Determination of sulfide in water by gaseous phase molecular absorption spectroscopy

JIA Xiaobo

(Taiyuan Ecological Environment Monitoring Center of Shanxi Province , Taiyuan Shanxi 03002 , China)

Abstract: Sulfide is concerned extremely because of its toxic reaction for biology in water and human , which is an important project of water quality monitoring. In this paper , the determination of sulfide in water is by gaseous phase molecular absorption spectroscopy. At the same time , the detection limit , precision and accuracy of this method is researched deeply in this paper. The detection limit of this paper is 0.004 mg/L. The relative standard deviation is between 1.1% and 1.6% , and the standard recovery rate is between 87.5% and 101% , indicating that the precision and accuracy of this method meet the requirements of quality control.

Key words: sulfide; water quality monitoring; gaseous phase molecular absorption spectroscopy