便携式气相分子吸收光谱仪在水质硫化物应急监测中的应用

张 静[1],樊占春[2],弓永强[3],许秀艳[4],杨婉莹[5],范晓周[1],谢 明[1]
1. 山西省生态环境监测和应急保障中心(山西省生态环境科学研究院),山西 太原 030027
2. 山西省生态环境厅,山西 太原 030027
3. 忻州市生态环境局东部区域监测技术保障中心,山西 忻州 034000
4. 中国环境监测总站,国家环境保护环境监测质量控制重点实验室,北京 100012
5. 山西省物资产业集团有限责任公司,山西 太原 030000

摘 要:建立了快速准确的水质硫化物应急监测方法。对固定化条件、pH、保存时间等影响准确度的因素进行了研究;结合产业特点、类型识别、实验分析等手段,确定干扰物质及其剂量,提出适用于应急监测的前处理方法;研究了仪器内置曲线特性,并对地下水、地表水、工业废水等进行测定。结果表明:样品中添加乙酸锌-乙酸钠固定剂,调节 pH 至 10~12,可提高样品的稳定性和保存期限。SO_3^{2-} 和 $S_2O_3^{2-}$ 产生光谱正干扰,采用沉淀分离法进行前处理。便携式气相分子吸收光谱仪测定速度快、抗干扰能力强、可实现自动化批量进样,仪器内置曲线精密度和准确度好,不同类型水样测定的精密度为 1.6%~9.3%,加标回收率为 88.4%~95.8%,满足应急监测快速准确的要求,可为突发性环境事件水质硫化物的测定提供技术参考。

关键词:应急监测;硫化物;便携式气相分子吸收光谱仪;稳定性
中图分类号:X85 **文献标志码**:A **文章编号**:1002-6002(2024)06-0229-10
DOI:10.19316/j.issn.1002-6002.2024.06.24

Application of Portable Gas Phase Molecular Absorption Spectrometer in Emergency Monitoring of Sulphide in Water

ZHANG Jing[1],FAN Zhanchun[2],GONG Yongqiang[3],XU Xiuyan[4],YANG Wanying[5],FAN Xiaozhou[1],XIE Ming[1]
1. Shanxi Ecological Environment Monitoring and Emergency Support Center (Shanxi Academy of Ecological Environment Science),Taiyuan 030027,China
2. Department of Ecology and Environment of Shanxi Provincial,Taiyuan 030027,China
3. Xinzhou Ecological Environment Bureau Eastern Regional Monitoring Technology Support Center,Xinzhou 034000,China
4. State Environmental Protection Key Laboratory of Quality Control in Environmental Monitoring,China National Environmental Monitoring Centre,Beijing 100012,China
5. Shanxi Goods and Materials Industry Group,Taiyuan 030000,China

Abstract:A rapid and accurate emergency monitoring method for sulfide in water was established in this paper. The factors affecting the accuracy such as immobilized conditions, pH value and storage time were studied. Combined with industrial characteristics,type identification,experimental analysis to determine the interfering substances and doses,and put forward the pretreatment method suitable for emergency monitoring. The characteristics of calibration curve were studied,and the ground water,surface water and industrial wastewater were measured. The results showed that the stability and storage time of the sample could be improved by adding zinc acetate and sodium acetate fixative and adjusting pH to 10-12. SO_3^{2-} and $S_2O_3^{2-}$ produce positive spectral interference,copper ion and mercury ion produce negative chemical interference,and precipitation separation method is used for pretreatment. Portable gas phase molecular absorption spectrometer has high determination speed,strong anti-interference ability,and can realize automatic batch injection. The built-in curve of the instrument has good reproducibility and accuracy. The precision of different types of water samples is 1.6%-9.3%,and the standard recovery rate is 88.4%-95.8%,which meets the requirements of rapid and accurate emergency monitoring. It provides a technical reference for the determination of sulfide in water

收稿日期:2023-06-28;**修订日期**:2024-01-09
基金项目:国家重点研发计划专项(2018YFF01011705)
第一作者简介:张 静(1981-),女,山西五台人,硕士,高级工程师。
通讯作者:樊占春

中国知网 https://www.cnki.net

of sudden environmental events.

Keywords: emergency monitoring; sulphide; portable gas phase molecular absorption spectrometer; stability

水中硫化物主要来源于炼油、纺织、印染、焦化、煤气、纸浆、制革行业及多种化工原料生产过程中的废水排放。水中硫化物指水中溶解性无机硫化物和酸可溶性金属硫化物(包括溶解性的 H_2S、HS^-、S^{2-}),以及存在于悬浮物中的可溶性硫化物、酸可溶性金属硫化物[1]。溶解性硫化物进入生物体后,与氢离子反应生成 HS^-或 H_2S,硫化物的毒性主要来自 H_2S[2-3]。

近年来,含硫化物的废水超标排放频次高,对水质产生严重危害,水环境污染事件受到广泛关注。部分饮用水源地和水库上游的金属硫化物矿床开采企业[4]、冶炼厂、化纤厂、煤焦厂等超标排放废水,造成饮用水源地和水库水质恶化,对人民群众身体健康和生态环境产生严重影响[5-6]。以硫化物为主要诱因的黑臭水体,对城市环境构成严重威胁[7]。海洋养殖区的养殖生物排泄物、残留饵料中含硫氨基酸被微生物分解生成有毒的硫化物,消耗水中氧气导致水生生物死亡,造成近岸海域水生态生境“老化”,对养殖业造成严重危害[8]。

为了及时妥善处置突发性环境事件,必须要及时出具准确的监测数据[9]。《突发环境事件应急监测技术规范》(HJ 589—2021)[10]和《重特大突发水环境事件应急监测工作规程》(环办监测函〔2020〕543 号)中明确规定,凡具备现场测定条件的项目,优先考虑现场快速监测设备,优先选用现场快速测定方法。为了及时掌握污染水体中硫化物的含量和变化情况,科学处置突发环境事件,迫切需要建立现场水质硫化物含量测定的快速精准方法。

目前,国内水质硫化物的测定方法主要有亚甲基蓝分光光度法、碘量法[11]、离子色谱法[12]、气相分子吸收光谱法[13]、流动分析法[14]等。上述方法均为实验室分析方法,亚甲基蓝分光光度法、碘量法为手工操作方法,工作效率低,且水样的色度、浊度严重干扰显色效果,必须进行酸化吹气等复杂前处理,方可保证数据准确可靠。离子色谱法、连续流动分析法,虽为自动化监测方法,但由于仪器体积大、便携性差,不适用于应急监测工作。

气相分子吸收光谱法是中国自主研发的快速、准确、便捷、低成本的分析手段。该研究系统分析了气相分子吸收光谱仪在突发性环境应急事件中的应用。气相分子吸收光谱仪具备气液分离功能,可以避免样品中浊度、色度、悬浮物在硫化物测定过程中产生干扰,从而满足应急监测快速、准确的需求,可作为硫化物气相分子吸收光谱应急监测方法。对应急监测工作中硫化物标准品及实际样品的保存条件进行了优化;研究了不同行业干扰物的类型,并提出便于现场操作的干扰消除方法;开展了气相分子吸收光谱仪半定量及精准定量分析应用研究。对 6 种不同类型的实际水样(地表水、地下水、生活污水、药厂废水、焦化废水、钢铁废水)进行测定,获得了良好的精密度和准确度,为应急监测中水质硫化物的测定提供技术参考。

1 实验部分

1.1 实验原理

在分析条件下,将一定体积的试样和试剂在化学反应器中混合,硫化物在强酸(3 mol/L 盐酸)的作用下转变为 H_2S,用载气将 H_2S 载入气相分子吸收光谱仪的吸光管中,硫化物浓度与检测吸光度值成正比。

1.2 实验仪器与试剂

仪器为便携式气相分子吸收光谱仪(型号为 AJ-3700,上海安杰环保科技股份有限公司)。体积比为 1∶3 的盐酸与水混合作为载流液;50.0 g 乙酸锌和 12.5 g 乙酸钠溶于少量水中,稀释至 1 L 作为固定剂;碳酸锌絮凝剂由 3% 硝酸锌溶液和 1.5% 碳酸钠溶液等体积混合而成,使用前摇匀;硫化物标准溶液浓度为 100 mg/L(生态环境部标准样品研究所,以下简称标样所);硫化物标准样品为北方伟业 20220615[(0.42 ± 0.09) mg/L],标样所 205545[(3.38 ± 0.25) mg/L]、2005140[(25.3 ± 1.0) mg/L]、205540[(1.72 ± 0.13) mg/L],坛墨 B22050104[(1.59 ± 0.16) mg/L],海岸鸿蒙 A7J3484G[(11.1±0.6) mg/L];还有 0.4 g/mL 的氢氧化钠溶液(40.0 g 氢氧化钠溶于少量水中,稀释至 100 mL)。

1.3 仪器工作条件

仪器工作条件:氘灯光源,检测波长为

中国知网 https://www.cnki.net

202.6 nm,测定峰高,载气(空气)流量为 0.1~0.5 L/min。

1.4　实验步骤

启动便携式气相分子吸收光谱仪进入自检,完毕后预热 30 min,调整仪器零点。将试剂管插入载流液,设定样品泵和试剂泵参数,选择硫化物模块。将样品依次置于自动进样装置中,在软件上设置对应的位置号,仪器自动进样并依次对样品进行测定。

2　结果与讨论

2.1　标准品的配制与保存

标准溶液和校准曲线的稳定性是分析测定工作的基础,校准曲线的优劣决定了数据测定是否准确。通常,校准曲线的主要特征指标是相对稳定的。应用《水质 硫化物的测定 亚甲基蓝分光光度法》(HJ 1226—2021)测定硫化物时,仅采用氢氧化钠调节硫化物标准使用液呈碱性,并要求临用现配。该要求在实验室常规分析工作中不难实现,但是在突发性环境事件现场,临用现配标准溶液耗时耗力,难以满足应急监测快速出具结果的要求。因此,增加标准溶液的稳定性,延长保存期限,可以减少现场操作步骤,从而实现样品的快速分析测定,这也是应急监测需解决的技术关键。

改善硫化物标准溶液的稳定性,是提高硫化物应急监测能力的首要条件。该研究参照《水质 硫化物的测定 亚甲基蓝分光光度法》(GB/T 16489—1996)硫化物水样的保存技术要求,配制硫化物标准溶液时,采用乙酸锌-乙酸钠缓冲溶液体系作为固定剂。该缓冲溶液体系中的乙酸锌与水样中的硫离子结合可形成硫化锌胶体,乙酸钠水解可使溶液保持稳定的碱性环境。所以与单一的乙酸锌固定剂相比,该缓冲溶液体系可以提高标准溶液稳定性。同时,由于实际样品测定时需加入固定剂以延长保存期限,所以在配制标准溶液时就加入固定剂的话,可以保证标准溶液体系与实际样品体系相一致,进一步减小测定误差。

该研究配制 4 mg/L 硫化物标准溶液,按体积比加入 4‰ 乙酸锌-乙酸钠固定剂,使用该标准溶液,在第 1、2、5、7、15、20、60 天,使用仪器自动稀释功能连续测定并制作校准曲线,见图 1。

由图 1 可知,校准曲线具有良好的重现性,曲线斜率稳定保持在 0.070~0.082,相关系数均达到 0.999 以上,各浓度点相对标准偏差为 4.3%~15%。表明该方法具有良好的精密度,也进一步说明硫化物标准溶液在加入乙酸锌-乙酸钠固定剂的条件下至少可稳定保存 60 d。

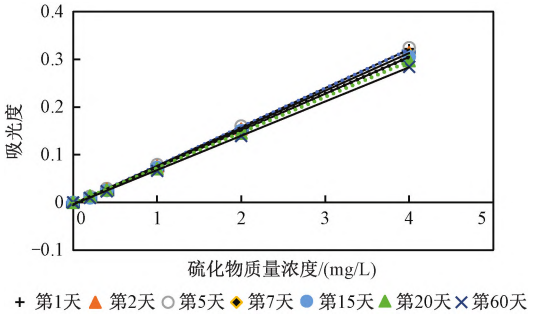


图 1　硫化物曲线稳定性示意

Fig. 1　Stability diagram of sulfide curve

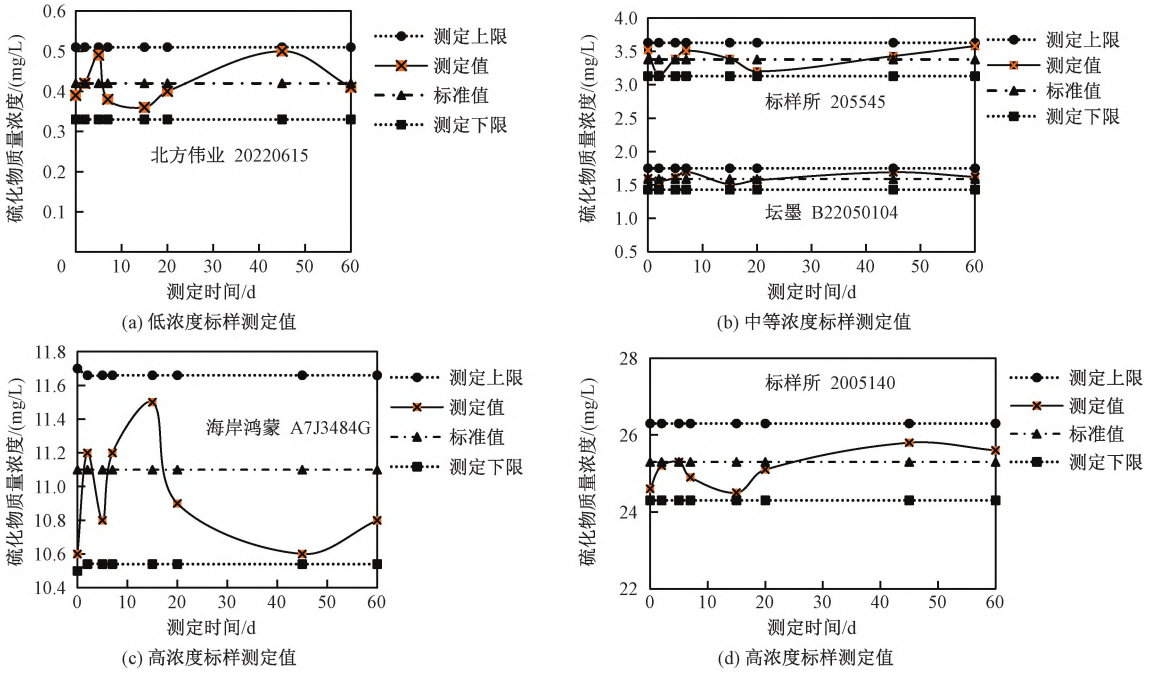
标准样品的测定是分析测定过程中控制准确度的有效手段,通常移取 10 mL 标准储备液于 250 mL 容量瓶中,采用气相分子吸收光谱法测定时,单个样品测定所需体积仅为 30 mL。为增加标准样品的利用率和使用期限,实现方便快捷、经济环保的目的,在稀释过程中添加乙酸锌-乙酸钠固定剂并用氢氧化钠溶液调至碱性。突发环境事件初期,污染物浓度通常较高,随着一系列处置措施发挥作用,污染物浓度逐步下降直至达标。结合应急监测各阶段的污染物浓度特点,选取不同厂家、不同浓度的标准样品开展研究。图 2 给出了低浓度标样(北方伟业 20220615),中等浓度标样(标样所 205545、坛墨 B22050104),高浓度标样(标样所 2005140、海岸鸿蒙 A7J3484G)的稳定性实验结果。

由图 2 可知,低浓度标样(北方伟业 20220615)在 60 d 内的实际测定值为 0.36~0.50 mg/L,相对标准偏差为 11.9%;中等浓度标样(标样所 205545 和坛墨 B22050104)在 60 d 内的实际测定值为 3.15~3.58、1.51 ~1.70 mg/L,相对标准偏差为 4.5%、4.0%;高浓度标样(海岸鸿蒙 A7J3484G 和标样所 2005140)在 60 d 内的实际测定值为 10.6~11.5、24.5 ~25.8 mg/L,相对标准偏差为 2.9%、1.8%。不同厂家、不同浓度的标准样品测定值均在允许范围内,满足实际应急监测工作中不同阶段、不同浓度范围样品测定时的质量控制要求。

在配制标准溶液和有证标准物质过程中加入乙酸锌-乙酸钠固定剂,使硫化物转化成硫化锌悬浊液,提高了固定化效果,解决了现行标准中试剂

中国知网　https://www.cnki.net

临用现配带来的一系列问题(如标准品消耗大、人工重复劳动强度高、高浓度标准品废弃造成环境污染等),监测数据准确可靠,有利于应急监测工作的开展。



(a) 低浓度标样测定值 (b) 中等浓度标样测定值

(c) 高浓度标样测定值 (d) 高浓度标样测定值

图 2 标准样品测定值

Fig. 2 Measurement value of standard sample

2.2 试剂保存

利用气相分子吸收光谱法测定硫化物的主要试剂为 1∶3 盐酸载流液,其可将待测物中的硫化物转化成 H_2S 气体。研究试剂的保存时间,既可以减少试剂消耗、减轻环境污染,又可以减少重复劳动,提高工作效率。该研究在 0~4 ℃和室温条件下,使用硫化物标准样品 205545 研究载流液的稳定性,实验结果见图 3。

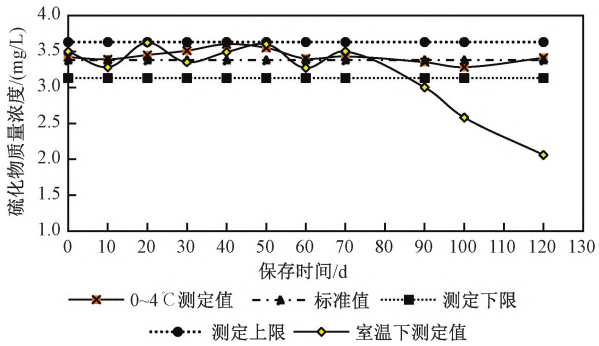


图 3 试剂稳定性示意

Fig. 3 Schematic diagram of reagent stability

由图 3 可知,0~4 ℃的保存条件可以减少盐酸溶液的挥发,可使载流液在 4 个月甚至更长的时间范围内保持稳定。以配制 400 mL 载流液为例,每个样品仅需消耗 3 mL 左右载流液,可分析 130 个样品,且盐酸溶液配制方法简单。基于安全和实际工作考虑,一般不配制太多试剂,故该研究不做时间延续的进一步实验。室温下保存的盐酸载流液在温度及环境影响下,可稳定保存 3 个月,也可满足日常应急监测工作的需求。

2.3 水样的保存

在应急监测工作中,样品稳定性是值得关注的重要环节。在样品的保存过程中,水中的硫化物有可能发生转化,使测定结果偏离实际。只有采用合理的保存方法,并在有效的保存时间内及时进行分析,才能获得可靠的分析结果,并为后续留样复测、污染损害评估提供技术依据和数据支撑。表 1 给出了不同技术规范和标准中硫化物的保存条件。

中国知网 https://www.cnki.net

表 1　不同技术规范和标准中硫化物保存条件

Table 1　Sulfide preservation conditions in different technical specifications

序号	标准名称及标准号	保存容器	采样量/mL	保存期及用量	保存期/d
1	《地下水质量标准》(GB/T 14848—2017)	棕色 G	500	100 mL 水样加入 4 滴乙酸锌溶液(200 g/L)和 NaOH 溶液(40 g/L),避光	7
2	《污水监测技术规范》(HJ 91.1—2019)	G 或 P	250	水样充满容器,1 L 水样加 NaOH 至 pH 约为 9,加入 5% 抗坏血酸 5 mL,饱和 EDTA 3 mL,滴加饱和 $Zn(Ac)_2$ 至胶体产生,常温避光	1
3	《地下水环境监测技术规范》(HJ 164—2020)	G 或 P	250	1 L 水样加 5 mL NaOH 溶液 (1 moL/L)和 4 g 抗坏血酸,使样品的 pH ≥ 11,避光保存	1
4	《水质 样品的保存和管理技术规定》(HJ 493—2009)	P 或 G	250	水样充满容器,1 L 水样加 NaOH 至 pH 约为 9,加入 5% 抗坏血酸 5 mL,饱和 EDTA 3 mL,滴加饱和 $Zn(Ac)_2$,至胶体产生,常温避光	1
5	《水质 硫化物的测定 亚甲基蓝分光光度法》(HJ 1226—2021)	棕色 G	200	先加乙酸锌溶液,再加水样近满瓶,然后依次加入 NaOH 和抗氧化剂溶液,加塞后不留液上空间。通常 1 L 水样中加入 2 mL 乙酸锌溶液,1 mL NaOH 溶液,直至沉淀完全	4
6	《水质 硫化物的测定 气相分子吸收光谱法》(HJ/T 200—2005)	棕色 G	—	采样前先向采样瓶中加入乙酸锌-乙酸钠溶液(每升水加入 3~5 mL),注入水样后,用 NaOH 调至弱碱性。采集的水样在 4 ℃ 冰箱保存	1

注:G 代表硬质玻璃容器,P 代表聚乙烯等材质塑料容器;"—"表示无相关项。

由表 1 可知,虽然标准规范中的保存时间差异很大,添加的固定剂也有所差别,但水样都是调至碱性。这是因为硫化物具有较强的还原性,水样呈 2 步水解,反应方程式见式 (1) 和 式 (2)。中性或酸性条件下,S^{2-} 易形成 H_2S,从水样中逸散[15],从而造成测定损失。调节 pH 可抑制 H_2S 从水样中逸散。

$$S^{2-} + H_2O = HS^- + OH^- \quad (1)$$

$$HS^- + H_2O = H_2S + OH^- \quad (2)$$

该研究考察了水样在不同 pH 条件下的保存效果。在浓度为 0.36、2.00、3.60 mg/L 的标准溶液中,按体积比加入 4‰ 的乙酸锌-乙酸钠固定剂,调节不同 pH 进行测定,结果见图 4。

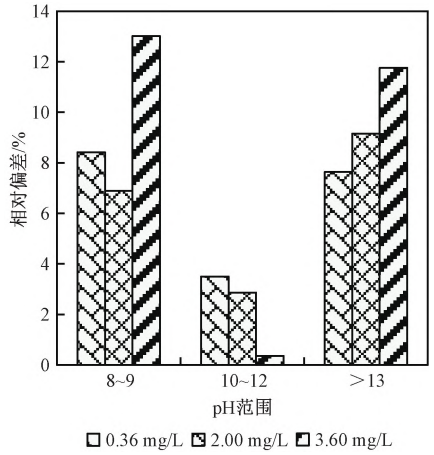


图 4　pH 对测定的影响

Fig. 4　Effect of pH on determination

由图 4 可知,当 pH 调至 10~12 时,保存效果最好,0.36、2.00、3.60 mg/L 标准溶液的相对偏差分别为 3.2%、2.9%、0.4%。当 pH 为 8~9 时,由于水样碱度不足,硫化物固定不完全,损失了一部分 S^{2-},导致相对偏差增加;而当 pH>13 时,过量的 OH^- 导致反应的酸性条件不足,硫化物不能完全反应生成 H_2S,导致结果明显偏低。

该研究选取生活污水、焦化废水、地下水、地表水等典型实际水样进行测定,按体积比加入 4‰ 乙酸锌-乙酸钠固定剂后调节水样 pH 至 10~12,连续监测 6 d,开展水样稳定性研究,结果见图 5。

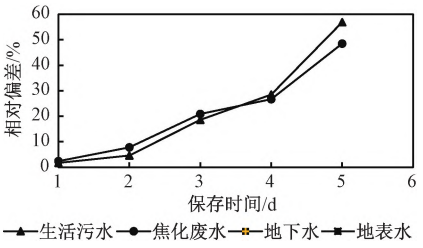


图 5　保存时间对测定的影响

Fig. 5　Effect of storage time

《水质 硫化物的测定 亚甲基蓝分光光度法》(HJ 1226—2021)中样品加标回收率为 60% ~120%,设定硫化物含量降低 40%时为保存效果不佳;新修订的《水质 硫化物的测定 气相分子吸收光谱法》(征求意见稿)中样品加标回收率为 75%~120%。综合考虑 2 个标准,并结合实际工作情况,笔者确定硫化物含量测定偏差超过 30% 即为保存效果不佳。

由图 5 可知,地下水、地表水、生活污水、焦化废水测定结果的相对偏差均随保存时间的延长而

中国知网　https://www.cnki.net

逐步增大。地下水、地表水存放 1~5 d 内,相对偏差基本保持稳定(小于 30%),保存至第 6 天时,相对偏差分别达到 38.2% 和 40.1%,对测定结果产生较大影响。基质复杂、存在各种生化干扰的水体(如生活污水、焦化废水等)存放 1~4 d 时,相对偏差基本保持稳定(小于 30%),存放至第 5 天时,相对偏差达到 56.9% 和 48.5%,对测定结果产生较大影响。

因此,较为清洁的水样(如地表水和地下水)可以保存 5 d;生活污水和工业废水可以保存 4 d。

2.4 干扰及消除

突发性环境事件中,水样成分复杂,存在各类干扰,直接影响测定结果的准确度。炼焦、钢铁、染料、印染、制革、造纸、纺织、制药等行业废水中存在的主要干扰物是亚硫酸盐、硫代硫酸盐等。

2.4.1 SO_3^{2-} 和 $S_2O_3^{2-}$ 干扰

测定水中硫化物时,SO_3^{2-} 和 $S_2O_3^{2-}$ 在样品酸化过程中生成 SO_2,SO_2 对紫外光区内 190~230 nm 特征波长具有选择性吸收特性[16],从而产生正干扰。

取 7 份 0.30 mg/L 硫化物标准溶液,按梯度加入 SO_3^{2-},使其浓度为 0.5、1.0、2.5、5.0、10、20、25 mg/L。图 6 给出了浓度为 0.30 mg/L 的硫化物标准溶液的测定结果随 SO_3^{2-} 浓度变化的曲线。

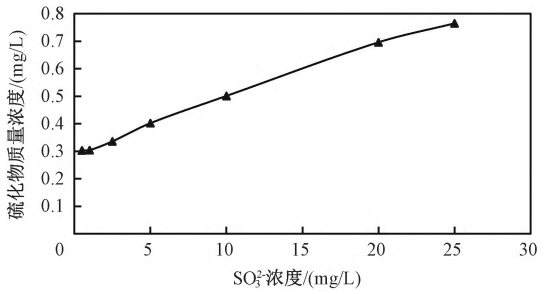


图 6 SO_3^{2-} 对测定的影响

Fig. 6 Effect of SO_3^{2-} on determination

目前,标样所、坛墨等主流标准物质厂商生产的硫化物标准样品不确定度通常为 5%~10%,故认为测定值相对偏差超过 10% 时存在干扰。由图 6 可知,当 SO_3^{2-} 浓度小于 2.5 mg/L 时,相对偏差在 10%以内,对测定无干扰。当 SO_3^{2-} 浓度大于 2.5 mg/L 时,随着 SO_3^{2-} 浓度的增大,干扰程度明显增大。SO_3^{2-} 浓度为 5.0、10、20、25 mg/L 时,相对偏差达到 34%、67%、132%、155%,硫化物测定结果明显偏高,对测定产生干扰,需加入 H_2O_2 去除干扰。

取 5 份 0.30 mg/L 硫化物标准溶液,按照梯度加入 $S_2O_3^{2-}$,使其浓度为 50、100、250、300、400 mg/L。图 7 给出了浓度为 0.30 mg/L 硫化物标准溶液的测定结果随 $S_2O_3^{2-}$ 浓度变化的曲线。

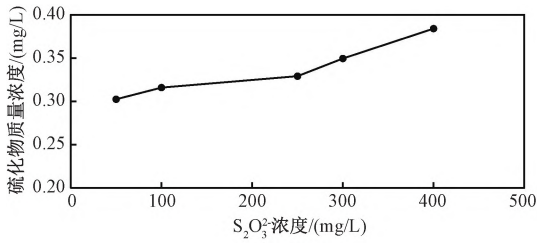


图 7 $S_2O_3^{2-}$ 对测定的影响

Fig. 7 Effect of $S_2O_3^{2-}$ on determination

由图 7 可见,$S_2O_3^{2-}$ 浓度小于 250 mg/L 时,相对偏差在 10% 以内,基本对测定无干扰。当 $S_2O_3^{2-}$ 浓度大于 250 mg/L 时,随着 $S_2O_3^{2-}$ 浓度增大,干扰程度明显增大,$S_2O_3^{2-}$ 浓度为 300、400 mg/L 时,相对偏差达到 16.5% 和 28%,硫化物测定结果偏高,对测定产生干扰,需加入 H_2O_2 去除干扰。

2.4.2 沉淀法消除干扰

水样存在 SO_3^{2-}、$S_2O_3^{2-}$ 干扰以及严重的色度、浊度干扰时,应进行适当前处理。受突发性环境应急监测场地、实验条件、人员数量、数据时效性等限制,前处理过程中需要方法快速、简便易行。沉淀分离法无需复杂的专用设备,操作简单,去除干扰效果好,满足应急监测工作要求。

配制 0.30 mg/L 硫化物标准溶液,向其中加入 5.0 mg/L SO_3^{2-} 和 300 mg/L $S_2O_3^{2-}$ 开展干扰消除实验。取标准溶液 50 mL 于比色管中,加入 2~10 mL 碳酸锌絮凝剂,加入几滴过氧化氢,充分摇匀静置 3 ~10 min 至分层,弃去上层水相,再用纯水定容至 50 mL,上机重复测定 7 次,结果见图 8。

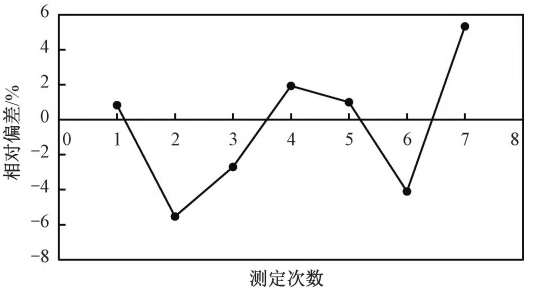


图 8 干扰消除实验

Fig. 8 Result of precipitation separation

中国知网 https://www.cnki.net

由图 8 可知,采用沉淀分离法进行前处理,7 次测定结果的相对偏差不超过 10%,精密度和准确度均满足应急监测工作需要。

2.5　校准方式

校准曲线是定量分析的基础,校准曲线通常至少设置 5 个点(不包含零点)。但是在应急监测工作中(尤其是监测初期),首要任务是快速出具数据,初步判定污染物浓度范围。针对应急监测的特点,该研究考察了不同校准方式对测定结果的影响。

2.5.1　单点校准法

突发性环境事件应急监测初期的首要任务是快速出具数据,研判污染状况及趋势。笔者研究了 10、4、2、1 mg/L 单点校准曲线,校准曲线的斜率保持在 0.07~0.09,具有稳定的线性斜率。表 2 给出了单点校准法测定不同厂家、不同浓度标准样品的结果。

由表 2 可知,单点校准法既可以满足应急监测快速监测的需求,又可以满足质量控制准确度的要求。

表 2　单点校准法测定硫化物标准物质实验结果

Table 2　Experimental results of sulphide reference materials by single-point calibration method

标样编号	测定值/(mg/L)				标准值浓度范围/(mg/L)
	10 mg/L 曲线	4 mg/L 曲线	2 mg/L 曲线	1 mg/L 曲线	
2005140	25.7	24.9	26.0	25.2	24.3~26.3
205545	3.28	3.52	3.49	3.34	3.13~3.63
B22050104	1.52	1.63	1.59	1.60	1.43 ~1.75

2.5.2　多点校准法

初步判定污染物浓度范围后,可采用多点校准曲线法进一步准确定量测定。配制 10、4、2 mg/L 硫化物标准溶液,使用仪器自动稀释法绘制校准曲线,校准曲线的参数见表 3。

由表 3 可知,气相分子吸收光谱仪具有较宽的线性区间,标准溶液浓度达到 10 mg/L 时,线性相关系数仍可达到 0.99 以上,可以进行较为准确的定量分析。2、4 mg/L 校准曲线的斜率相近,线性相关系数均达到 0.999 以上,满足精确定量要求。

表 3　硫化物多点校准曲线

Table 3　Sulfide multi-point calibration curve

曲线参数	10 mg/L 曲线	4 mg/L 曲线	2 mg/L 曲线
斜率	0.091 2	0.078 3	0.077 1
截距	-0.022 4	-0.004 9	-0.002 0
相关系数	0.996 9	0.999 7	0.999 4

2.5.3　多点校准曲线的稳定性

笔者研究了一年中不同时期仪器自动稀释功能的 4 mg/L 内置校准曲线,结果见表 4,多点拟合校准曲线见图 9。

表 4　硫化物校准曲线实验值与理论值

Table 4　Experimental and theoretical values of sulfide calibration curves

质量浓度/(mg/L)	吸光度								
	曲线 1	曲线 2	曲线 3	曲线 4	曲线 5	曲线 6	曲线 7	平均值	理论值*
0	0.001 6	0.001 4	0.001 1	0.001 5	0.001 4	0.001 4	0.001 4	0.001 4	-0.003 6
0.2	0.011 7	0.013 2	0.013 7	0.010 8	0.010 9	0.015 2	0.010 7	0.012 3	0.011 9
0.4	0.027 9	0.029 3	0.030 2	0.026 4	0.026 4	0.027 3	0.024 6	0.027 4	0.027 5
1.0	0.077 0	0.077 2	0.080 4	0.073 4	0.074 7	0.072 0	0.067 5	0.074 6	0.074 1
2.0	0.158 4	0.155 2	0.161 2	0.151 2	0.152 0	0.146 8	0.140 6	0.152 2	0.151 8
4.0	0.324 0	0.315 7	0.325 6	0.311 5	0.306 9	0.298 5	0.285 8	0.309 7	0.307 2
斜率	0.081 4	0.079 1	0.081 6	0.078 3	0.077 3	0.074 5	0.071 9	0.077 7	0.077 7
截距	-0.004 7	-0.002 9	-0.002 4	-0.004 9	-0.003 9	-0.002 3	-0.000 4	-0.002 2	-0.003 6
相关系数	0.999 7	0.999 8	0.999 9	0.999 7	0.999 8	0.999 8	0.999 7	0.999 8	1

注:“*”理论值是将含量带入多点拟合校准曲线得出的吸光度。

中国知网　https://www.cnki.net

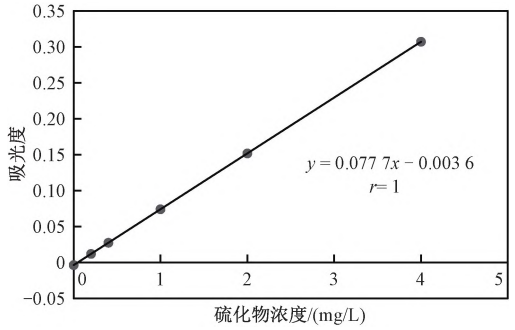


图 9 多点拟合校准曲线

Fig. 9 Multi-point fitting calibration curve

根据表 4 数据,按照式(3)可以计算出曲线的剩余标准偏差。

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n}(y_i - Y_i)^2}{n-2}} \quad (3)$$

式中:y_i 为 x_i 点测定得到的实际吸光度,Y_i 为 x_i 点带入校准曲线得到的理论值。4.0 mg/L 校准曲线剩余标准偏差为 0.002 2。对表 4 所列校准曲线中斜率最大的曲线 3 和斜率最小的曲线 7 按照式(4)进行 F 检验,F = 1.6,置信区间为 95% 时,查表得 $F_{(0.05,4,4)}$ = 6.39,$F<F_{(0.05,4,4)}$。结果表明,不同时期绘制的校准曲线保持稳定,表 4 中所列全部校准曲线无显著性差异,准确度和精密度良好。

$$F = \frac{S_{max}}{S_{min}} = \frac{0.002\ 4}{0.001\ 5} = 1.6 \quad (4)$$

2.5.4 校准曲线的验证

为验证仪器内置曲线在应急监测时的适用性及准确度,笔者使用硫化物标准样品 205540 对表 4 中 7 条校准曲线同时进行验证,实验结果见表 5。

表 5 硫化物标准物质测定值

Table 5 Determination value of sulfide standard substance

测定次数	标样吸光度	200540 标准样品的测定浓度/(mg/L)						
		曲线 1	曲线 2	曲线 3	曲线 4	曲线 5	曲线 6	曲线 7
1	0.129 5	1.62	1.65	1.59	1.69	1.70	1.74	1.78
2	0.133 7	1.68	1.70	1.64	1.74	1.75	1.80	1.84
3	0.127 9	1.60	1.63	1.57	1.67	1.68	1.72	1.76
4	0.134 2	1.68	1.71	1.65	1.75	1.76	1.81	1.84
5	0.130 1	1.63	1.66	1.60	1.70	1.71	1.75	1.79
6	0.134 5	1.69	1.71	1.65	1.75	1.76	1.81	1.85
平均值/(mg/L)	—	1.65	1.68	1.62	1.72	1.73	1.77	1.81
标准偏差/(mg/L)	—	0.035	0.036	0.035	0.036	0.037	0.038	0.039
相对标准偏差/%	—	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.2

注:200540 样品标准值浓度范围为 1.59~1.85 mg/L;“—”表示无相关值。

由表 5 可见,由 7 条不同的校准曲线验证硫化物标准样品 205540 时,测定值均在标准值范围内,且相对标准偏差为 2.1%~2.2%,精密度和准确度良好。直接使用仪器内置校准曲线,完全满足现场快速监测的要求,同时可以保证监测数据准确可靠。

综上所述,开展应急监测时,要求迅速判断污染物浓度,便携式气相分子吸收光谱仪比分光光度计更具优势。一是便携式气相分子吸收光谱仪具有自动配制校准曲线功能,用时不超过 10 min,而分光光度法需要人工配制校准曲线,耗时耗力;二是便携式气相分子吸收光谱仪测定浓度范围宽,当测定浓度达到 10 mg/L 时,曲线的相关系数仍可达到 0.99 以上,而分光光度计受测量吸光度范围限制,测定上限不超过 2.0 mg/L;三是便携式气相分子吸收光谱仪可以内置校准曲线,在应急监测工作现场省去了配制试剂、制作校准曲线等准备工作,可直接使用仪器内置校准曲线(单点或多点校准曲线)进行样品测定,极大地节省了时间及人力成本,满足快速准确出具监测数据的要求,可为突发性环境应急事件提供更加科学高效的技术支撑。

2.6 实际样品的测定

为了验证方法的实用性,使用便携式气相分子吸收光谱仪对地表水、地下水、生活污水和工业废水(焦化废水、钢铁废水、药厂废水)进行测定。各类水体均采集 6 个平行样品,分别测定,并进行加标回收实验,结果见表 6。

中国知网 https://www.cnki.net

表 6　实际样品测定结果

Table 6　Determination results of actual sample

水体类型	6 次测定平均浓度/(mg/L)	标准偏差/(mg/L)	相对标准偏差/%	回收率/%
地表水	0.018 6	0.001 6	8.6	92.8
地下水	0.208	0.003 3	1.6	89.8
生活污水	17.2	1.6	9.3	95.8
药厂废水	133	10	7.5	88.4
焦化废水	0.719	0.053	7.4	93.3
钢厂废水	0.082 8	0.007 4	8.9	93.4

由表 6 可知,便携式气相分子吸收光谱仪适合测定应急监测中多种类型的水样,单个样品分析时间仅用 2 min。对地表水、地下水、生活污水和工业废水进行测定时,相对标准偏差达到 1.6%~9.3%,加标回收率达到 88.4%~95.8%,精密度和准确度满足应急监测现场便携、快速、准确、高效的要求。

2.7　与经典方法的技术特性对比

从干扰因素、测定速度、操作过程、试剂毒害性、结果准确度等方面对分光光度法和气相分子吸收光谱法进行了系统分析和比对,结果见表 7。

表 7　2 种方法技术特性对比

Table 7　Comparison of technical characteristics between two methods

指标	亚甲基蓝分光光度法	气相分子吸收光谱法
干扰因素	存在悬浮物、$S_2O_3^{2-}$、SCN^-、NO_2^-、及 Cu^{2+}、Pb^{2+}、色度、浊度、有机物等干扰因素,须蒸馏、离心、酸化吹气等预处理	色度、浊度、悬浮物不会干扰测定,而且不需要过滤、脱色等预处理
测定速度	每个样品至少 15 min	每个样品小于 2 min
操作过程	全过程需要人工操作,手工配制曲线,添加试剂,容易引进较大的系统误差和随机误差	自动稀释配制曲线,自动进行样品分析,减少人为操作引进的系统误差和随机误差
试剂毒害性	需要配制多种化学试剂,对实验人员及环境均造成潜在伤害	不使用对人体有害的剧毒化学试剂,有效保护分析人员身体健康及环境
测定结果准确度	加标回收率为 60%~120%	加标回收率为 70%~120%
校准曲线	人工配制	自动配制,时长不超过 20 min
内置曲线	无	可以内置校准曲线,便于快速开展工作
成本投入	人力成本,试剂耗材成本较高	仪器自动化,实现无人值守,试剂消耗小

3　结论和展望

1)硫化物标准品和实际样品的存放条件是影响分析结果准确度和可靠性的关键因素,也是分析方法成本消耗和操作便捷性的重要指标。在硫化物标准品和实际水样中添加乙酸锌-乙酸钠固定剂,调节 pH 至 10~12,可提高硫化物保存的稳定性和保存时限。

2)气相分子吸收光谱法的干扰主要分为光谱干扰和物理干扰。光谱干扰:SO_3^{2-} 和 $S_2O_3^{2-}$ 在样品酸化过程中生成 SO_2,SO_2 对紫外光区内 190~230 nm 特征波长具有选择性吸收特性,从而产生正干扰。物理干扰:基于气相分子吸收光谱原理,具有严重浊度和色度的水样可对测定产生干扰。应急监测时,水样通常无需进行前处理,可直接上机测定,但是水样存在严重干扰时,可采用沉淀分离法进行前处理。

3)气相分子吸收光谱仪操作简便、测定速度快。在应急监测初期,可使用单点校准法判断污染物的大致浓度范围;在追踪污染物阶段,可使用多点校准法准确判断污染物含量。

4)使用便携式气相分子吸收光谱仪,人力投入少,节省试剂,污染小,准确高效,可实现应急监测中的快速批量准确分析,适合测定地下水、地表水、生活污水、焦化废水、钢铁废水、制药厂废水等多种类型水体中的硫化物,相对标准偏差达到 1.6%~9.3%,加标回收率达到 88.4%~95.8%。该方法更适合应急现场快速开展工作、快速出具准确可靠的数据等,更好地为科学处置突发性环境应急事件提供技术支撑。

中国知网　https://www.cnki.net

参考文献(References):

[1] 生态环境部.水质 硫化物的测定 亚甲基蓝分光光度法:HJ 1226—2021 [S].北京:中国环境科学出版社,1996.

[2] LESLIE M. Medicine-Nothing Rotten About Hydrogen Sulfide's Medical Promise [J]. Science,2008(320):1 155-1 157.

[3] 杨世平,阮德雄,陈兆明,等.不同盐度条件下硫化物对斑节对虾的毒性试验 [J].安徽农业科学,2014,42(15):4 673-4 675.
YANG Shiping, RUAN Dexiong, CHEN Zhaoming, et al. Toxicity of Sulfide on Different Salinity Conditions to Penaeus Monodon [J]. Journal of Anhui Agricultural Sciences,2014,42(15):4 673-4 675.

[4] 党志,卢桂宁,杨琛,等.金属硫化物矿区环境污染的源头控制与修复技术 [J].华南理工大学学报:自然科学版,2012,40(10):83-88.
DANG Zhi, LU Guining, YANG Chen, et al. Source Control and Remediation Technology of Environmental Pollution in Metal Sulfide Mining Area [J]. Journal of South China University of Technology (Natural Science Edition),2012,40(10):83-88.

[5] 张念东,莫玉平,杨立,等.一起硫化物污染生活饮用水事件的调查分析 [J].环境卫生学杂志,2013,3(3):223-225.
ZHANG Niandong, MO Yuping, YANG Li, et al. Investigation of Outbreaking Sulfide Pollution in Drinking Water [J]. Journal of Environmental Hygiene,2013,3(3):223-225.

[6] 魏建刚.长潭水库硫化物污染的成因分析及应对措施 [J].环境与发展,2018(10):33-34.
WEI Jiangang. Analysis of Sulfide Pollution in Changtan Resercoir and Cuntermeasures [J]. Environment and Development,2018(10):33-34.

[7] MONTGOMERY A D, MCINERNEY M J, SUBLETTE K L. Control of the Production of Hydrogen-Sulfide by Sulfate-Reducing Bacteria [J]. Biotechnol Bioeng,2010,35:533-539.

[8] 赵阳国,汤海松,周弋铃,等.海水养殖生境中硫化物污染及控制技术研究进展 [J].中国海洋大学学报,2020,50(3):37-43.
ZHAO Yangguo, TANG Haisong, ZHOU Yiling, et al. Research Progress of Sulfide Pollution and Control Technology in Mariculture Habitat [J]. Periodical of Ocean University of China,2020,50(3):37-43.

[9] 边归国.突发环境事件应急监测管理体系的研究 [J].中国环境监测,2011,27(6):46-52.
BIAN Guiguo. Research of Management System in Environmental Emergency Monitoring [J]. Environmental Monitoring in China, 2011, 27(6): 46-52.

[10] 生态环境部.突发环境事件应急监测技术规范:HJ 589—2021 [S].北京:中国环境出版社,2021.

[11] 国家环境保护总局.水质 硫化物的测定 碘量法:HJ/T 60—2000 [S].北京:中国环境科学出版社,2000.

[12] 付友生,姜秋俚.离子色谱法测定废水中硫化物 [J].环境保护科学,2013,39(5):51-53.
FU Yousheng, JIANG Qiuli. Determination of Sulfide in Water by Ion Chromatography [J]. Environmental Protection Science,2013,39(5):51-53.

[13] 国家环境保护总局.水质 硫化物的测定 气相分子吸收光谱法:HJ/T 200—2005 [S].北京:中国环境科学出版社,2005.

[14] 环境保护部.水质 硫化物的测定 流动注射-亚甲基蓝分光光度法:HJ 824—2017 [S].北京:中国环境科学出版社,2017.

[15] 汪志国,曹勤.浅谈水污染事故的应急监测 [J].中国环境监测,2008,4(1):29-32.
WANG Zhiguo, CAO Qin. Talking About Emergency Monitoring of Water Pollution Accidents [J]. Environmental Monitoring in China, 2008, 24(1): 29-32.

[16] 刘通浩,李恒庆,秦承华,等.紫外吸收法测定固定污染源二氧化硫 [J].环境经济,2020(Z2):82-85.
LIU Tonghao, LI Hengqing, QIN Chenghua, et al. Determination of Sulfur Dioxide in Stationary Source by UV Absorption Method [J]. Environmental Economy,2020(Z2):82-85.

中国知网 https://www.cnki.net