

文章编号: 1671-8909 (2022) 9-0032-003

水质硫化物测定的方法比对

郑峻峰, 李祥蕾, 李少飞

(山东省烟台生态环境监测中心, 山东 烟台 264000)

摘要: 气相分子吸收光谱标准方法和2022年3月新实施的亚甲基蓝分光光度标准方法对水中硫化物的测定进行方法比对, 两种方法标准曲线相关系数均 > 0.999 , 高浓度检出限分别为 0.005 mg/L 和 0.007 mg/L , 低浓度检出限均为 0.003 mg/L ; 高浓度方法加标回收率分别为 $92.9\% \sim 99.4\%$ 和 $82.7\% \sim 95.5\%$, 精密度(RSD)分别为 2.5% 和 5.0% ; 低浓度方法加标回收率分别为 $92.1\% \sim 102\%$ 和 $80.6\% \sim 91.3\%$, 精密度(RSD)分别为 3.9% 和 4.8% ; 通过对实际样品监测, 两种方法无显著差异。综合比对气相分子法具有一定的方法优越性。

关键词: 水体; 硫化物; 气相分子; 亚甲基蓝分光光度法; 新标准

中图分类号: X832

文献标识码: A

0 引言

水体中的硫化物是指溶解性无机硫化物和酸溶性金属硫化物, 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和酸可溶性金属硫化物。水体中溶解态硫化物含量对水生生物生存、饮用水安全造成影响; 以 H_2S 气体的形式从水体中逸出, 一定浓度可造成人体中枢、呼吸、循环系统急慢性中毒。受工业发展影响, 水质中硫化物的含量和分布受到关注, 被列入《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002)基本项目、《地下水环境质量》(GB/T 14848—2017)常规指标、《海水水质标准》(GB 3097—1997)常规项目, 是水质环境监测的重要项目。水体中硫化物的测定方法中亚甲基蓝法应用最为广泛, 被列入《国家地表水环境质量监测网监测任务作业指导书(试行)》、《近岸海域生态监测技术规范》(HJ 442—2020)等环境监测技术规范指定方法。2021年生态环境部发布《水质 硫化物的测定 亚甲基蓝分光光度法》(HJ 1226—2021), 自2022年3月1日实施。气相分子吸收光谱法测定硫化物早在2005年就制定了标准方法, 近几年随着全自动气相分子吸收光谱仪的发展和应用, 气相分子吸收光谱法测定水质硫化物的研究工作相继展开, 本文结合新标准方法的实施对两种方法进行比对研究、探讨。

1 实验部分

(1)实验原理。①地表水亚甲基蓝分光光度法: 硫化物经过酸化, 加热氮吹或蒸馏后, 产生的硫化氢被氢氧化钠溶液吸收, 产生的硫离子与N-N二甲基对苯二胺和硫酸铁铵反应生成蓝色络合物亚甲基蓝, 665 nm 波长处分别用 10 mm (高浓度)和 30 mm (低浓度)比色皿测定, 硫化物含量与吸光度呈正比。②气相分子吸收光谱法: 在盐酸介质中, 硫化物转化为硫化氢, 由载气将硫化氢送入仪器检测系统, 在 202.6 nm 处测定其对特定光谱的吸收。

(2)仪器。T6新悦可见分光光度计; HS-4A酸化-吹气-吸收装置; ST106-3RW酸化-蒸馏-吸收装置; 上海安杰AJ-3700气相分子吸收光谱仪。

(3)气相分子吸收光谱仪工作条件。氙灯电流: 50.00 mA ; 波长: 202.6 nm 、负高压: 200 V ; 载气: 空气。

(4)试剂。硫化物标准溶液(生态环境部标准样品研究所, 批号104425); 盐酸溶液: $1:1 \text{ (V/V)}$; 抗氧化剂: 4.0 g 抗坏血酸、 0.2 g 乙二胺四乙酸二钠、 0.6 g 氢氧化钠溶于 100 mL 水中。氢氧化钠溶液(10 g/L): 10 g 氢氧化钠溶于 1000 mL 水中。 N,N 二甲基对苯二胺溶液(2 g/L): 称取 1.0 g N,N二甲基对苯二胺溶于少量水, 缓慢加入 100 mL 硫酸, 冷却后用水稀释至 500 mL 。硫酸铁铵溶液(100 g/L):

作者简介: 郑峻峰(1987-), 男, 工程师, 硕士研究生, 研究方向: 环境监测。

收稿日期: 2022-05-11。

称取 25.0 g 溶于 100 mL 水中, 缓慢加入 5.0 mL 硫酸, 冷却后用水稀释至 250 mL。乙酸锌溶液 (220 g/L): 称取 220 g 乙酸锌溶于 1 000 mL 水中。

2 结果与讨论

(1) 标准曲线。根据适用水体不同, 进行高、低浓度曲线比对, 配制 0.05、0.1、0.2、0.4、0.7 mg/L 硫化物标准溶液进行高浓度曲线比对结果见表 1, 配制 0.02、0.05、0.1、0.14、0.20 mg/L 硫化物标准溶液进行低浓度曲线比对, 结果见表 2, 两种方法曲线均能达到方法标准要求。

表 1 高浓度标准曲线

方法	气相分子吸收光谱法	亚甲基蓝分光光度法
方法标准	HJ/T 200—2005	HJ 1226—2021
线性范围	0~0.7 mg/L	0~0.7 mg/L
标准曲线	$Y=0.0851X+0.00028$	$Y=0.00955X+0.0062$
相关系数	$R=0.9998$	$R=0.9997$
适用水体	地表水、生活污水、工业废水、海水	地表水、生活污水、工业废水、高于一类标准的海水

表 2 低浓度标准曲线

方法	气相分子吸收光谱法	亚甲基蓝分光光度法
方法标准	HJ/T 200—2005	HJ 1226—2021
线性范围	0~0.2 mg/L	0~0.2 mg/L
标准曲线	$Y=0.0843X+0.00023$	$Y=0.0311X+0.0022$
相关系数	$R=0.9997$	$R=0.9991$
适用水体	地下水、海水	地下水、低于一类标准的海水

(2) 方法的检出限。依据相关标准, 分别对 0.02 mg/L (高浓度)、0.01 mg/L (低浓度) 硫化物标液进行 7 次平行测定, 根据公式 $MDL=t_{(n-1, 0.99)} \times s$ 分别计算高、低浓度方法检出限, 结果如表 3 和表 4, 两种方法检出限均符合方法标准要求。

(3) 方法正确度和精密度。对样品分别进行 0.2 mg/L (高浓度) 和 0.05 mg/L (低浓度) 硫化物加标检测, 每个浓度平行测定 6 次, 结果见表 5、表 6, 两种方法精密度、正确度均能达到方法标准要求, 气相分子吸收光谱法由于样品处理效果较好在精密度、正确度上有一定优势。

表 3 高浓度方法检出限

方法	气相分子吸收光谱法	亚甲基蓝分光光度法
0.02 测定值/(mg·L ⁻¹)	0.020	0.019
	0.017	0.022
	0.018	0.020
	0.019	0.022
	0.020	0.018
	0.020	0.022
	0.019	0.023
标准偏差	0.0014	0.0020
方法检出限/(mg·L ⁻¹)	0.005	0.007
标准检出限/(mg·L ⁻¹)	0.005	0.010

表 4 低浓度方法检出限

方法	气相分子吸收光谱法	亚甲基蓝分光光度法
0.01 测定值/(mg·L ⁻¹)	0.008	0.010
	0.009	0.011
	0.010	0.011
	0.010	0.010
	0.009	0.009
	0.010	0.011
	0.010	0.011
标准偏差	0.0009	0.0008
方法检出限/(mg·L ⁻¹)	0.003	0.003
标准检出限/(mg·L ⁻¹)	0.003	0.003

表 5 0.2 mg/L 加标测定

方法	气相分子吸收光谱法	亚甲基蓝分光光度法
样品测定值/(mg·L ⁻¹)	未检出	未检出
加标测定值/(mg·L ⁻¹)	0.189	0.187
	0.188	0.165
	0.199	0.184
	0.195	0.179
	0.193	0.177
	0.186	0.191
平均值/(mg·L ⁻¹)	0.192	0.181
加标回收率范围/%	92.9~99.4	82.7~95.5
精密度(RSD)	2.5%	5.0%

表 6 0.05 mg/L 加标测定

方法	气相分子吸收光谱法	亚甲基蓝分光光度法
样品测定值/(mg·L ⁻¹)	未检出	未检出
加标测定值/(mg·L ⁻¹)	0.046	0.046
	0.051	0.044
	0.046	0.045
	0.047	0.042
	0.046	0.040
	0.047	0.044
平均值/(mg·L ⁻¹)	0.047m	0.043
加标回收率范围/%	92.1~102	80.6~91.3
精密度(RSD)	3.9%	4.8%

(4) 实际样品对比。按照分析标准要求分别对河流断面、地下水、海水进行分析, 结果如表 7, 对有检出值的生活污水平行测定 7 次, 运用 F 检验和 t 检验进行方法差异性比较, 结果见表 8, 两种方法无显著差异。

3 结论

综上所述, 通过比对, 两种方法在正确度、精密度、检出限等方面均能够满足各类水体实际分析需求。亚甲基蓝分光光度法设备费用低廉, 方法成熟稳定, 依然是当前环境监测领域普遍认可的方法。气相分子吸收光谱法配合全自动检测仪器比分光光

表 7 实际样品比对

方法	气相分子吸收光谱法	亚甲基蓝分光光度法
河流断面	未检出	未检出
地下水	未检出	未检出
海水	未检出	未检出

(下转 36 页)

腐蚀预测模型的平均误差为 136.38%，NORSOK 模型预测的腐蚀速率误差要小于 De Waard95 模型和 ECE 模型预测腐蚀速率误差，优先选用 NORSOK 模型进行腐蚀速率预测。对于输送温度小于 90 °C 混输管道，De Waard95 腐蚀预测模型的平均误差为 43.98%，NORSOK 腐蚀预测模型的平均误差为 827.85%，ECE 腐蚀预测模型的平均误差为 48.89%。NORSOK 模型预测的腐蚀速率误差高于 De Waard95 模型和 ECE 模型，优先选用 De Waard95 和 ECE 模型进行腐蚀速率预测。对于注水管道，NORSOK、De Waard 95 模型和 ECE 模型预测腐蚀速率平均误差都较高，适用性较差。

三种腐蚀预测模型有着各自的适用范围，通过内检测数据表明，三个腐蚀模型的适用范围同样适用于海底油气输送管道。

4 结论

将三种腐蚀模型预测腐蚀速率与不同输送介质的内检测数据进行对比分析得出：

(1) 对于输油和输气管道，优先选用 De Waard95 和 ECE 模型进行腐蚀速率预测。

(2) 对于混输管道，输送温度高于 90 °C 管道，优先选用 NORSOK 模型进行腐蚀速率预测，输送温度低于 90 °C 管道，优先选用 De Waard95 和 ECE 模型进行腐蚀速率预测。

(3) 对于注水管道，De Waard95、NORSOK 和 ECE 三种腐蚀预测模型预测误差较大，适用性较差。

(4) 三种腐蚀模型的适用范围同样适用于海底油气输送管道。

参考文献：

- [1] 袁东野, 王丹丹, 魏晨亮, 等. 一种基于检测数据的海底管道腐蚀研究方向 [J]. 科学管理, 2020(1):142-148.
- [2] 王丹丹, 林晓, 骆秀媛, 等. 海底管道两轮漏磁内检测数据的对比方法 [J]. 船海工程, 2016(3):122-126.
- [3] NACE RP 0206 Internal Corrosion Direct Assessment Methodology for Pipelines Carrying Normally Dry Natural Gas(DG-ICDA)[S]. 2016.
- [4] NACE RP 0208 Internal corrosion direct assessment methodology for liquid petroleum pipelines[S]. 2008.
- [5] NACE SP 0110 Wet Gas Internal Corrosion Direct Assessment Methodology for Pipelines[S]. 2010.
- [6] NACE SP 0116 Multiphase Flow Internal Corrosion Direct Assessment (MP-ICDA) Methodology for Pipelines[S]. 2016.
- [7] DE WAARD C, SMITH L, BARTLETT P, et al. Modelling corrosion rates in oil production tubing[J]. Eurocorr: Riva del Garda, Italy, 2001:254.
- [8] CO₂ Corrosion Rate Calculation Model[S]. Norsok Standard NO. M-506.
- [9] Nesic S, LEE K L J. A mechanistic model for corrosion dioxide of mild steel in the presence of protective iron carbonate films-part 3: film growth model[J]. Corrosion, 2003,59(5):443.

(上接 33 页)

表 8 生活污水比对

方法	气相分子吸收光谱法	亚甲基蓝分光光度法
测定值/(mg·L ⁻¹)	0.342	0.316
	0.345	0.335
	0.324	0.294
	0.323	0.298
	0.333	0.325
	0.309	0.331
	0.340	0.346
平均值/(mg·L ⁻¹)	0.331	0.321
标准偏差(S)	0.0129	0.0192
精密度 F 检验	F 值 (2.23) < F _{0.05(6,6)} (4.28), 精密度无显著差异。	
准确度 t 检验	T 值 (1.14) < t _(0.05,12) (2.18), 准确度无显著差异	

度法更加简单、稳定、快捷，尤其在应对大批量样品、环境应急监测任务时优势明显，在环境监测领域有广阔的发展前景和应用空间。

参考文献：

- [1] HJ/T 200—2005, 水质硫化物的测定气相分子吸收光谱法 [S].
- [2] 任朝兴, 王其春, 杨爽. 海水中硫化物的气相分子吸收光谱测定法 [J]. 环境与健康杂志, 2020,37(1):74-75.
- [3] 房贤文, 宣肇菲, 石仁德. 气相分子吸收光谱法测定水中硫化物 [J]. 青海环境, 2019,29(4):192-194.
- [4] 朱晓丹, 王炜, 魏君, 等. 酸化吹气-气相分子法测定固体废物中硫化物 [J]. 中国环境监测, 2021,37(03):186-191.
- [5] 吕佳慧, 冯向东, 徐浩然, 等. 气相分子吸收光谱法测定硫化物中亚硝酸盐的干扰研究 [J]. 分析仪器, 2021(06):87-91.
- [6] HJ 168—2020, 环境监测分析方法制修订技术导则 [S].