

水质硫化物直接吸收显色法中前置气体分离管存在的缺点和替换方法

杜爱武

(滨海县环境监测站, 江苏 盐城 224500)

摘要: 介绍了直接吸收显色法分析水质硫化物中, 气体分离管在实际操作中存在的缺点和氢氧化钾溶液替换气体分离管的优点, 并通过实验来论证替换的可行性。

关键词: 硫化物; 气体分离管; 氢氧化钾溶液; 替换

中图分类号: X832

文献标识码: B

文章编号: 1674-6732(2013)-02-0032-03

The Disadvantages and Substitution Method of Gas Separation Tube Used in Analyzing Sulfide in Water by Color Method with Direct Absorption

DU Ai-wu

(Binhai Environmental Monitoring Station, Yancheng, Jiangsu 224500, China)

ABSTRACT: This article introduces the disadvantages of gas separation tube which is used in analyzing sulfide in water by color method with direct absorption in practical operation, and the advantages of KOH solution as a replacement of gas separation tube are also proposed. The feasibility of the substitution method is verified by experiment.

KEY WORDS: sulfide; gas separation tube; KOH solution; substitution

硫化物是水体污染的一项重要指标, 水体中硫化物极易被氧化转变为硫化氢气体逸散于空气中, 产生臭味, 且毒性很大, 影响人体内细胞氧化工程, 造成细胞组织缺氧, 危及人的生命。测量水质硫化物的分析方法有多种, 直接吸收显色法由于快捷、准确、易于操作的特点, 逐渐被各级环境监测机构广泛使用。GB/T 17133—1997 中反应装置前置的气体分离管在实际操作中存在缺点, 笔者通过实验论证利用氢氧化钾溶液替换气体分离管的可行性。

1 直接吸收显色法简介

1.1 直接法的原理

硫化物在常温、负压、低酸度下转化生成气态硫化氢, 被硫化氢吸收显色剂完全吸收, 发生显色反应, 生成一种较稳定而清亮的黄棕色溶液, 在 400 nm 处有最大吸收特性。

1.2 气体分离管的作用

直接吸收显色法测量水质硫化物过程中, 空气中氧不干扰测定, 10 mg/m³ Cr、10 mg/m³ Mn、10 000 mg/m³ NO₂、1 000 mg/m³ SO₂ 对测定无影

响。硫化氢、氯气、氯化氢、臭氧干扰测定, 气体分离管接在反应装置前端用于去除上述干扰。

2 气体分离管存在的缺点

2.1 制作过程复杂

分 3 步制作, 单管完成时间大约为 15 d, 具体制作方法详见 GB/T 17133—1997《水质硫化物的测定直接显色分光光度法》。

2.2 使用周期短

经 AB 混合液浸泡的脱脂棉在空气中易被氧化变色而失去去除干扰的作用, 经过多次实验发现, 气体分离管正常使用周期为 4~5 d, 最大使用周期为 8 d。

2.3 难以控制反应速度

控制反应速度是提高硫化物化学法测量准确性的必要条件, 接入气体分离管后, 由于受脱脂棉

收稿日期: 2011-12-09; 修订日期: 2012-02-07

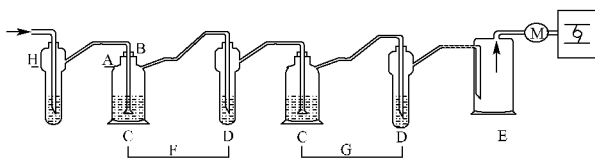
作者简介: 杜爱武(1973—), 男, 助理工程师, 专科, 从事环境监测工作。

柱自身阻力影响以及棉柱不能完全均匀分布,导致反应速度一直处于变化之中,表现为气体流量计内流量标识无规律的上下抖动,接入的反应装置组数越多,抖动的幅度越大,难以控制。

3 替换方法

3.1 更换吸收管

反应装置前端接入一只内装 5 mL 氢氧化钾溶液的 10 ~ 15 mL 气泡吸收管替换气体分离管,氢氧化钾的浓度为 1% ~ 2%,改变后的装置如图 1。



A 加酸口 B 加样口 C 反应瓶 D 硫化氢吸收管
E 缓冲瓶 F 第一组反应装置 G 第二组反应装置
M 气体流量计 H 氢氧化钾溶液

图 1 更换吸收管后的反应装置示意

3.2 理论解释

环境空气中气态污染物大部分都能溶于氢氧化钾溶液,并且不产生新的气态物质,影响硫化物测量的干扰物质硫化氢、氯气、氯化氢和臭氧具有一定的氧化性,均能被氢氧化钾溶液吸收,且硫化氢、氯气、氯化氢被氢氧化钾完全吸收无气态物质产生,臭氧被氢氧化钾吸收后产生的气体为氧气,对反应无干扰。

4 氢氧化钾溶液对反应体系的影响

以氢氧化钾溶液为干扰去除剂,反应瓶中加入 4.00 mL 硫化物标准物质 (10 $\mu\text{g}/\text{mL}$),用 25.00 mL 乙酸锌溶液 (2 mol/L) 替换硫化氢吸收显色剂,反应条件不变,反应结束后对吸收液进行标定,标定方法见《水和废水监测分析方法》(第五版),重复试验,统计标定结果见表 1。

表 1 吸收液标定结果统计

编号	标定结果/ $(\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1})$	标准值/ $(\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1})$
1	1.56	
2	1.58	
3	1.58	
4	1.59	1.60

续表 1

编号	标定结果/ $(\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1})$	标准值/ $(\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1})$
5	1.60	
6	1.59	
平均值	1.58	
回收率/%	99.0	

结果表明,氢氧化钾溶液自身对反应体系无影响,去除干扰效果较好,硫化物回收率较高。

5 对比实验

5.1 反应速度控制

分别接入气体分离管和 KOH 吸收管,调节反应速度为 0.5 L/min,抽气 15 min,重复实验,统计单个反应抽气体积。

表 2 抽气体积统计表

编号	气体分离管/L	KOH 吸收管/L
1	7.2	7.5
2	7.4	7.4
3	7.2	7.5
4	7.1	7.5
5	7.3	7.5
平均值	7.2	7.5
相对偏差/%	4.1	0.0

5.2 空白样对比

同时取 250 mL 重蒸馏水放入两只反应瓶内,连接装置,分别前置气体分离管与氢氧化钾吸收管,调节反应速度为 0.5 L/min,抽气 15 min,重复实验,测得吸光度见表 3。

表 3 空白样吸光度

编号	气体分离管	KOH 吸收管
1	0.004	0.005
2	0.006	0.004
3	0.004	0.004
4	0.005	0.004
5	0.005	0.005
6	0.004	0.004

5.3 最大浓度值对比

同时取 4.00 mL 硫化物标准使用液 (10 $\mu\text{g}/\text{mL}$)

置于两只反应瓶中,加入重蒸馏水定容至250 mL,连接反应装置,分别前置气体分离管与氢氧化钾吸收管,调节反应速度为0.5 L/min,抽气15 min,重复实验,测量吸光度和回算量见表4。

表4 40.00 μg 标准物质吸光度与测得量

编号	气体分离管		KOH 吸收管	
	吸光度	回算量/μg	吸光度	回算量/μg
1	0.466	39.35	0.486	39.86
2	0.462	39.19	0.483	39.61
3	0.470	39.51	0.486	39.86
4	0.469	39.47	0.485	39.77
5	0.466	39.25	0.483	39.61
6	0.468	39.44	0.483	39.61
平均值/μg		39.37		39.72
相对偏差/%		1.59		0.70

5.4 对比结果

实验结果表明:在同等条件下,以配制简单的氢氧化钾溶液为干扰去除剂,反应装置所抽气体的体积可以稳定在GB/T 17133—1997中要求的7.5 L,对反应速度的控制效果优于气体分离管,因此,测量的重现性、准确性得到了提高。

6 实践运用

6.1 标准曲线制作

表5 标准曲线

标准物质 /μg	0	5	10	15	20	30	40
吸光度	0.004	0.066	0.126	0.182	0.248	0.377	0.481

$$\text{曲线方程 } y = 1.21 \times 10^{-2}x + 0.001 \quad \text{相关系数 } r = 0.9995$$

6.2 实样检测

6.2.1 配制样品

取5.00 mL 硫化物标准使用液转移至2 000 mL容量瓶中,用重蒸馏水定容,配制浓度为0.025 mg/L的样品,待测。

6.2.2 样品分析

分别取250 mL 5.2.1中配制的样品放入反应瓶中,其中4瓶加入1.00 mL 硫化物标准物质,按照GB/T 17133—1997中的操作规定连接反应装置,调节反应速度,接入氢氧化钾溶液为去干扰剂,分析样品浓度和加标回收率。

表6 样品浓度和加标回收率统计表

编号	吸光度		测得的量/μg		回收率/%
	样品	加标样	样品	加标样	
1	0.080	0.197	6.20	15.90	97.0
2	0.079	0.197	6.12	15.90	97.8
3	0.080	0.197	6.20	15.90	97.0
4	0.080	0.198	6.20	15.98	97.8

6.3 标样检测

采用氢氧化钾溶液为干扰去除剂,分析编号为205519的硫化物标准样品,其浓度为 1.33 ± 0.11 mg/L,结果见表7。

表7 标样结果统计

名称	吸光度	浓度/(mg·L ⁻¹)	稀释倍数
标样1	0.403	1.32	10
标样2	0.397	1.30	10
标样3	0.401	1.31	10
标样4	0.400	1.31	10
标样5	0.399	1.31	10
标样6	0.399	1.31	10
标样7	0.401	1.32	10
标样8	0.402	1.31	10
平均值		1.31	
标准偏差S		0.006	
变异系数/%		0.5	

6.4 运用总结

实样和标样检测结果表明:氢氧化钾溶液接入反应装置后,去除干扰的效果较好,测量的精密度较高。

7 结论

氢氧化钾溶液替代气体分离管作为水质硫化物直接吸收显色法的干扰去除剂,可以解决气体分离管存在的缺点,通过对反应速度的有效控制,提高测量的重现性和准确性,该替换方法可行。

[参考文献]

- [1] GB/T17133—1997. 水质硫化物的测定直接显色分光光度法[S].
- [2] 国家环境保护总局《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法(第五版)[M]. 北京:中国环境科学出版社,2011:132-144.
- [3] 国家环境保护总局《空气和废气监测分析方法》编委会. 空气和废气监测分析方法(第四版增补版)[M]. 北京:中国环境科学出版社,2008:171-177.