

N,N-二乙基对苯二胺分光光度法检测生活饮用水中硫化物的注意事项探析

刘驰青*, 马加翠, 耿发梅

(昆明市五华区疾病预防控制中心, 昆明 650032)

摘要: 目的 通过实验分析并总结影响使用 N,N-二乙基对苯二胺分光光度法进行水中硫化物测定的因素和注意事项。**方法** 采用 N,N-二乙基对苯二胺分光光度法检测水中硫化物, 用已知硫化物含量的标准样品验证方法准确性和精密度, 对实验过程中的各个环节进行分析。**结果** N,N-二乙基对苯二胺分光光度法测定水中硫化物, 其方法线性、精密度、准确性均满足分析要求, 适合应用于清洁水中硫化物的检测。**结论** 实验过程中需注意采样、标准溶液的配制和吸取、显色液的配制等环节, 才能有满意的结果。

关键词: 饮用水; 硫化物; 分光光度法; 检测注意事项

Analysis on the precautions for determination of sulfide in drinking water by N,N-Diethyl-p-phenylenediamine spectrophotometry

LIU Chi-Qing*, MA Jia-Cui, GENG Fa-Mei

(Center for Disease Control and Prevention of Wuhua District, Kunming 650032, China)

ABSTRACT: Objective Analyze and summarize the factors and precautions that affect the use of N, N-diethyl-phenylenediamine spectrophotometry for the determination of sulfides in water through experimental analysis. **Methods** N,N-diethyl-p-phenylenediamine spectrophotometry was used for the determination of sulfide in water. The accuracy and precision of the method were verified by the standard samples with known sulfide content, and all aspects of the experiment were analyzed. **Result** The N,N-diethyl-p-phenylenediamine spectrophotometry method for the determination of sulfides in water meets the analytical requirements in terms of linearity, precision, and accuracy, making it suitable for the detection of sulfides in clean water. **Conclusion** When doing the experiment, attention should be paid to sampling, preparation and absorption of standard solutions, and preparation of colorimetric solutions etc. in order to achieve satisfactory results.

KEY WORDS: drinking water; sulfides; spectrophotometry; detection precautions

0 引言

硫化物一般指金属与硫形成的化合物。也包括硫化氢、硫

化铵、非金属硫化物和有机硫化物。除硫化钠、硫化钾、硫化钙等少数硫化物能溶于水并起水解作用外, 其他金属的硫化物大多数不溶于水。自然界中有许多硫化物矿石如辉铜矿、辉银矿、

* 通信作者: 刘驰青, 副主任技师, 研究方向为理化检验工作。E-mail: 19643175@qq.com

*Corresponding author: LIU Chi-Qing, Deputy chief technician, Center for Disease Control and Prevention of Wuhua District, Kunming 650032, China. E-mail: 19643175@qq.com

方铅矿等,广泛用于染色工业和制革工业。硫化物是化工、煤灰、焦化、制革等传统工业排放的污染物之一。一些厌氧生物法制备清洁能源工艺中,水中的硫化物在厌氧条件下由细菌作用使硫酸盐还原而产生,这些由含硫有机物的分解而产生的排放也带来硫化物的污染^[1]。天然水中不常含有硫化物,硫化物主要存在于生活污水中,有些特殊的地下水(温泉水)也含有硫化物。水中的硫化物可分为溶解性硫化物 H_2S 、 HS^- 、 S^{2-} ,酸可溶性金属硫化物,以及未电离的有机、无机硫化物^[2]。

硫化物的危害:一方面,水中硫化物的稳定性受pH和溶解氧的影响,易转化为 H_2S , H_2S 易逸散于空气中产生臭味,且是一种强烈的神经毒素,它可与人体细胞色素、氧化酶及该类物质中的二硫键(-S-S-)作用,影响细胞氧化过程,造成细胞组织缺氧,可对人体眼睛、呼吸系统及中枢神经造成影响^[3]。经常使用含较高浓度硫化物的水,可能造成味觉迟钝、食欲减退、体重减轻、毛发生长不良等症状,严重时短时间内可致命。硫化物对呼吸道有着极大的危害,轻的是感染,重则就是一些不可预料的呼吸道疾病;很多的硫化物都是有毒物质,容易对呼吸道产生伤害,进而影响人的呼吸功能;或者对人体其他器官造成伤害,使其衰竭。其次,硫化物也是一种耗氧物质,会降低水中的溶解氧,抑制水生生物的活动。另一方面, H_2S 被污水中的某些微生物氧化成硫酸后,会腐蚀下水道或其他市政设施,对公共设施造成损害^[4]。因此,硫化物也是判断水体受污染的一项重要指标。水体污染有多种监测指标,其中硫化物是较重要的一种,硫化物的值越高,说明该水体受污染越严重。

水源水如受到污染,则广大市民日常使用生活饮用水也会受到影响。旧的(GB 5749-2006)中硫化物是水质非常规指标,其限值为0.02 mg/L;新《生活饮用水卫生标准》(GB 5749-2022,2023年4月1日起实施)中硫化物变更为生活饮用水水质参考指标,其限值为0.02 mg/L^[5]。饮水安全是关系民生的重大工程,随着健康知识的普及,老百姓越来越注重饮食安全和自身健康。因此,快速、准确检测饮用水中低含量污染物变得十分重要。可评价日常饮用水是否安全,能迅速发现水体是否受污染以及污染程度,及时为污染处理和饮水工程改进提供数据支持。

1 材料与方法

目前水中硫化物的测定方法主要有碘量法、亚甲蓝比色法、离子选择电极法、示波极谱法、化学发光法以及最新的连续流动法等^[5-8]。

我们主要对现行国家标准《生活饮用水标准检验方法 无机非金属指标》(GB/T 5750.5-2023)中硫化物检测的N,N-二乙基对苯二胺分光光度法中的直接比色法进行实验探讨。通过空白实验、准确度、精密度等方面对该方法进行验证。该方法在

实际操作过程中有许多细节需要注意,而且这些细节对检测结果有着十分重要的影响,我们通过多次实验对实验的各个操作环节进行分析,讨论实验中各步骤应注意的细节,以确保实验顺利开展以及结果的可靠。

1.1 实验原理

硫离子与N,N-二乙基对苯二胺及氯化铁作用,生成稳定的亚甲基蓝,反应液呈蓝色,硫化物含量与吸光度值成正比,可比色定量。

1.2 仪器与试剂

1.2.1 仪器

仪器采用的是普析通用T6紫外可见分光光度计。

1.2.2 试剂

硫化物溶液标准物质(100 $\mu\text{g}/\text{mL}$,北京海岸鸿蒙标准物质技术有限责任公司,6971802)。临用时每100 mL加入220 g/L乙酸锌溶液1 mL,用新煮沸放冷的纯水稀释配制浓度为10.00 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的标准溶液使用。

N,N-二乙基对苯二胺溶液(东京化成工业株式会社,P1367787),三氯化铁(西陇科学),乙酸锌(西陇科学),硫酸($\rho_{20}=1.84$ g/mL,西陇化工),氢氧化钠(西陇化工)。以上试剂均为分析纯。实验用水为新煮沸放冷的纯水。

显色液:临用时取氯化铁溶液(1000 g/L)和N,N-二乙基对苯二胺溶液(7.5 g/L,1+1硫酸溶液稀释)按1+20混匀。

1.2.3 样品

清洁的管网末梢水及安瓿瓶装的环境标准样品,按说明稀释后作为样品进行检测(每500 mL水样中加入220 g/L乙酸锌溶液1 mL,40 g/L氢氧化钠溶液1 mL)。

1.3 分析过程

(1) 分别吸取浓度为10.00 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的标准溶液0.00,0.10,0.20,0.30,0.40,0.60,0.80和1.00 mL于8支50 mL洁净比色管中,加纯水至刻度,混匀。

(2) 取均匀水样50 mL于50 mL洁净比色管中,或取适量均匀样品用纯水稀释至50 mL。

(3) 向水样管和标准管各加1.0 mL显色液,立即摇匀,放置20 min。于665 nm波长,用3 cm比色皿,以纯水作参比,测样品和标准系列溶液的吸光度。绘制标准曲线,从曲线上查出样品中硫化物的质量。

2 结果与分析

2.1 实验结果

2.1.1 校准曲线

以吸光度值和对应的硫化物含量进行线性回归,得到标准曲线。在0~0.2 mg/L范围内线性关系良好,相关系数为0.9996。回归方程和相关系数见表1。

表1 硫化物检测标准曲线
Table 1 Detection standard curve of sulfide

硫化物质量(μg)	0	1	2	3	4	6	8	10
吸光度值	0.036	0.100	0.179	0.245	0.328	0.493	0.644	0.787
工作曲线	$y=0.0764x+0.0267, r=0.9996$							

2.1.2 准确性和精密度实验

加标回收率实验: 向管网末梢水样中加入一定量的硫化物

标准溶液, 多次测定计算加标回收率, 表2。两种浓度样品测定的加标回收率为87.9%~100.4%。

表2 加标回收率测定
Table 2 Determination of spiked recovery rate

水样本底值	加标量	硫化含量(μg)					加标回收率(%)	
		测定值						
0	2.0	1.758	1.863	1.889	1.810	1.849	1.928	87.9~96.4
0	6.0	5.855	5.815	5.973	5.920	6.025	5.750	95.8~100.4

环境标准样测定及精密度实验: 对硫化物环境标准样品(205532), 标样保证值(2.73±0.26) mg/L。多次测定结果均在保证值范围内。6次测定相对标准偏差为3.97%。表3。

表3 标准样品测定
Table 3 Standard sample determination

		六次测定值(mg/L)				平均值(mg/L)	RSD(%)
2.61	2.55	2.69	2.83	2.77	2.78	2.71	3.97

2.2 结果分析

N,N-二乙基对苯二胺分光光度法测定纯净水中硫化物, 线性、准确度均满足分析需要, 符合相关化学分析方法的要求^[9]。

3 讨论与结论

3.1 各分析步骤注意事项

3.1.1 样品采集

硫化物(S²⁻)在水中不稳定, 采样时尽量避免曝气。采样使用硬质玻璃瓶, 按照每500 mL水样中加入220 g/L乙酸锌溶液1 mL的量预先加入乙酸锌溶液, 取水后加盖反复颠倒混匀, 然后按每500 mL水样加40 g/L氢氧化钠溶液1 mL的量加入氢氧化钠溶液, 再次反复摇动混匀, 使溶液呈碱性并生成硫化锌沉淀。密塞后尽量不留液上空间, 避光保存, 尽快测定。

采样现场可用实验室纯水(新煮沸放冷的纯水)进行相同操作作为全程空白样品。

3.1.2 试剂配制和使用

(1) 标准溶液的配制

先把要称量的Na₂S·9H₂O用少量纯水清洗除去表面杂质, 并用滤纸吸干后再称量配制, 置暗处保存, 用碘量法标定。应在临用前配制和标定。也可直接购买有证标准物质, 避光保存, 在有效期内使用, 临用前按说明稀释配制。

(2) 显色液

N,N-二乙基对苯二胺溶液最好现配, 加入1+1的硫酸溶液,

保存于棕色瓶中, 如发现颜色变红, 应重新配制。

三氯化铁溶液是催化剂的作用, 加速显色反应的进行, 其与N,N-二乙基对苯二胺溶液按1:20混匀作为显色剂, 应临用现配。显色液使用时间长, 显色反应灵敏度(吸光度值)会有所下降。

(3) 实验所用纯水用前都应先煮沸冷却, 加盖放置。

3.1.3 实验过程

(1) 硫化物在碱性条件下与乙酸锌生成硫化锌沉淀。实验过程中每次吸取标准溶液和样品溶液均应将标准溶液和样品液摇匀后尽快吸取, 确保每次吸取的是均匀的混悬液, 否则结果有偏差。

(2) 加入显色液后应盖塞立即摇匀, 放置20 min后测定吸光度。如室温较低, 显色较慢且不完全, 应放在有空调的房间保持20~25℃进行显色反应。

(3) 校准曲线和样品分析要注意显色反应时间的一致, 以减少系统误差。若样品测得吸光度超过曲线范围, 适量减少取样量, 纯水稀释并混匀后再测定。

3.2 讨论和小结

N,N-二乙基对苯二胺分光光度法测定水中硫化物, 其方法线性、精密度、准确性均满足分析要求, 适合应用于清洁水中硫化物的检测。实验过程中需注意采样、标准溶液的配制和吸取、显色液的配制等环节, 才能有满意的结果。

与碘量法相比, 分光光度法有较低的检出限, 更适合饮用

水等清洁水中硫化物的检测。

连续流动法及流动注射法有更低的检出限,且可以实现在线自动检测,人员误差低,有较高的准确度和精密度。但需要配制的试剂较多,样品检测前仪器调试准备以及检测结束后仪器清洗时间较长,适合大批量样品的检测^[10]。

N,N-二乙基对苯二胺分光光度法在实验检测部分操作步骤较少,仅需加入一种显色试剂,但整个实验过程需人工操作,且水中其他因素干扰时,水样需进行沉淀分离或曝气分离等方法消除干扰,工作效率不高,并不适合大批量水样的检测。但该方法设备要求简单,普通实验室即可开展该项检测工作。样品量不大,要求快速检测时是一个好的选择。

参考文献

- [1] 章琪,胡珊.测定水中硫化物的亚甲基蓝分光光度法的改进[J].安徽化工,2021,47(04):119-120.
- [2] 郭嘉,陈玉柱.亚甲基蓝分光光度法测定水中硫化物不确定度的评定研究[J].黑龙江科学,2023,14(18):52-55.
- [3] 杜江,向文礼,赵安楠,等.基于新方法探讨如何准确测定水中硫化物[J].环境与发展,2023,3:57-62.
- [4] 崔苗.水中硫化物的测定方法及影响因素[J].山西科技,2018,33(03):30-33.
- [5] GB 5749-2022 生活饮用水卫生标准[S].北京:国家疾病预防控制中心,2022.
- [5] HJ 60-2000 水质 硫化物的测定 碘量法[S].北京:生态环境部,2000.
- [6] GB/T 5750.5-2023 生活饮用水标准检验方法 无机非金属指标[S].北京:国家市场监督管理总局,国家标准化管理委员会,2023.
- [7] HJ 1226-2021 水质 硫化物的测定 亚甲基蓝分光光度法[S].北京:生态环境部,2021.
- [8] CJ/T 141-2018 城镇供水水质标准检验方法[S].北京:住房和城乡建设部,2018.
- [9] GB/T 32465-2015 化学分析方法验证确认和内部质量控制要求[S].北京:国家质量监督检验检疫总局,2015.
- [10] 王晶晶.水中硫化物多种检测方法对比分析研究[J].水资源开发与管理,2022,3:50-54.
- [11] 苏立健,张建柱,刘佳.水中硫化物测定方法的对比[J].天津科技,2017,44(07):44-45.
- [12] 叶江雷,魏常锦.水中硫化物日常检测方法的探讨[J].水上安全,2023,4:62-64.

作者简介

刘驰青,副主任技师,昆研究方向为理化检验工作。