

# 连续流动法测定土壤中硫化物

张杰

中矿(天津)岩矿检测有限公司

DOI:10.12238/etd.v6i2.12973

**[摘要]** 本文建立了一种利用连续流动分析测定土壤中硫化物的分析方法,并验证了本方法在分析中检出限、精密度、准确度的适用性。实验结果表明本方法线性回归方程相关系数0.9999。硫化物在0-1mg/L范围内具有良好线性。当土壤取样量为20g,土壤中硫化物检出限为0.007mg/kg,测定下限为0.028mg/kg,相对偏差范围0.00%-1.86%,加标回收率范围95.5%-98.8%精密度和准确度均表现良好,能满足实际检测需求。与传统的土壤硫化物测定方法进行对照,无显著性差异。该方法简单高效,准确,适用于实验室进行批量检测。

**[关键词]** 连续流动分析; 硫化物; 土壤

**中图分类号:** Q938.1+3 **文献标识码:** A

## Determination of Sulfides in Soil by Continuous Flow Method

Jie Zhang

Sinomine Rock and Mineral Analysis (Tianjin) Co., Ltd.

**[Abstract]** A method for the determination of sulfides in soil by continuous flow analysis was established and its applicability in terms of detection limit, precision and accuracy was verified. The test results showed that the correlation coefficient of the linear regression equation was 0.9999. Sulfides had a good linear relationship in the range of 0-1 mg/L. When the soil sample size was 20 g, the detection limit of sulfides in soil was 0.007 mg/kg, the determination limit was 0.028 mg/kg, the relative deviation range was 0.00%-1.86%, and the recovery rate range was 95.5%-98.8%. Both precision and accuracy were good and could meet the actual detection requirements. Compared with the traditional method for determining sulfides in soil, there was no significant difference. This method is simple, efficient and accurate, and is suitable for batch detection in the laboratory.

**[Key words]** Continuous flow analysis; Sulfides; Soil

### 前言

土壤中硫化物会破坏土壤结构,酸化土壤,影响作物生长。同时土壤中硫化物会进入地下水及温泉水等水体。水中硫化物包括溶解性的硫化氢,酸溶性的金属硫化物,以及不溶性的硫化物和有机硫化物。通常所测定的硫化物是指溶解性的和酸溶性的硫化物。土壤中的硫化物,易分解产生硫化氢。硫化氢有强烈的臭鸡蛋味,水中只要含有零点点几毫克/升的硫化氢,就会引起不愉快;硫化氢的毒性也很大,可危害细胞色素、氧化酶,造成细胞组织缺氧,甚至危及生命。

目前普遍采用的成熟方法是《土壤和沉积物硫化物的测定亚甲基蓝分光光度法》(HJ 833-2017),但该方法,耗时长,部分试剂有毒性腐蚀性,易造成二次污染,故现在参考《水质硫化物的测定流动注射-亚甲基蓝分光光度法》(HJ 824-2017)方法,采用荷兰SKALAR公司的连续流动分析仪测定土壤中硫化物,经验证方法适用性,此法方便快捷高效,易于批量测试,节省了人力物力,方

便了实验人员工作,提高了实验室的效率。而且可以解决一些HJ833-2017无法解决的问题,比如,特殊土壤蒸馏出来的蒸馏液,有颜色,会影响比色,造成无法测定。但连续流动样品量小,通过二次蒸馏和适当稀释,可以解决样品蒸馏液,有颜色的问题。

### 1 实验部分

#### 1.1 主要仪器、试剂与原理

##### 1.1.1 主要仪器

前处理仪器,采用济南盛泰电子科技有限公司的型号为STEHD-106-3RW的一体化蒸馏仪,后续用荷兰SKALAR分析仪器公司的型号为SkalarSan++的连续流动分析仪。

##### 1.1.2 主要试剂

(1) 抗氧化剂:称取2.0g抗坏血酸,0.1g乙二胺四乙酸二钠,0.5g氢氧化钠,溶于100ml水中。盐酸1+1。(2) 三氯化铁溶液:稀释盐酸50ml于800ml蒸馏水,加入氯化铁1.33g并溶解,定容至1L。(3) 显色剂:稀释盐酸50ml于800ml蒸馏水,加入N,N-二甲基

-1, 4-苯二胺二盐酸盐167mg溶解并混匀, 定容至1L, 加入Brij35并混匀。(4)硫化物标液100mg/L: 由生态环境部环境发展中心环境标准样品研究所制的批号为104441的硫化物标液。

### 1.2 实验原理

亚甲基蓝分光光度法原理: 土壤中的硫化物经酸化生成硫化氢气体后, 通过加热吹气或蒸馏装置将硫化氢气体吹出, 用氢氧化钠溶液吸收, 生成的硫离子在高铁离子存在下的酸性溶液中与N, N-二甲基对苯二胺反应生成亚甲基蓝, 于665nm波长处测量其吸光度, 硫化物含量与吸光度值成正比。

连续流动分析仪原理: 测定硫化物的自动检测是基于如下反应, 在氯化铁溶液中, 硫化物与N, N-二甲基-1, 4-苯二胺二盐酸盐反应, 在660nm测定吸光度。

### 1.3 仪器工作条件

样品时间80sec, 冲洗时间80sec, 空气时间1sec. 取样器与样品泵管之间的连接管使用skarlar5141管, 系统稳定时间需要30min。

### 1.4 实验方法

#### 1.4.1 亚甲基蓝分光光度法

取20g样品(若硫化物浓度高, 可酌情少取样品), 精确到0.01g转移至500ml蒸馏瓶中, 加入100ml水, 再加入5.0ml抗氧化剂溶液, 轻轻摇动, 并加数粒防爆玻璃珠。量取10.0ml氢氧化钠溶液于100ml具塞比色管中作为吸收液, 馏出液导管下端要插入吸收液液面下, 以保证吸收完全。向蒸馏瓶中加入20ml盐酸溶液, 并立即盖紧塞子, 打开冷凝水, 开启加热装置, 以2ml/min-4ml/min的馏出速度进行蒸馏, 当容量瓶中的溶液达到约60ml时, 停止蒸馏。用少量水冲洗馏出液导管, 并入吸收液, 待测。沿瓶口缓慢加入10.0mlN, N-二甲基对苯二胺溶液, 立即密封并充分摇匀。放置10min后, 用水稀释至标线, 摇匀。使用10mm比色皿, 以水作参比, 在波长665nm处测量吸光度。

#### 1.4.2 连续流动法

取20g样品(若硫化物浓度高, 可酌情少取样品), 精确到0.01g转移至500ml蒸馏瓶中, 加入100ml水, 再加入5.0ml抗氧化剂溶液, 轻轻摇动, 并加数粒防爆玻璃珠。量取10.0ml氢氧化钠溶液于100ml具塞比色管中作为吸收液, 馏出液导管下端要插入吸收液液面下, 以保证吸收完全。向蒸馏瓶中加入20ml盐酸溶液, 并立即盖紧塞子, 打开冷凝水, 开启加热装置, 以2ml/min-4ml/min的馏出速度进行蒸馏, 当容量瓶中的溶液达到约80ml时, 停止蒸馏。用少量水冲洗馏出液导管, 并入吸收液, 定容至100ml, 待测。设定好skarlar连续流动分析仪分析条件, 上机测定。

#### 1.4.3 空白试样的测定

按照试样的测定相同步骤进行空白试样的测定。

## 2 结果与讨论

### 2.1 实验关键点

(1) 蒸馏时, 因土质松软, 易爆沸, 故需加玻璃珠防暴沸, 同时蒸馏仪保温功率不宜过高。蒸馏管放入吸收液液面以下, 防损失。同时, 在蒸馏好后, 及时取下, 防倒吸。(2) 实验中加入试剂

要严格控制体积, 尤其是酸和碱, 这样才能保证蒸馏时, 在最合适的p(H值)下蒸馏, pH值条件不合适, 会影响蒸馏效果。(3) 硫化物实验中, 抗坏血酸, 必须现用现配, 短短几个小时, 就会变色失效。所以, 一定要配完, 马上就用。(4) skarlar连续流动分析仪所用的硫化物试剂曲线必须现用现配, 否则试剂不新鲜, 会影响实验效果, 曲线不是新配, 因硫化物见光分解, 且不易保存, 会影响准确度和曲线线性。(5) 仪器基线最好稳定运行半小时, 倒置并轻敲比色皿, 排除可能的气泡干扰, 同时让基线快速稳定到位, 提高实验效果, 减少基线稳定时间。(6) 保证实验都是在要求的温度, PH等条件下实验, 条件实验只有在符合条件要求的蒸馏和上机条件下, 才能做出准确可靠的结果。

### 2.2 检出限

此次实验所用样品为空白样品加标, 共选取了12个样品, 按照要求进行了全流程的检测。根据检测结果, 按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》HJ168-2020方法检出限的一般确定方法, 对含量为预估方法检出限2-5倍的12个空白加标样品进行试验, 计算检出限, “以4倍检出限作为测定下限”, 计算测定下限。

结果按照以下公式计算方法检出限:

$$MDL=t(n-1, 0.99) \times S$$

式中: MDL—方法检出限;  $t(n-1, 0.99)$  为置信度为99%、自由度为n-1时的t值; n为重复分析的样品数, 连续分析12个样品, 在99%的置信区间,  $t(11, 0.99)=2.718$ ;  $S_i$  为12次平行试验。

本次所测的试样的目标物检出含量以及检出限详细结果如下表方法检出限、测定下限数据统计表。

平行样品编号	含量(mg/L)	备注	
测定结果	样品 1	0.019	-
	样品 2	0.019	-
	样品 3	0.018	-
	样品 4	0.018	-
	样品 5	0.018	-
	样品 6	0.018	-
	样品 7	0.018	-
	样品 8	0.019	-
	样品 9	0.018	-
	样品 10	0.018	-
	样品 11	0.019	-
	样品 12	0.019	-
平均值 $\bar{x}$ (mg/L)	0.018	-	
标准偏差 S (mg/L)	0.0005	-	
检出限 MLD(mg/L)	0.0014	-	
检测下限(mg/L)	0.0056	-	

结论: 实验测得硫化物检出限为0.0014mg/L, 测定下限0.0056mg/L, 即20g土壤中硫化物的检出限为0.007mg/kg, 测定下限位0.028mg/kg, 能满足实际检测需求。

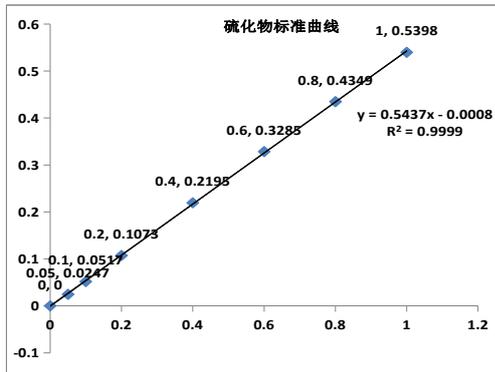
### 2.3 校准曲线

用0.01mol/L氢氧化钠准确稀释批号为104441的硫化物标

液100mg/L为10mg/L的硫化物标液, 现用现配。准确移取0.00mL、0.50mL、1.00mL、2.00mL、4.00mL、6.00mL、8.00mL和10.00mL硫化物浓度为10mg/L的标准使用液于8个100.00mL容量瓶中, 用0.01mol/L氢氧化钠稀释至标线, 摇匀。标准系列浓度分别为0.00mg/L、0.05mg/L、0.10mg/L、0.20mg/L、0.40mg/L、0.60mg/L、0.80mg/L、和1.00mg/L。在波长660nm处测定吸光度。以硫化物浓度(mg/L)为横坐标, 以相应的吸光度值为纵坐标, 建立标准曲线。

按照方法要求进行曲线绘制, 统计结果见下表标准曲线统计结果。

C(mg/L) (X轴)	A-A <sub>0</sub> (吸光度) (Y轴)	A <sub>S</sub> (吸光度)
0.00	0.0000	0.0002
0.05	0.0247	0.0249
0.10	0.0517	0.0519
0.20	0.1073	0.1075
0.40	0.2195	0.2197
0.60	0.3285	0.3287
0.80	0.4349	0.4351
1.00	0.5398	0.5400



2.4 精密度和准确度 (实际样品)

取一份实际样品, 分别做低中高加标, 上机各平行测定6次精密度, 根据6次加标回收率, 得到准确度。结果见下表。结果表明, 相对偏差范围0.00%-1.86%, 加标回收率范围95.5%-98.8%, 精密度和准确度均符合实验要求。

平行号	试样												备注	
	样品1	样品1S1	回收率 (%)	相对偏差 (%)	样品1	样品1S2	回收率 (%)	相对偏差 (%)	样品1	样品1S3	回收率 (%)	相对偏差 (%)		
实际值 (mg/L)	1	0.025	0.216	95.5	0.47	0.025	0.511	97.2	0.00	0.025	0.807	97.8	0.12	--
	2	0.025	0.219	98.5	1.86	0.025	0.513	98.2	0.39	0.025	0.801	97.4	0.62	--
	3	0.020	0.214	97.0	0.47	0.020	0.514	98.0	0.40	0.020	0.806	98.1	0.12	--
	4	0.021	0.212	95.5	1.40	0.021	0.508	97.4	0.59	0.021	0.806	98.1	0.00	--
	5	0.022	0.213	95.5	0.93	0.022	0.512	98.0	0.20	0.022	0.810	98.5	0.50	--
	6	0.021	0.210	98.5	1.40	0.021	0.513	98.4	0.39	0.021	0.804	97.9	0.25	--
平均值 (mg/L)	0.022	0.215	96.8	0.16	0.022	0.512	98.0	0.16	0.022	0.806	98.0	0.06	--	
加标量 (μg)	20.0	--	--	--	60.0	--	--	--	80.0	--	--	--	--	--

2.5 方法比对

采用标准方法《土壤和沉积物硫化物的测定亚甲基蓝分光光度法》(HJ833—2017)对同一实际样品, 与上机方法同样含量低中高加标所得样品, 进行测定, 比较两种不同测定方法测定值

的相对偏差, 结果见下表。结果显示, 两次测定结果基本一致, 无显著偏差。

样品编号	方法比对结果对照表			相对偏差%
	连续流动法mg/L	连续流动法mg/kg	亚甲基蓝分光光度法mg/kg	
样品1s	0.215	1.08	1.02	2.63
样品2s	0.512	2.56	2.46	1.99
样品3s	0.806	4.03	3.92	1.38

3 结语

通过实验表明, 对于土壤样品, 先预蒸馏, 再应用连续流动分析仪上机测试, 方法可行, 结果准确度, 精密度均效果良好, 检出限低, 符合要求, 避免了传统分光光度法因部分溶液, 蒸馏后有颜色, 影响结果的测定。同时, 因仪器法, 速度快, 准确度高, 稳定可靠, 高效, 适用于批量检测, 提高了实验室的工作效率, 减少了手工操作的可能的误差概率, 对实验室的检测工作, 有很大的帮助和实际意义。

[参考文献]

- [1] 苏明玉, 顾晓明, 沈莹. 连续流动分析法测定土壤中的挥发酚[J]. 化学分析计量, 2016, 25(2): 60-62, 68.
- [2] 林休休, 蔡晔, 李月娥. 连续流动分析法测定土壤和底泥中总氰化物的方法研究[J]. 环境科技, 2014, 27(3): 58-61.
- [3] 杨伟明, 石燕丽, 刘仁杰. 全自动流动注射分析仪测定土壤中挥发酚[J]. 山东化工, 2024, 53(24): 125-127.
- [4] 中华人民共和国生态环境部. 环境监测分析方法标准制定技术导则: HJ168-2020[s]. 北京: 中国环境出版社, 2020.
- [5] 中华人民共和国生态环境部. 水质硫化物的测定流动注射-亚甲基蓝分光光度法: HJ824-2017[s]. 北京: 中国环境出版社, 2017.
- [6] 中华人民共和国生态环境部. 土壤和沉积物硫化物的测定亚甲基蓝分光光度法: HJ833-2017[s]. 北京: 中国环境出版社, 2017.
- [7] 沈柳君, 陆文灵, 白梅. 连续流动分析法与亚甲基蓝分光光度法测定水中硫化物的干扰因素研究[J]. 广东化工, 2023, 50(16): 154-156
- [8] 杨子毅. 连续流动分析法和亚甲基蓝分光光度法测定水体中硫化物的比较研究[J]. 仪器仪表与分析监测, 2017, (2): 44-46.
- [9] 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.
- [10] 邓茂, 张永江, 黄晓容. 水质中硫化物的3种分析方法对比试验研究[J]. 西南大学学报(自然科学版), 2022, 44(3): 204-210.
- [11] 黄艺, 匡科, 苏笑明. 直接显色分光光度法测定水中硫化物[J]. 广东化工, 2006, 33(155): 39-40.

作者简介:

张杰(1984—), 男, 汉族, 天津人, 中级工程师, 本科, 研究方向: 环境检测, 化学分析, 岩矿检测。