

硫氰酸汞分光光度法测定氯化氢采样及实验方法改进研究

李立乔

(浙江省丽水生态环境监测中心, 浙江 丽水 323000)

摘要: 氯化氢是一种常见的工业废气, 垃圾焚烧、化工、造纸、电镀等行业都会产生氯化氢废气。氯化氢废气会污染环境, 也是酸雨的构成因素之一, 会对人体健康造成危害。空气中的氯化氢一般以酸雾形式存在, 氯化氢气体溶解于空气中的水蒸气形成盐酸雾, 如果被人吸入, 会刺激黏膜引起气管炎, 同时出现咳嗽、胸闷等症状。硫氰酸汞分光光度法测定氯化氢, 原国标方法未详细描述采样过程, 实验空白值较高, 曲线线性差。文章根据理论研究及实验研究, 提出改进氯化氢的采样方法及实验方法, 改善曲线的线性, 使实验结果更加准确。

关键词: 氯化氢; 硫氰酸汞; 方法改进

中图分类号: X831

文献标识码: A

文章编号: 1674-1064 (2022) 04-007-03

DOI: 10.12310/j.issn.1674-1064.2022.04.003

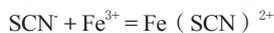
当前, 社会越发重视氯化氢监测, 监测氯化氢的常见方法有离子色谱法和硫氰酸汞分光光度法。污染源的氯化氢监测又以硫氰酸汞分光光度法最为常见, 大部分实验室都在使用这种方法。硫氰酸汞分光光度法测定氯化氢虽然是国标, 一系列实验表明, 使用该方法存在空白值不稳定、易受干扰、曲线线性差等一系列问题。文章通过不断实验研究该方法, 改进采样及分析条件和试剂, 提出了实验中需要注意的问题。

1 方法原理

硫氰酸汞分光光度法测定空气中氯化氢的方法原理如下:

用稀氢氧化钠溶液吸收氯化氢, 吸收溶液中的氯离子和硫氰酸汞反应, 生成难电离的二氯化汞分子, 置换出的硫氰酸根与三价铁离子反应生成橙红色硫氰酸铁络离子, 根据颜色深浅, 用分光光度法测定^[1]。

反应式为:



2 国标方法存在的问题

2.1 空白值高且不稳定

做氯化氢实验时使用的纯水和试剂中含有微量的氯离子, 玻璃器皿在洗涤中会带入微量的氯离子。不同纯水机产生的纯水以及不同试剂厂商生产的试剂含有不同的氯离子,

会对曲线的空白值产生一定影响。因为皮肤和汗液中也含有氯化物, 技术人员在采样及分析过程中容易污染样品, 导致空白值增高。

2.2 选择性差、抗干扰能力差

环境空气和废气中含有大量颗粒物, 这些颗粒物中也会含有氯化物, 在对环境空气或废气进行采样监测时, 如果没有在抽气管末端加上过滤这些颗粒物的装置, 会导致采集到颗粒物中的氯化物监测数据偏高。硫氰酸汞与目标物质反应生成的氯化物不够稳定, 灵敏度较差。氟、溴离子均能与硫氰酸汞发生反应, 影响测定结果。实验室中影响实验结果的物质非常常见。如电极法测定pH值中使用的氯化钾缓冲溶液; 测定挥发酚时会使用氯化铵; 测定石油类时, 破乳步骤会使用氯化钠^[2]。

2.3 硫氰酸铁络离子颜色较浅

方法中, 显色反应产生的橙红色硫氰酸铁络离子颜色不够深, 曲线中不同浓度之间的颜色差异较小。

2.4 曲线难做、线性不好

因为硫氰酸汞分光光度法的干扰因素较多, 显色时的硫氰酸铁络离子颜色较浅, 导致实验结果的回归方程斜率不高, 实验灵敏度较差, 曲线线性不好。即便重复实验, 实验结果依然不理想。

2.5 硫氰酸汞具有毒性

硫氰酸汞具有毒性, 尤其是在酸性环境下, 会释放出剧毒的氰化物和汞蒸气。如果氰化物或汞蒸气被人体吸入, 会对人体造成不可逆的损害。如果大量吸入, 甚至可能会导致实验人员伤亡。

作者简介: 李立乔 (1992—), 男, 本科, 助理工程师, 研究方向: 环境监测。

3 采样改进

因为环境中或多或少都存在着氯化氢或是携带着氯化物的颗粒物,氯化氢采样中极易引入干扰物质,导致实验数据失真。因此,氯化氢的采样要求采样人员具备一定的能力,同时要小心谨慎地操作。采样人员要牢记在采样耗材的选择上,务必选择聚四氟乙烯管连接抽气泵和吸收瓶^[3],或选择硅胶管内衬聚四氟乙烯管的形式。管子要尽可能短,尽可能减少氯化氢的吸附。

同时,由于聚四氟乙烯材质较为坚硬,在管子和吸收瓶的接口部分要使用聚四氟乙烯胶带缠住,保证系统气密性完好。所有吸收瓶都不能使用自来水冲洗,必须使用去离子水冲洗,因为城市自来水中含有微量的氯离子,会严重影响实验数据的准确性。也可配制2%的氢氧化钠溶液先浸泡瓶子,再用去离子水彻底冲洗。采样人员在采样过程中应全程佩戴手套,防止皮肤接触采样容器导致污染。

国标方法中建议采用滤膜夹套在采样管前,排除空气颗粒物中氯化物的干扰。根据实际使用情况,如果采用滤膜夹套采样,会导致抽气泵流量下降,无法达到原来设定的采样流量。根据反复试验,使用采样管上套上滤膜并用橡皮筋固定的方式采样,既排除了空气颗粒物中氯化物的干扰,又保证流量的稳定性。

如果采集的是废气中的氯化氢,要适当调整氢氧化钠吸收液的浓度配制,调整为2 mol/L,保证废气中氯化氢的吸收效率。采样废气样品时,一定要将采样管加热到120℃后再采样。使用未加热的采样管采样,会严重降低系统的采样效率,达不到准确分析的要求。

每一次外出采样前,应先连接好系统,将吸收瓶串联好,在采样管上套滤膜并用橡皮筋固定,之后要检查仪器的气密性,气密性检查通过后方可采样。

采样用的仪器流量要定期校准,确保流量的准确性。本标准方法的检出限较高,无论是采集废气中的氯化氢还是环境空气中的氯化氢,一定要注意携带装有去离子水的吸收瓶作为全程序空白样。如果全程序空白样中检出氯化氢含量,那么采集样品作废。环境空气氯化氢的采样时间为60 min,采样流量为1 L/min,采样体积为60 L;废气中氯化氢的采样时间可以根据废气中氯化氢的浓度适当调整,但是同样要注意不能采集到废气中的颗粒物导致监测数据失真。采集完成的样品如果不能立即分析,要把样品密封后放入冰箱,在2℃~5℃条件下冷藏保存,保存期限不能超过48 h^[4]。

4 实验改进

4.1 实验前准备

仪器使用上海仪电的722G型可见分光光度计,实验用

水为去离子水,试剂均选用优级纯水。质控样选用国家标样所得氯化物标准溶液配制。0.04%硫氰酸汞—乙醇溶液:用天平准确称取0.04 g硫氰酸汞,加入乙醇配制成100 ml乙醇溶液,放置一周后吸取上清液至试剂瓶中备用。0.40%硫氰酸汞—乙醇溶液:用天平准确称取0.40 g硫氰酸汞,加入乙醇配制成100 ml乙醇溶液,放置一周后吸取上清液至试剂瓶中备用。

硫氰酸汞较难溶解,配制试剂可以使用超声加速硫氰酸汞溶解。3.0%硫酸铁铵溶液:用天平准确称取3.0 g硫酸铁铵,用(1+1.5)高氯酸溶液溶解并稀释至100 ml。氢氧化钠吸收液:用天平准确称取2.0 g氢氧化钠,溶于1 000 ml去离子水中。氯化钾标准储备液:称取2.045 g优级纯氯化钾,在烘箱中以110℃烘干2 h,再将其转移至1 000 ml的量瓶中并用0.2%氢氧化钠吸收液定容。因为硫氰酸汞具有毒性,在实验中一定要小心谨慎,要佩戴好口罩。涉及硫氰酸汞溶液的移取或配制要在通风柜中进行,切勿将硫氰酸汞与酸性溶液接触。

4.2 不同浓度的硫氰酸汞对空白值和灵敏度的影响

取16支10 ml具塞比色管按表1配制两组标准系列:

表1 配制两组标准系列

管号	氯化钾标准使用液 (ml)	氢氧化钠吸收液 (ml)
0	0	5.00
1	0.20	4.80
2	0.40	4.60
3	0.60	4.40
4	0.80	4.20
5	1.00	4.00
6	1.50	3.50
7	2.00	3.00

在上述两组标准系列中,每根比色管中加入2.00 ml硫酸铁铵溶液,第一组标准系列中的每根比色管加入0.04%硫氰酸汞—乙醇溶液1.00 ml,第二组标准系列中的每根比色管加入0.40%硫氰酸汞—乙醇溶液1.00 ml。在室温下放置25 min,在波长460 nm处,以水为参比,用20 mm比色皿测定各管吸光度,并绘制工作曲线。重复4次实验。

表2 加入0.04%硫氰酸汞—乙醇溶液各比色管的吸光度

管号	氯化氢含量 (ug)	吸光度a	吸光度b	吸光度c	吸光度d
0	0	0.075	0.080	0.081	0.071
1	2.0	0.092	0.098	0.095	0.091
2	4.0	0.112	0.117	0.120	0.096
3	6.0	0.136	0.142	0.141	0.126
4	8.0	0.156	0.155	0.152	0.149
5	10.0	0.181	0.186	0.182	0.172
6	15.0	0.221	0.225	0.228	0.224
7	20.0	0.27	0.261	0.263	0.251

曲线的回归方程分别为:

$$y = 0.0099x + 0.0753, r = 0.9986;$$

$$y = 0.0093x + 0.0824, r = 0.9963;$$

$$y = 0.0094x + 0.0814, r = 0.9968;$$

$$y = 0.0096x + 0.0699, r = 0.9928.$$

表3 加入0.40%硫氰酸汞—乙醇溶液各比色管的吸光度

管号	氯化氢含量 (ug)	吸光度A	吸光度B	吸光度C	吸光度D
0	0	0.095	0.101	0.110	0.103
1	2.0	0.121	0.129	0.135	0.128
2	4.0	0.149	0.156	0.162	0.157
3	6.0	0.176	0.180	0.188	0.184
4	8.0	0.202	0.208	0.205	0.207
5	10.0	0.230	0.233	0.231	0.230
6	15.0	0.290	0.299	0.297	0.291
7	20.0	0.365	0.361	0.359	0.352

曲线的回归方程分别为:

$$A.y = 0.0134x + 0.095, r = 0.9996;$$

$$B.y = 0.013x + 0.1028, r = 0.9999;$$

$$C.y = 0.0124x + 0.1103, r = 0.9994;$$

$$D.y = 0.0124x + 0.1058, r = 0.9995。$$

从表3中可以看出,使用0.4%硫氰酸汞—乙醇溶液相比表2中使用0.04%硫氰酸汞—乙醇溶液的曲线线性更好,斜率更高,空白稍高。硫氰酸汞—乙醇溶液的加入浓度对吸光度影响较大,通过实验表明,在试剂及容器没有被污染的情况下,硫氰酸汞的加入量会影响空白值的大小。最后的质控样结果如表4所示。

表4 质控样结果

(氯化物质控样编号201848,浓度7.43 mg/L \pm 0.24)

曲线	a	b	c	d	A	B	C	D
结果 (mg/L)	7.03	7.24	7.15	7.14	7.39	7.44	7.48	7.50

根据各条曲线算出的质控样的结果得出结论,使用0.4%硫氰酸汞—乙醇溶液相比使用0.04%硫氰酸汞—乙醇溶液的曲线更加准确。

5 讨论

5.1 排除干扰因素

因为该方法抗干扰能力差、选择性差,所有步骤一定要小心谨慎地完成。实验中尽量选择优级纯试剂,确保该试剂没有被污染。实验中会使用玻璃器皿,都要使用2%的氢氧化钠溶液浸泡,再用去离子水充分洗涤,严禁使用自来水冲洗,风干或烘干后再使用,确保玻璃器皿尽可能不受干扰。

通过以上方法可以降低空白值,保证空白值的稳定性,保证曲线良好的线性关系,确保检测结果准确可靠。氯化氢实验中使用的所有玻璃器皿都不能与其他无机分析项目的实验器皿混用。其他实验使用的玻璃器皿多少会含有氯化物,氯化氢实验对氯化物又非常敏感,为防止项目间的交叉污染,氯化氢的实验用玻璃器皿必

须专用。同时,每次实验分析要使用同一批次的试剂及去离子水。

5.2 提高方法的灵敏度

通过比较实验得出结论,增大硫氰酸汞乙醇溶液的浓度,空白值增加不多,但曲线的斜率及线性却有明显的改善。笔者使用0.4%的硫氰酸汞—乙醇溶液代替国标方法中0.04%的硫氰酸汞—乙醇溶液改善线性。

5.3 准确加入显色剂

在其他条件下不产生问题时,显色剂的加入量是最大的影响因素。因为硫酸亚铁铵自带颜色产生干扰,显色反应是由硫氰酸汞—乙醇溶液与硫酸亚铁铵反应而显色,两者加入的量必须准确无误,只有这样,才能确保实验结果准确。

6 结语

通过文章的一系列研究,笔者认为造成试剂空白值偏高且不稳定、标准曲线线性差的原因有以下四点:实验试剂本身纯度不够高,氯化物含量较高;实验试剂在使用或者保存中受到了污染;实验室的去离子水中含有微量的氯离子干扰实验;显色剂加入量不够准确。

如果试剂纯度较高,要完善试剂的保存环境;实验中尽可能使用氯离子含量较低的去离子水或纯净水;使用氢氧化钠溶液浸泡玻璃器皿,再使用去离子水洗净,尽可能不要使用自来水冲洗,且玻璃器皿在彻底风干或烘干后再使用;氯化氢实验分析使用的玻璃器皿不得与其他无机分析项目的玻璃器皿混用。另外,通过0.4%硫氰酸汞—乙醇溶液代替0.04%硫氰酸汞—乙醇溶液,提高方法的灵敏度,提高曲线斜率,改善曲线线性。如果做到以上几点,就能取得令人满意的实验结果。

参考文献

- [1] 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[M].4版(增补版).北京:中国环境科学出版社,2008.
- [2] 李婷婷,李丽.氯化氢(硫氰酸汞分光光度法)测定中若干问题探讨[J].环境科技,2009(2):55-57.
- [3] HJ/T 27-1999,固定污染源排气中氯化氢的测定硫氰酸汞分光光度法[S].北京:中华人民共和国生态环境部,2000.
- [4] 罗莉,李玲.硫氰酸汞分光光度法测定空气中氯化氢的条件控制[J].四川环境,2006(5):50-52.