

· 环境风险防控 ·

硫酸钡比浊改进法在测定森林地表径流中硫酸根含量的应用

李朝英¹, 郑路^{1,2}

(1. 中国林业科学研究院热带林业实验中心, 广西 凭祥 532600;
2. 广西友谊关森林生态系统国家定位观测研究站, 广西 凭祥 532600)

摘要: 为了准确高效地测定地表径流中硫酸根含量, 该试验探讨阿拉伯胶稳定剂用量、加入酸量、氯化钡状态等对硫酸钡比浊体系的影响。结果表明, 加入0.25%阿拉伯胶1.5 mL, 加入0.5%硝酸溶液0.5 mL, 加入氯化钡颗粒0.2 g, 待测液摇匀静置15~60 min, 阿拉伯胶稳定剂存放30 d, 线性范围在0~8 mg/L, R^2 为0.999, 线性良好。实际检测样品的变异系数<12%, 回收率在90%~110%之间, 检测结果的精密度与准确性较高。与国标方法及其他改进方法相比, 该试验方法操作简单, 检测高效准确, 适用于批量水样的硫酸根含量的测定。

关键词: 比浊改进法; 森林地表径流; 硫酸根含量

中图分类号: X824, S132

文献标志码: A

DOI: 10.16803/j.cnki.issn.1004-6216.2018.05.021

Improvement of Barium Sulfate Turbidimetry for Determination of Sulfate Content in Forest Surface Runoffs

Li Zhaoying¹, Zheng Lu^{1,2}

(1. Experimental Center of Tropical Forestry, Chinese Academy of Forestry, Pingxiang 532600, China;
2. The National Research Station of Guangxi Youyiguan Forest Ecosystem, Pingxiang 532600, China)

Abstract: With the aim at determination of the sulfate content in forest surface runoffs accurately and efficiently, the effects of the amounts of Arabia gum stabilizer and acid and Barium chloride state on the stability of barium sulfate dispersion system were discussed. The results showed that under the conditions that the mount of Arabia gum stabilizer of 0.25% was 1.5 mL, the mount of nitric acid of 0.5% was 0.5 mL, the mount of Barium chloride crystal was 0.2 g, the storage time of the solution to be determined was between 15~60 min, and the storage time of Arabia rubber stabilizer was less than 30 days, the standard curve was ranged between 0 and 8 mg/L with a good linear relation of $R^2 = 0.999$. The precision of variation was less than 12%, the recoveries were in the range of 90~110%, and the precision and accuracy of the test results were relatively higher. Compared with the national standard method and other improved methods, the test method was simple, efficient and accurate, and suitable for the determination of sulfate content in batch water samples.

Keywords: Turbidimetry Improvement Method; Forest Surface Runoff; Sulfate Content

CLC number: X824, S132

森林水循环是森林生态系统研究的核心之一。森林水在植被冠层、土壤层等不同界面层次中水分截留、蒸发、储蓄、下渗等作用下, 化学物质随之再分配, 随径流汇集并输出。地表径流水化学组分及变化体现了地质、大气降水以及人类活动的影响^[1-3]。随着工业发展, 环境污染日益严重, 特别是酸雨对森林、湖泊及土壤等生态系统危

害明显, 是国内外关注的环境难题。地表径流中硫酸根含量的监测对环境监管与保护有着重要的意义^[4-6]。硫酸根的检测方法主要有离子色谱、硫酸钡重量法、比浊法、容量法、铬酸钡光度法等。离子色谱法仪检测准确高效, 但仪器昂贵, 尚未普及。重量法及容量法操作繁琐, 检测效率低。铬酸钡光度法线性关系较差, 检出限高, 不适用于硫

收稿日期: 2018-05-28

基金项目: 广西友谊关森林生态系统国家定位观测研究站基金资助(2017-LYPT-DW-073)

作者简介: 李朝英(1971-), 女, 实验师。研究方向: 土壤检测分析。E-mail: lzying1877@sina.com

通信作者: 郑路(1968-), 男, 博士、高级工程师。研究方向: 森林生态学, E-mail: pxrlsys@sina.com

酸根含量低于 8 mg/L 的样品。比浊法检测条件苛刻,不易控制,线性关系差,重复性差^[7-8]。由于比浊法操作简单,在快速测定硫酸根方面有较强的应用优势,比浊法不断被改进,如以明胶、聚乙烯醇(PVA)等代替国标中的丙三醇与乙醇混合稳定剂,以氯化钡液体代替氯化钡颗粒等,但有资料指出明胶配制不便,空白值高,重复性差;PVA 难溶于水,配制费时,且存放 1 d 的 PVA 溶液即影响检测的准确性^[9-11]。鉴此,实验提出以阿拉伯胶为稳定剂,对阿位伯胶用量、待测液 pH 值、氯化钡加入状态和加入量选择讨论,以期建立一种操作简单,检测准确、稳定、高效的比浊改进法。

1 实验材料及方法

1.1 试剂及仪器

硝酸,阿拉伯胶,0.1 mg/mL 硫酸根标液,氯化钡颗粒(粒径在 0.25 ~ 1 mm 之间),甘油,无水乙醇,浓盐酸,硫酸钾,氯化钠,以上试剂均为分析纯级别。

电子分析天平(万分之一精度),调温电炉,振荡机,765 紫外分光光度计,加热磁搅拌器,烘箱。

1.2 样品来源

2016 年 9 ~ 12 月采集位于中国林科院热带林业实验中心伏波实验场的广西友谊关森林生态系统国家定位观测研究站地表径流 20 个水样。

1.3 试验方法

1.3.1 检测条件的选择 分别抽取 0.1 mg/mL 硫酸根标液 0、0.5、1、2、4 mL 4 组,加入 0.5% (V/V) 硝酸、0.25% 阿拉伯胶、氯化钡,定容 25 mL 后上下摇动 5 次(即得硫酸根浓度为 1、2、4、8、16 mg/L 的溶液),静置后于波长 420 nm 处检测。试验分别在阿拉伯胶、硝酸、氯化钡加入量或状态不同,比浊稳定时间及阿拉伯胶稳定剂存放时间不同的条件检测分析,以选择适宜的检测条件。

1.3.2 实验方法的精密度和准确性检验 20 个水样各抽取 10 mL,按 1.3.1 检测;样品 2、样品 4 分别加入 0.5、1 mL 的 0.1 mg/mL 硫酸根标液,按 1.3.1 检测。

1.3.3 该试验方法、国标比浊法及改进方法 1 检测结果比较 国标比浊法:抽取 0.1 mg/mL 硫酸根标液 0、0.5、1、2、4 mL,加入 1 mL 稳定剂(75 g 氯化钠溶呈 300 mL 水中,加入 30 mL 浓盐酸和 100 mL 无水乙醇,50 mL 甘油,混合均匀),加入 0.2 g 氯化钡,放在磁力搅拌器上定速搅拌 1 min + 5 s,立即把浊液倒入 1 cm 比色槽,静止 4 min,于波长 420 nm 处测定^[7]。

改进方法 1:抽取 0.1 mg/mL 硫酸根标液 0、0.5、1、2、4 mL,加入 1 mL 稳定剂(50 mL 的 5% 氯化钡溶液,25 mL 无水乙醇,25 mL 甘油混合液),加入 10% 氯化钡 0.5 mL,振荡 1 min,静置 10 min。以空白为参比,于波长 420 nm 处测定^[11]。

该试验方法:抽取 0.1 mg/mL 硫酸根标液 0、0.5、1、2、4 mL,同 1.3.1 操作。

2 结果与分析

2.1 阿拉伯胶、硝酸及氯化钡加入条件的选择

阿拉伯胶不同加入量所测硫酸根含量的测定结果,见图 1。

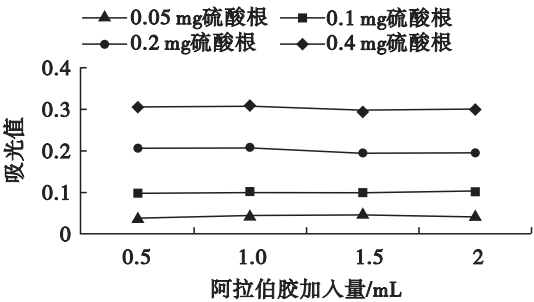


图 1 阿拉伯胶不同加入量所测硫酸根含量的测定结果

0.25% 阿拉伯胶加入 0.5 ~ 2 mL,硫酸根 0.1 ~ 0.4 mg 的检测结果趋于一致,但阿拉伯胶加入量 0.5、2 mL 时,0.1 mg 硫酸根的检测结果偏低。因此,0.25% 阿拉伯胶适宜加入量 1 ~ 1.5 mL。该试验选择加入阿拉伯胶 1.5 mL。

硝酸不同加入量所测硫酸根含量的测定结果,见图 2。

0.5% 硝酸加入量小于 0.5 mL,吸光值偏小且不稳定,加入量为 0.5 mL、0.75 mL 的吸光值趋于稳定。故 0.5% 硝酸的适宜加入量为 0.5 mL。

氯化钡不同加入条件下所测硫酸根含量的测定结果,见图3。

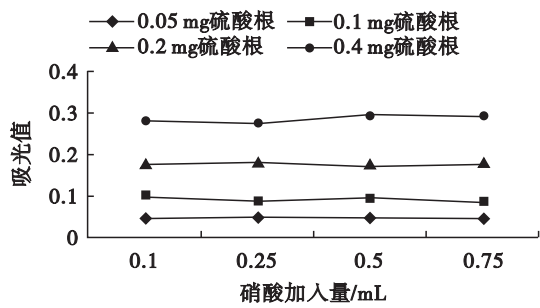


图2 硝酸不同加入量所测硫酸根含量的测定结果

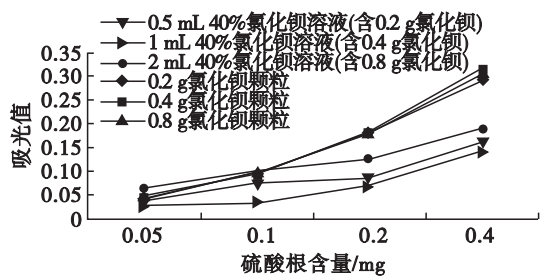


图3 氯化钡不同加入条件下所测硫酸根含量的测定结果

加入氯化钡晶体0.2 g、0.4 g、0.8 g的测定结果趋于一致。加入不同量40%氯化钡溶液,所含氯化钡分别为0.2 g、0.4 g、0.8 g,所测硫酸根含量随着加入氯化钡溶液量增加呈上升趋势,但所测硫酸根含量均低于加入氯化钡颗粒的。可见,加入氯化钡颗粒更适宜于比浊法检测,考虑到检测成本,该试验选择加入0.2 g氯化钡颗粒。

2.2 检测稳定时间及阿拉伯胶存放时间的选择

待测液静置不同时间所测硫酸根含量的测定结果,见图4。

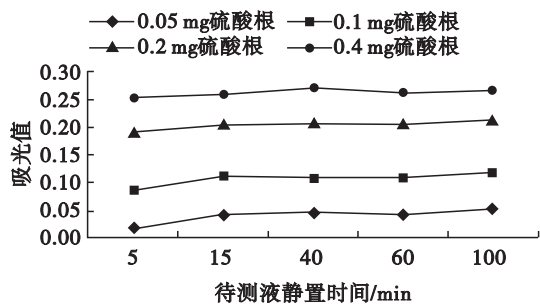


图4 待测液静置不同时间所测硫酸根含量的测定结果

待测液搅匀静置15 min前,吸光值偏低,静置15~60 min,吸光值保持稳定,静置100 min的吸光值呈升高趋势。故待测液静置15~60 min为

适宜检测时段。

阿拉伯胶存放不同时间所测硫酸根含量的测定结果,见图5。

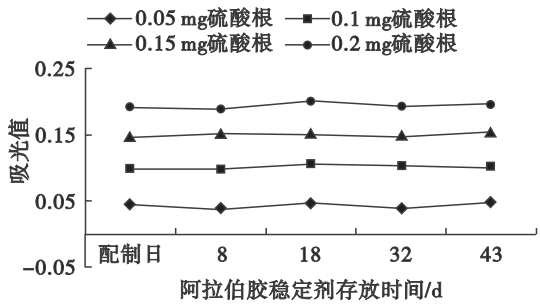


图5 阿拉伯胶存放不同时间所测硫酸根含量的测定结果

阿拉伯胶稳定剂室温(20~30℃)存放0~43 d所测结果稳定,趋于一致。该试验选择阿拉伯胶稳定剂存放30 d。

2.3 方法精密性及确性检验及线性范围

该项试验提出的比浊改进法在硫酸根含量(mg)在0~8 mg/L时,线性方程 $y = 40.47x + 0.049$, $R^2 = 0.999$;硫酸根含量(mg)在0~16 mg/L时,线性方程 $y = 52.46x - 0.666$, $R^2 = 0.969$ 。可见,硫酸根含量线性范围在0~8 mg/L,线性关系良好,检测更准确。

方法的精密性检验试验见表1。检测结果的SD在0.08~1.90之间,硫酸根含量小于2 mg/L的两个样品的CV在9.3%~11.76%之间,硫酸根含量在5.52~36.39 mg/L之间的4个样品的CV均小于9%。

方法的准确性检验试验见表2。两个样品加标后检测结果的SD在0.53~0.88之间,RSD小于10%,回收率在90%~110%之间。可见方法精密性与准确性较高。

2.4 该试验方法、国标方法及原改进方法1的比较

3种检测方法的线性方程,见图6。

该试验方法的测定结果高于改进方法1和国标方法。硫酸根浓度0~8 mg/L之间,线性方程 $y = 40.47x + 0.049$, $R^2 = 0.999$;改进方法1的线性方程 $y = 55.73x + 0.423$, $R^2 = 0.985$;国标方法的线性方程 $y = 71.10x + 0.246$, $R^2 = 0.977$ 。可见,该试验方法的线性最佳,检测灵敏度更高,更适宜于比浊检测。

表 1 方法的精密度检验试验($n=5$)

样品	均值/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	SD	$CV\%$
1	8.19	0.44	5.36
2	0.84	0.08	9.30
3	36.39	1.90	5.22
4	5.52	0.49	8.81
5	1.73	0.20	11.76
6	11.51	0.92	7.96
7	1.22	0.07	5.71
8	6.80	0.22	3.17
9	29.26	1.15	3.94
10	4.78	0.29	6.05
11	8.75	0.45	5.19
12	3.36	0.28	8.40
13	2.15	0.20	9.23
14	5.73	0.21	3.65
15	2.22	0.15	6.87
16	1.82	0.19	10.59
17	16.94	0.36	2.13
18	7.20	0.21	2.95
19	2.81	0.27	9.68
20	1.11	0.15	13.09

3 讨论与结论

(1)该项试验提出的比浊改进法的优化检测条件为,0.5% 硝酸加入量为 0.5 mL,0.25% 阿拉伯胶加入量为 1.5 mL,氯化钡颗粒加入量为 0.2 g,待测液摇匀静置 15~60 min 为最佳检测时段。硫酸根含量线性范围为 0~8 mg/L, $R^2=0.999$,精密度及准确性高。方法操作简单,检测准确高效,重复性好。阿拉伯胶稳定剂易于配制,存放时间可达 30 d,满足实验室批量溶液样品的硫酸根含量检测要求。

(2)阿拉伯胶与乙醇-甘油-氯化钠-盐酸和乙醇-甘油两种稳定剂相比,阿拉伯胶具有弱酸性多糖大分子结构,更易吸附硫酸钡晶体,并形成稳定的聚合体系,比浊检测稳定准确。故阿拉伯胶稳定剂更适用于比浊检测。氯化钡液体与硫酸根形成的硫酸钡晶体的均匀性欠佳,氯化钡颗粒和硫酸根生成的硫酸钡晶体均匀,在阿拉伯胶稳定剂的作用下,更适用于比浊检测^[12-14]。

表 2 方法的准确性检验试验($n=5$)

样品	加标量/ mg	硫酸根含量/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$			均值/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	SD	$RSD/\%$	本底值/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	回收率/ $\%$
2	0.050	5.97	5.15	4.99	5.37	0.53	9.79	0.84	90.61
4		10.19	10.96	9.57	10.24	0.70	6.80	5.52	94.38
2	0.100	9.93	10.86	9.11	9.97	0.88	8.78	0.84	91.28
4		17.09	16.31	15.49	16.30	0.80	4.90	5.52	107.74

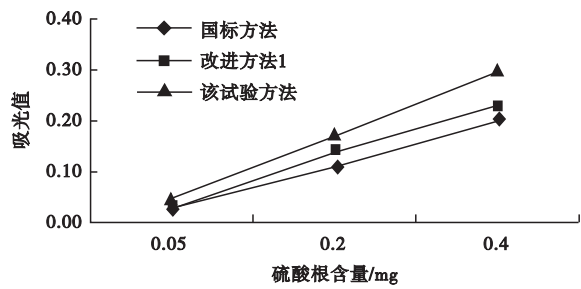


图 6 3 种检测方法的线性方程

(3)该项试验建立了一种以阿拉伯胶为稳定

剂的比浊改进法,线性范围在 0~8 mg,较国标方法的检测范围小,但该方法操作简单,准确高效,重现性好。所用阿拉伯胶稳定剂易于配制,存放时间长,无需搅拌器,人工统一摇动比色管 5~6 次即可,阿拉伯胶稳定剂与硫酸钡晶体形成的聚合体系可稳定 45 min,足以保证半个工作日完成 40~50 个样的检测。方法优于国标方法以及现有其他改进方法,适用于批量地表径流类水样中硫酸根的快速检测分析。

参 考 文 献

[1]刘世荣,常建国,孙鹏森.森林水文学:全球变化背景下的森林与水的关系[J].植物生态学报,2007,31(5):753-756.

[2]郑绍伟,黎燕琼,慕长龙.森林水文研究概述[J].世界林业研究,2009,22(2):28-33.

[3]王璟.大气降水中离子化学特征及来源分析[J].2012,37(3):73-79.

[4]易浩宇,闫文德,梁小翠,等.酸雨胁迫下樟树林降水中无机阴离子变化特征[J].生态学报,2014,34(22):6528-6537.

[5]Webster M,Sokolow A P,Reilly J M,et al. Analysis of climate policy targets under uncertainty [J]. Climatic Change,2012,112(3-4):569-583.

[6]王文兴,许鹏举.中国大气降水化学研究进展[J].化学进展,2009,21(3):266-281.

[7]中国标准出版社第二编辑室,环境监测方法标准汇编.水环境[M].北京:中国标准出版社,2007.

[8]王永根.比浊法测定饮用水中硫酸盐的改进[J].浙江预防医学,2007,19(6):102.

[9]王茂志,吕早生,徐珍.紫外分光光度法测定混合溶液中NO₃和SO₄浓度[J].化学与生物工程,2016,33(7):68-70.

[10]冉广芬,马海州.硫酸根分析技术及应用现状[J].盐湖研究,2009,17(4):58-62.

[11]詹文毅,江国庆,姜国民,等.紫外分光光度法直接测定常量硫酸根[J].理化检验-化学分册,2016,52(2):159-162.

[12]张建荣,舒云波,马晓伟,等.阿拉伯胶的性质研究[J].农产品加工学刊,2009(4):62-63,82.

[13]席改卿,庞秀言.硫酸钡比浊法分散体系的稳定性研究[J].河北师范大学学报(自然科学版),2007,31(4):503-505.

[14]杜斌,王淑仁,魏琴,等.非离子型微乳液介质-硫酸钡浊度法测定硫酸根[J].分析化学,1995,23:662-664.

(上接第105页)

(2)通过时间序列模型预测2018年有机类污染物、营养类污染物、油类污染物及重金属类污染物入海总量分别为1 115 341、41 805、619和479 t。有机类污染物、营养类污染物和油类污染物入海总量较2017年均有所不同程度减少,重金属类污染物入海总量较2017年略微增加。各污染物入海总量基本保持稳定,说明闽江水质状况将逐步得到改善。

(3)建议有关部门进一步推进闽江流域产业结构调整,确保企业污水达标排放;健全乡镇截污治污工程体系建设,重点加强点源污染物排放的管理与控制;加强闽江入海口环境监测,促进流域经济社会的全面可持续发展。

参 考 文 献

[1]刘修德.福建省海湾数模与环境研究[M].北京:海洋出版社,2009.

[2]李巍,陈涵贞,苏德森,等.闽江水域水质时空分布探索性研究[J].农业系统科学与综合研究,2011,27(4):418-422.

[3]陈超,黄东风,邱孝煊,等.闽江中上游流域农业面源污染调查评估及其防治技术探讨[J].农业环境科学学报,2007,26(增刊):368-374.

[4]段勇,张玉珍,李延风,等.闽江流域畜禽粪便的污染负荷及其环境风险评价[J].生态与农村环境学报,2007,23(3):55-59.

[5]程学宁,汤云,卢毅敏.基于多元统计分析的闽江水质时空变化特征[J].水资源与水工程学报,2016,27(6):89-94.

[6]唐宗鑫,简文彬.闽江下游水质预测的时间序列模型[J].水利科技,2002(2):7-9.

[7]杜强,贾丽艳.SPSS统计分析从入门到精通[M].北京:人民邮电出版社,2011.

[8]黄杰,钱瑾,殷浩文,等.ARIMA模型在苏州河总磷预测中的应用[J].环境工程学报,2007,1(1):139-143.

[9]杨位钦,顾岚.时间序列分析与动态数据建模[M].北京:北京工业学院出版社,1986:361.

[10]龚绍琦,黄家柱,李云梅,等.应用时间序列分析法对太湖叶绿素-a含量的动态研究[J].海洋与沼泽,2008,39(6):591-598.

[11]龚绍琦,黄家柱,李云梅,等.时间序列分析法在太湖总磷含量动态模拟中的应用[J].地理与地理信息科学,2006,22(6):89-93.

[12]陈传明.闽江流域工业结构与布局对环境的影响[J].福建地理,2000,15(1):14-17.