

分光光度法测定海水中的硫化物

张伶俐 纪文强 季刚

青岛斯八达分析测试有限公司

DOI:10.12238/eep.v3i8.1001

[摘要] 在环境分析中,硫化物指的是水溶性无机硫化物和酸溶性金属硫化物,包括溶解性的 H_2S 、 HS^- 、 S^{2-} 和存在于悬浮物中的可溶性硫化物。目前测定水中硫化物方法主要有容量法、光度法、电极电位法、催化库仑法、示波极谱法、原子吸收法、化学发光法和阴极溶出伏安法等,但常用的只有碘量法及N,N-二甲基对苯二胺分光光度法。本文采用亚甲蓝分光光度法测定海水中硫化物时,由于海水中的还原性物质,和悬浮物对测定有干扰,故测定前需使用适当的预处理方法将硫化物与干扰物质分离,无色透明、不含悬浮物的水样,可采用富集离心法进行预处理。

[关键词] 海水; 硫化物; 分光光度法; N,N-二甲基对苯二胺; 硫酸铁铵

中图分类号: O657.31 **文献标识码:** A

海水以及生活污水,通常会含有硫化物,其中一部分在厌氧条件下,因细菌作用,是由含硫有机物的分解或者硫酸盐被还原产生的。某些工矿企业,如造气、焦化、造纸、选矿、制革和印染等工业废水也含有硫化物。

海水中水溶性硫化物易释放 H_2S 从而消耗水中的氧气,对海水中生物有强烈的危害,严重者会破坏海洋生态环境。硫化氢容易从水中逸散于空气中,并且产生刺激性气味,毒性大,它可与人体内的细胞色素、氧化酶以及此类物质中的二硫键($-S-S-$)作用,影响细胞的氧化过程,造成人体细胞组织缺氧,从而危及人类生命。因此,硫化物作为海洋环境污染的一个重要指标,本方法研究了使用紫外分光光度法,快速准确的测定海水中硫化物含量。

本方法适用于海水中所含硫化物浓度的水样分析。

因现有国标GB 17378.4-2007海水

中硫化物的检测方法只适用于大洋、河口、近岸水体中的硫化物浓度为 $10\mu g/L$ 以下的海水样,而GB 3097-1997海水水质标准中一、二、三、四类硫化物浓度限值分别是 $0.02mg/L$ 、 $0.05mg/L$ 、 $0.10mg/L$ 、 $0.25mg/L$ 。本方法满足海水硫化物测试含量范围的四类要求。

本实验方法检出限为 $0.9\mu g/L$ 。

本方法的原理是首先通过乙酸锌与氢氧化钠作用使之富集,然后在酸性含 Fe^{3+} 的溶液中, S^{2-} 与对氨基-N,N-二甲基苯胺二盐酸盐作用,生成亚甲蓝,其颜色深度与水中 S^{2-} 浓度成正比,于 $650nm$ 波长处测定吸光值。

1 仪器与试剂

紫外分光光度计、岛津AUW-220D分析天平、10mm比色皿、50mL比色管、离心机、不同规格移液枪、容量瓶。

2 试验部分

2.1 溶液配制

2.1.1 去离子水

2.1.2 硫酸铁铵溶液: 称取 $31.25g$ 硫酸铁铵 $[Fe(NH_4)(SO_4)_2 \cdot 12H_2O]$ 于 $250mL$ 烧杯中,加入 $100mL$ 水, $6.25mL$ 浓硫酸,加水稀释至 $250mL$,混匀。如出现浑浊则需过滤后使用。

2.1.3 对氨基-N,N-二甲基苯胺二盐酸盐溶液: 称取 $2g$ 对氨基-N,N-二甲基苯胺二盐酸盐 $[NH_2C_6H_4N(CH_3)_2 \cdot 2HCl]$,化学纯溶于 $650mL$ 水中,在不断搅拌下,缓慢加入 $200mL$ 硫酸($\rho 1.84g/mL$),待其冷却,用去离子水稀释至 $1000mL$,混匀,盛于棕色试剂瓶中,置于冰箱保存。

2.1.4 乙酸锌溶液($220g/L$): 称取 $220g$ 乙酸锌 $[Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O]$ 溶于 $800mL$ 去离子水中,定容至 $1000mL$ 。

2.1.5 淀粉溶液($5g/L$): 称取可溶性淀粉(化学纯) $1.25g$,先用少量去离子水调成糊状,加入 $100mL$ 沸水,搅匀。继续煮至透明。冷却后,加入 $1.25mL$ 冰乙酸,稀释至 $250mL$,盛于试剂瓶中。

3 结语

本文通过对武汉市农村生活污水处理设施进水污染物特征关系的研究,评价出各区生活污水水质组成对处理工艺选择的影响,对各区选择合适的污水处理工艺提供了可靠参考。

[参考文献]

- [1] 龚路军,韩炜,李明.武汉市村组级人工湿地污水处理系统的现状与建议[J].环境科学与技术,2010,33(12):693-696.
- [2] 周兰影.水体TOC、COD、BOD相关性分析及应用[D].吉林农业大学,2002.

- [3] 王晓丹,龙腾锐,丁文川,等.重庆市典型小城镇污水处理厂进水水质特征分析[J].西南大学学报(自然科学版),2012,34(1):117-121.

- [4] 郑兴灿,李亚新.污水除磷脱氮技术[M].北京:中国建筑工业出版社,1998.

2.1.6 硫化钠 (Na₂S · 9H₂O) 溶液: 10g/L。

2.1.7 高锰酸钾溶液: c(1/5KMnO₄) = 0.01mol/L。

2.1.8 硫酸溶液 (1+3): 边搅拌边将1体积硫酸 (H₂SO₄, ρ = 1.84g/mL) 缓慢加至3体积水中, 趁热滴加高锰酸钾溶液 (见2.1.7) 至溶液显微红色不褪为止, 盛于试剂瓶中。

2.1.9 硫代硫酸钠标准溶液 (0.01mol/L): 称取2.5g 硫代硫酸钠 (Na₂S₂O₃ · 5H₂O) 溶解于刚煮沸冷却的水中, 加入0.2g左右碳酸钠, 移入棕色试剂瓶中, 稀释至1L, 混匀, 置于阴凉处, 8d-10d后标定其浓度。

2.1.10 氢氧化钠 (NaOH) 溶液: 6mol/L。

2.1.11 硫化物贮备液 (0.01%氢氧化钠): 购买市售硫化物标准溶液1000mg/L。

2.1.12 硫化物标准使用液的配制:

① 吸取一定量的硫化物贮备液 (2.1.11), 用水稀释成1.00mL含5.0ug 硫化物 (S²⁻) 的标准使用液, 临用时现配。

② 吸取一定量的硫化物贮备液 (2.1.11), 移入已盛有2mL 乙酸锌溶液和800mL水的1000mL棕色容量瓶中, 加水至标线, 充分混匀, 使之成均匀的含硫 (S²⁻) 浓度为5.0ug/mL 的硫化锌混悬液。该溶液在20℃下保存, 可稳定1-2周, 每次取用前, 应充分振摇混匀。

以上两种使用液可根据需要选择使用。

3 实验方法

3.1 绘制标准曲线

3.1.1 取6支25ml 具塞比色管, 各加入10ml 乙酸锌溶液, 分别加入0.00mL、0.20mL、0.40mL、0.60mL、0.80mL、1.00mL 硫化物标准使用溶液 (2.1.12)。

3.1.2 各加入5ml 对氨基-N, N-二甲基苯胺二盐酸盐、1ml 硫酸铁铵溶液, 混匀, 加水定容至25ml, 混匀;

3.1.3 待1分钟, 将溶液置入1cm 测定池中, 以水参比调零, 于650nm 波长测定其吸光值A₁;

3.1.4 将数据记入表1中, 未加硫化物标准使用溶液者为标准空白A₀, 以A₁-A₀

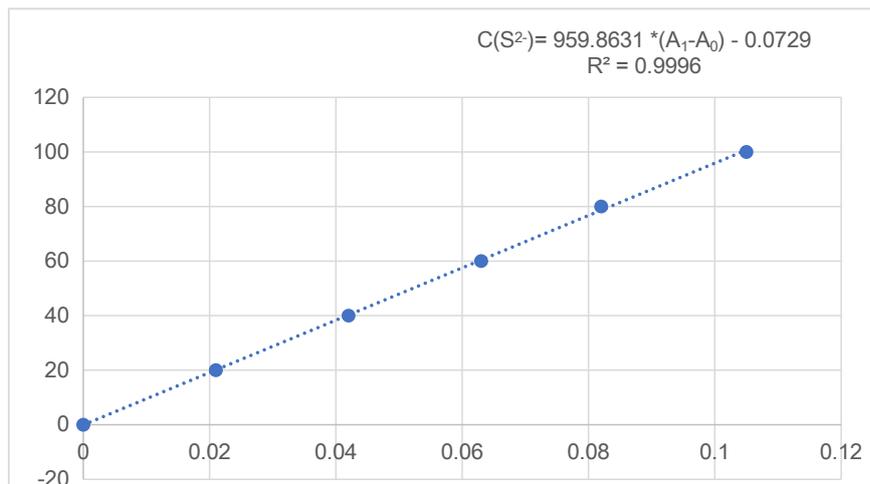


图1(硫化物含量标准曲线)

表1(硫化物含量)

硫化物含量 (S ²⁻) ug/L	0.00	20.0	40.0	60.0	80.0	100.0
吸光度 (A ₁ -A ₀) Abs	0.000	0.021	0.042	0.063	0.082	0.105

表2 方法的精密度

测试次数	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
测试浓度 (ug/L)	8.786	8.836	8.837	8.798	8.772	8.802	8.837	8.826	8.762	8.630

表3 样品测定结果及回收率

	质控样 (ug)	海水水样 (ug)	海水加标 (5ug)	海水加标 (10ug)
平行测定 6 次	20.23	6.899	11.485	16.213
回收率 (%)	-	-	91.72	93.14

为横坐标, 相应的硫 (S²⁻) 浓度 (ug/L) 为纵坐标, 绘制标准曲线 (图1)。

3.1.5 见表1 (硫化物含量), 标准曲线见图1 (硫化物含量标准曲线)

3.2 样品的测定

3.2.1 水样保存:

由于硫离子很容易氧化, 硫化氢易从水样中逸出。因此在采集时应防止曝气, 并加入一定量的乙酸锌溶液和适量氢氧化钠溶液, 使呈碱性并生成硫化锌沉淀。通常1L水样中加入2mol/L [1 / 2Zn (Ac)₂)] 的乙酸锌溶液2ml, 硫化物含量高时, 可酌情多加直至沉淀完全为止。水样充满瓶后立即密封保存。

水样的预处理:

由于还原性物质, 例如硫代硫酸盐、亚硫酸盐和种固体的、溶解的有机物

都能与碘起反应, 并能阻止亚甲基蓝和硫离子的显色反应而干扰测定; 悬浮物、水样色度等也对硫化物的测定产生干扰。若水样中存在上述这些干扰物时, 必须根据不同情况, 按下述方法进行水样的预处理。

3.2.2 按照以下步骤测定样品:

① 取水样50ml 于离心管中, 加入0.5ml 220g/L 乙酸锌溶液, 用6mol/L 氢氧化钠溶液调节PH至10-12, 摇匀, 使其充分反应至少30分钟。

② 将富集完的水样离心, 去掉上清液。

③ 加入5ml 对氨基二甲基苯胺二盐酸盐溶液, 1ml 硫酸铁铵溶液, 混匀, 加水定容至10ml, 混匀;

④ 静置1分钟后于650nm 波长测定其

吸光度 A_w 。

⑤以50ml纯水代替海水样,按水样操作步骤①-④条测定试样空白吸光度 A_b 。

4 试验结果与讨论

4.1 酸度的影响

用NaOH或KOH除 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 离子时,水中pH偏碱,加入显色剂时,水色为红色而不是正常的蓝色。实验证明水中pH>9,对本方法有干扰。

4.2 共存离子的影响

淡水与海水比较,主要的共存离子有 Cl^- 、 Ca^{2+} 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 4种,本实验采用于50ml水中加入这4种离子的方法,当其它条件不变时,这4种离子对硫化物含量的检测几乎无明显的干扰,所以无需排除。当亚硫酸盐含量超过40mg/L,硫代硫酸盐含量超过20mg/L时,对此方法有干扰。水样有颜色或者出现浑浊时亦有干扰,应分别采用除色、过滤、沉淀、分离法消除干扰。

4.3 工作曲线及检出限

按实验步骤,其它条件不变,准确移取一系列硫化物标准溶液,工作曲线见

表1,线性回归方程为 $C(S^{2-})=959.8631 \times (A_1-A_0)-0.0729$, $R^2=0.9996$ 。方法检出限为0.9ug/L。

由 (A_w-A_b) 值,根据工作曲线或按线性回归方程计算得 S^{2-} 的质量浓度 (C_i) ug/mL。按公式计算水样中硫化物含量:

$$C_s=C_i \times V_2/V_1$$

式中:

C_s ——水样中硫化物(S^{2-})的浓度,ug/L;

C_i ——由 (A_w-A_b) 值从工作曲线上查得的 S^{2-} 的质量浓度,ug/mL;

V_2 ——吸收液定容体积,mL;

V_1 ——水样体积,mL。

4.4 精密度试验

取同一海水样品测试10次,10次硫化物离子浓度如下。

综合上述测试结果计算得,在对同一海水样品进行10次测试后,相对平均偏差重现性为0.465%,(RSD)相对标准偏差精密度为0.707%。

4.5 加标回收率:

按照本方法测定硫化钠标准溶液,

标准值为100mg/L,稀释至10.00ug/L的标准使用液,取2ml该使用液和样品在相同条件下分析,分别进行六次平行实验,同时对海水水样做加标回收实验,结果见表3。

通过6次试验分别对同一海水进行加标回收试验,当加标量为5ug、10ug,硫化物测定的回收率为90%~95%。

5 结论

本研究建立了一种测定海水中硫化物含量的分光光度法,经验证,该方法满足定量分析的要求。

[参考文献]

[1]李静,周曾昊,夏玲,等.海水中硫的微库仑法测定[J].中国海洋大学学报(自然科学版),1985,(4):55-63.

[2]马群飞,林坚.GB/T8538-2008 饮用天然矿泉水检验方法存在的微生物学问题[J].中国卫生标准管理,2011,02(004):44-47.

[3]苏维华.对二乙氨基苯胺分光光度法测定海水中硫化物的含量[J].福建轻纺,2009,(10):47-48.