

· 工作经验 ·

直接显色光度法测定水中硫化物方法改进

安雅娟¹, 辛天兵²

(1. 保定市环境保护监测站, 河北 保定 071000; 2 河北大学, 河北 保定 071000)

摘要:用 10 mL (HCl) = 0.5 的溶液酸化水样, 10 mL 锌氨络盐吸收液, 于 0.6 L/min 抽空气 30 min, 溶液吸收硫化物后吸光值稳定, 水和废水的测定加标回收率为 94.4% ~ 101%, 精密度的 2.87% ~ 3.27%。改进后的直接显色分光光度法测定水中硫化物, 酸化 - 抽气分离装置简单、操作方便。

关键词:硫化物; 直接显色光度法; 方法改进

中图分类号: O657.32 **文献标识码:** C **文章编号:** 1006-2009(2008)03-0064-03

Determination of Sulfide in Water by Improved Methylene Blue Spectrophotometry

AN Ya-juan, XN Tian-bing

(1. Baoding Environmental Protection station, Baoding, Hebei 071000, China;

2 Hebei University, Baoding, Hebei 071000, China)

Abstract: The sulfide was determined by improved method of direct spectrophotometry with simple acidification-exhaust separation devices. The method was easily operated by 10 mL (HCl) = 0.5 acidified sample solution, 0.6 L/min for 30 min air sweeping and absorption was stability. The recoveries of water and wastewater were from 94.4% to 101%, the precisions from 2.87% to 3.27%.

Key words: Sulfide; Direct color method; Method improvement

水中硫化物的测定有多种方法^[1-3]。直接显色分光光度法^[4]的硫化氢吸收显色剂吸收效率低, 现以锌氨络盐吸收液吸收从水中酸化分离出的硫化氢气体, 用空气做载气分离硫化氢气体, 吸收液加入对氨基二甲基苯胺和硫酸铁氨溶液, 生成蓝色络合物亚甲基蓝, 测定其吸光度计算出水中硫化物。用氢氧化钠溶液代替醋酸铅脱脂棉去除空气中含硫化物等干扰物质, 效果有较大改进。

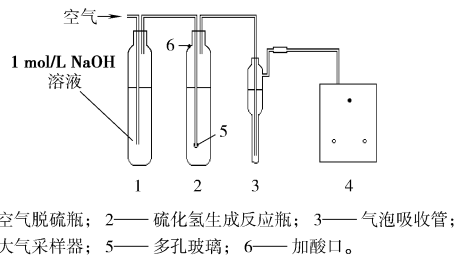


图 1 试验装置

1 试验

1.1 仪器

721 型分光光度计 (上海精密科学仪器有限公司); 大气采样器 (TH-110B 型, 武汉市天虹智能仪表厂); 硫化氢生成反应瓶 (容积为 350 mL), 磨口; 气泡吸收管 (容积为 20 mL)。试验装置见图 1。

1.2 试剂

试剂均为分析纯试剂、水为去离子水。

(1) 2 g/L N,N-二甲基对苯二胺 (对氨基二甲基苯胺) 溶液: 称取 2 g N,N-二甲基对苯二胺盐酸盐 $[\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2 \cdot 2\text{HCl}]$ 溶于 200 mL

收稿日期: 2007-12-18; 修订日期: 2008-3-25

作者简介: 安雅娟 (1979—), 女, 河北保定人, 助理工程师, 大学, 从事环境监测工作。

水中, 缓缓加入 200 mL 浓硫酸, 冷却后用水稀释至 1 000 mL, 摇匀。储存于密闭棕色瓶中。

(2) 100 g/L 硫酸铁铵溶液: 称取 25 g 硫酸铁铵 $[\text{Fe}(\text{NH}_4)(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]$ 溶于含有 5 mL 浓硫酸的水中, 用水稀释至 250 mL, 摇匀。

(3) 锌氨络盐吸收液: 在 500 mL 水中溶解 5 g 硫酸锌, 再加入溶解 6 g 氢氧化钠的约 300 mL 水溶液。然后慢慢加入 70 g 硫酸铵, 溶解后加入 30 mL 的丙三醇, 用水定容至 1 L, 配制成吸收液。储于棕色瓶内。

(4) 乙酸锌 - 乙酸钠溶液: 称取 50 g 乙酸锌 $(\text{ZnAc}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ 和 12.5 g 乙酸钠 $(\text{NaAc}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O})$ 溶于 1 000 mL 水中, 摇匀。

(5) NaOH - EDTA 吸收液: 称取 33.6 g EDTA 二钠盐用 0.1 mol/L 的氢氧化钠溶液溶解后稀释至 100 mL, 摇匀。至于棕色瓶内保存。

(6) 硫化钠标准储备液: 取一定量结晶状硫化钠 $(\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O})$ 置于布氏漏斗中, 用水淋洗除表面杂质, 用滤纸吸干水分, 称取 7.5 g 溶于少量水中, 移入 1 000 mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 摇匀后用硫代硫酸钠标准溶液^[5]标定其准确浓度。

(7) 硫化钠标准使用液: 取一定量刚标定过的硫化钠溶液移入盛有 2 mL 乙酸锌 - 乙酸钠溶液和 400 mL 水的 500 mL 棕色容量瓶内, 边滴加边摇晃, 然后用水稀释至刻度。充分摇匀, 配成硫离子浓度为 10.00 mg/L 的硫化锌混悬液。

1.3 步骤

(1) 在空气脱硫瓶中加入 200 mL 1 mol/L NaOH 溶液, 在硫化氢生成反应瓶中加入 200 mL 水样, 在气泡吸收管里加入 10 mL 锌氨络盐吸收液。连接各导管, 检查装置的气密性。打开大气采样器, 调节流量为 0.6 L/min。再由图 1 加酸口 6 加入盐酸溶液 10 mL, 抽气 30 min, 进行吸收。

(2) 吸收完毕后, 将吸收液 (含 S^{2-} 30 μg 以下) 移至 50 mL 比色管中, 并用蒸馏水稀释至刻度, 加入 5 mL 的 N,N - 二甲基对苯二胺溶液, 立即盖塞且缓慢倒置一次, 再加入 1 mL 的硫酸铁铵溶液, 混匀, 显色 10 min 后, 用 1 cm 比色皿, 在 665 nm 的波长下测定其吸光度值, 作全程序空白试验。

(3) 取 8 支 50 mL 具塞比色管, 各加 10 mL 锌氨络盐吸收液, 分别取 0.00 mL、0.25 mL、0.50 mL、1.00 mL、1.50 mL、2.00 mL、2.50 mL 和

3.00 mL 的硫化钠标准使用液移入各比色管, 然后按 1.3 步骤 (2) 显色, 绘制标准曲线。

2 结果与讨论

2.1 盐酸用量

取 5 mL Na_2S 标准使用液于硫化氢生成反应器中, 加水至 200 mL, 配成 S^{2-} 质量浓度为 0.25 mg/L 的标液试验 (以下均使用此浓度的 S^{2-} 标液)。分别对 1 mL 到 25 mL 体积的 $(\text{HCl}) = 0.5$ 的溶液测定, 结果见图 2。

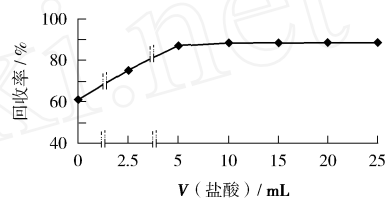


图 2 盐酸用量的确定

由图 2 可见, 当用盐酸溶液 5 mL ~ 25 mL 酸化水样时, 其回收率为 88% ~ 89%, 故采用 10 mL 盐酸溶液酸化水样。

2.2 吸收液

分别用锌氨络盐、乙酸锌 - 乙酸钠和 NaOH - EDTA 3 种试剂为吸收液, 取 8 支 50 mL 具塞比色管, 各加 10 mL 吸收液, 分别移取 0.00 mL、0.25 mL、0.50 mL、1.00 mL、1.50 mL、2.00 mL、2.50 mL 和 3.00 mL 的硫化钠标准使用液, 然后按 1.3 步骤 (2) 显色, 分别制备标准曲线。在相应标准曲线下测定不同吸收液的回收率, 结果见表 1。

表 1 使用不同吸收液回收率

不同吸收液	1	2	3	4	5	6	7	8	%
乙酸锌 - 乙酸钠	79.6	77.3	78.6	71.9	77.1	75.9	74.6	76.1	
锌氨络盐	92.4	90.3	89.7	92.1	90.6	85.8	89.1	84.6	
NaOH - EDTA	101	99.8	103	106	102	101	99.6	102	

使用 NaOH - EDTA 吸收液回收率最高, 但吸收液吸收后只能稳定 40 min。锌氨络盐和乙酸锌 - 乙酸钠吸收液吸收后生成硫化锌白色沉淀, 稳定 2 h 以上, 且便于辨别含有较高硫化物浓度的水样, 操作简单快捷, 乙酸锌 - 乙酸钠、锌氨络盐 NaOH - EDTA 的相对标准偏差分别为 3.14、2.87、

2.00。故用锌氨络盐为吸收液。

2.3 吸收液体积

用两级吸收方式分别对体积为 5 mL ~ 25 mL 锌氨络盐吸收液吸收测定, 2 级吸收管加入 10 mL 吸收液, 均能吸收完全, 即 2 级吸收液加显色剂后吸光度值均与空白值相近, 故吸收液为 10 mL。

2.4 抽气时间

流量为 0.6 L/min, 15 min 内可吸收完全, 回收率达到 89.4% ~ 91%, 且溶液吸收后稳定, 故用为 30 min 抽气, 见图 3。

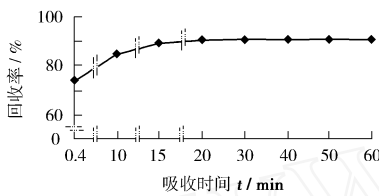


图 3 吸收时间的确定

2.5 抽气速度

按照操作步骤, 改变抽气速度, 抽气流量在 0.4 L/min ~ 1.0 L/min 之间, 对测定无影响, 回收率在 87% 以上, 故流量为 0.6 L/min。回收率见图 4。

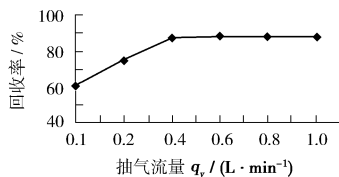


图 4 抽气速度的影响

2.6 校准曲线

按操作步骤, 绘制标准曲线, 见图 5。

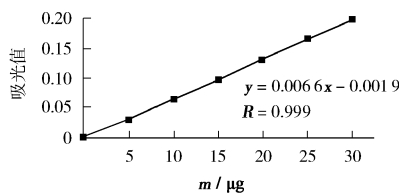


图 5 标准曲线

由图 5 可见, 曲线的线性方程为 $y = 0.0066x - 0.0019$, 其相关系数为 $R = 0.999$ 。

2.7 精密度

分别对 2 mg/L、5 mg/L 和 10mg/L 不同浓度的标准样品各平行测定 7 次, 相对标准偏差分别为 2.87%、3.16% 和 3.27%。

2.8 回收率

用该方法测定地表水、污染源废水中的 S^{2-} , 加标回收率见表 2。

表 2 实际样品加标测定 mg/L

编号	样品值	加入值	测得值	回收率 / %
1	0.153	0.125	0.271	94.4
2	0.227	0.232	0.455	98.3
3	0.213	1.50	1.73	101
4	0.024	0.0375	0.060	97.6

3 结论

用改进后的酸化 - 抽气分离方法测定水中硫化物, 方法应用性增强, 取适量吸收液显色, 用空白吸收液定容后测定, 扩大了方法的适用性; 用氢氧化钠溶液脱除空气中干扰物质, 操作简便。改进后的方法精密度和准确度符合测定要求。

[参考文献]

- [1] 国家环境保护总局. HJ/T 60 - 2000 水质 硫化物的测定 碘量法 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2000.
- [2] 国家环境保护总局《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法 [M]. 4 版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- [3] 国家环境保护总局. GB/T 16489 - 1996 水质 硫化物的测定 亚甲基蓝分光光度法 [S]. 北京: 中国标准出版社, 1996.
- [4] 国家环境保护总局. GB/T 17133 - 1997 水质 硫化物的测定 直接显色分光光度法 [S]. 北京: 中国标准出版社, 1996.
- [5] 陆劲松. 水中硫化物水样预处理方法的改进 [J]. 环境监测管理与技术, 2007, 19 (5): 59.