

· 工作经验 ·

硫化钠-锌铵溶液的稳定性

阿丽娅, 钟 琼, 张红丽, 张志贵

(克拉玛依市环境科研中心监测站, 新疆 克拉玛依 834000)

中图分类号: O 652. 4

文献标识码: C

文章编号: 1006-2009(2005)03-0036-01

硫化钠溶液极不稳定, 每次使用前必须标定, 操作繁琐、费时。用乙酸钠做酸化吹气吸收液, 回收率低, 有时空白值高, 这些都是影响测定硫化物准确的问题, 用锌铵溶液做稀释剂和吸收液, 可以取得满意的效果。

1 主要仪器和试剂

仪器同《水和废水监测分析方法》(第四版, 简称《第四版》)。锌铵溶液: 将 5 g 硫酸锌 ($ZnSO_4 \cdot 7H_2O$) 溶于 500 mL 水中, 6 g 氢氧化钠溶于 300 mL 水中, 混合, 充分摇匀, 这时有白色的氢氧化锌沉淀生成, 在搅拌下加入 70 g 硫酸铵 [$((NH_4)_2SO_4)$] 至沉淀溶解, 再加甘油 50 g 用水定容至 1 L; 1 000 mg/L 硫化钠标准贮备液: 取一定量的晶体硫化钠 ($N_2S \cdot 9H_2O$) 置布氏漏斗中, 用水淋洗, 除去表面杂质, 用干滤纸吸去表面水分, 准确称取 7.5 g 溶于 100 mL 水中, 移入 1 000 mL 容量瓶后, 用锌铵溶液稀释至刻度, 摇匀, 置于冰箱保存; 10.0 mg/L 硫化钠标准使用液: 取一定量贮备液, 用锌铵溶液稀释, 置冰箱中保存, 可稳定两周。

2 实验

标准曲线绘制和水样分析均按《第四版》

2.1 硫化钠-锌铵溶液的稳定性

2.1.1 硫化钠标准贮备液的稳定性

按《第四版》用蒸馏水配制硫化钠标准贮备液 1, 用锌铵溶液配制硫化钠标准贮备液 2。测定前, 再分别用蒸馏水和锌铵溶液将标准贮备液 1 和标准贮备液 2 稀释 100 倍, 各取 3.0 mL, 用水稀释至 50 mL, 用对氨基二甲基苯胺光度法 (亚甲蓝法) 测定吸光值, 结果见表 1。

从表 1 可见, 放置 32 d 时间, 标准贮备液 1 浓度下降 13.7%, 而标准贮备液 2 的浓度只下降了

2.6%。

表 1 1 000 mg/L 硫化钠标准贮备液的稳定性

测定时间 <i>t</i> /d	标准贮备液 1		标准贮备液 2	
	测定值 ^① $\rho/(mg \cdot L^{-1})$	下降率 %	测定值 ^② $\rho/(mg \cdot L^{-1})$	下降率 %
1	995.3		1006.3	
7	973.1	2.2	996.8	0.9
14	916.3	7.9	990.5	1.6
21	894.2	10.2	985.8	2.0
32	859.4	13.7	981.0	2.6

① 平行样均值; ② 4 个平行样均值。

2.1.2 低浓度硫化钠标准使用液的稳定性

用锌铵溶液配制 5.40 mg/L 硫化钠标准使用液, 每星期测 1 次共测 5 次, 测定结果见表 2。

表 2 5.40 mg/L 硫化钠标准使用液的稳定性 ($n=4$)

测定时间 <i>t</i> /d	测定值 $\rho/(mg \cdot L^{-1})$	下降率 %
1	5.40	
7	5.24	2.9
14	5.16	4.5
21	4.45	17.7
32	4.23	21.7

从表 2 可见, 低浓度硫化钠标准使用液放置 14 d 其浓度下降了 4.5%, 每天下降 0.32%, 放置 32 d 浓度下降了 21.7%, 故用锌铵溶液配制的低浓度硫化钠溶液可稳定两周。

硫化钠是强还原剂, 很容易被空气氧化, 其中的微量杂质更起到催化作用。用锌铵溶液配制硫化钠标准溶液, 是利用硫酸锌溶液与氢氧化钠溶

(下转第 40 页)

收稿日期: 2004-10-22; 修订日期: 2005-02-20

作者简介: 阿丽娅 (1972—), 女, 新疆克拉玛依人, 工程师, 大学, 从事环境监测工作。

表 2 不同馏出液体积的测定结果比较^①

样品	体积 V/mL	测定值 $\rho/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$			均值 $\rho/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$
		1	2	3	
B ₁	30	0.018	0.022	0.027	0.022
	40	0.025	0.030	0.027	0.027
	50	0.026	0.030	0.028	0.028
	60	0.027	0.029	0.026	0.027
	100	0.028	0.026	0.026	0.027
B ₂	30	0.882	0.928	0.907	0.888
	40	0.931	0.918	0.925	0.925
	50	0.947	0.927	0.939	0.938
	60	0.929	0.924	0.938	0.930
	100	0.929	0.923	0.939	0.930
B ₃	30	5.63	5.16	5.97	5.59
	40	6.25	6.08	6.41	6.23
	50	6.51	6.24	6.31	6.35
	60	6.50	6.16	6.21	6.29
	100	6.21	6.15	6.43	6.26
B ₄	30	80.2	75.6	81.2	79.0
	40	87.9	86.9	88.4	87.7
	50	89.1	85.7	88.5	87.8
	60	88.1	87.9	88.6	88.2
	100	88.8	88.2	87.5	88.2

①氢氧化钠吸收液的浓度均为 10 g/L; 用量 B₁、B₂ 为 10 mL, B₃、B₄ 为 15 mL。

由表 2 可见, 当馏出液收集体积约为 40 mL~50 mL 时, 绝大部分总氰化物已从水样中蒸馏出来。结果表明, 馏出液体积接近 50 mL 时, 即可停止蒸馏, 用少量水冲洗馏出液导管, 定容至 50 mL。

用该实验条件测定国家环境保护总局标准物质研究所的两个总氰化物标准物质, 结果均在保证值范围内。综合以上实验结果, 当水样中总氰化物浓度 < 50 mg/L 时, 使用 10 g/L 氢氧化钠溶液 10 mL 作吸收液是可行的; 当蒸馏液的收集体积接近 50 mL 时停止蒸馏, 用少量水冲洗导管, 并定容至 50 mL, 吸收基本完全。

[参考文献]

- [1] 《水和废水监测分析方法指南》编委会. 水和废水监测分析方法指南 [M]. 上册, 北京: 中国环境科学出版社, 1992. 104.
- [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]. 第四版, 北京: 中国环境科学出版社, 2002. 148-151.

本栏目责任编辑 李延嗣 张启萍

(上接第 36 页)

液混合后生成白色的氢氧化锌沉淀, 再经过硫酸铵水解, 其溶液显酸性, 氢氧化锌沉淀在酸性溶液中重新达到新的动态平衡。溶于锌铵溶液中的硫化钠溶液呈细微、均匀、稳定的硫化锌乳白色混悬液。实验表明, 1 000 mg/L 硫化钠标准储备液放置一个月, 浓度下降 2.3%。5.4 mg/L 标准使用液一周后浓度下降 2.9%, 放置两周后, 浓度下降 4.5%, 比较稳定。

2.2 锌铵吸收液的吸收效率

用锌铵溶液作吸收液, 按《第四版》方法测定硫化钠标样 (内含 29.7 $\mu\text{g S}^{2-}$), 4 次测定结果的平均值为 29.96 μg 吸收效率为 94.1%。

2.3 空白值偏高问题

用亚甲蓝法测定时, 有时空白值偏高, 一般是因试剂含有杂质或变质所致。配制对氨基二甲基苯胺溶液, 可在其配好的溶液中, 加入该溶液质量 1% 的活性炭, 剧烈振摇 10 min, 用滤纸过滤, 同样,

硫酸铁铵溶液亦可采用滤纸过滤, 均能降低空白值。另外, 在加入对氨基二甲基苯胺溶液和硫酸铁铵 10 min 后, 加入 1 滴磷酸氢二铵溶液亦可降低空白值。这是因为 Fe^{3+} 能与 HPO_4^{2-} 形成无色稳定的 $[\text{Fe}(\text{HPO}_4)]^+$ 络离子, 掩蔽了溶液中 Fe^{3+} 的颜色。通过上述措施, 空白吸光值可降至 ≤ 0.002 。

3 结论

(1) 锌铵溶液极大地提高了硫化钠标准溶液的稳定性, 减少了频繁的标定工作, 1 000 mg/L 硫化钠标准储备液可稳定使用 1 个月, 10 mg/L 标准使用液至少可稳定使用两周。

(2) 采用锌氨溶液作为酸化-吹气预处理方法吸收液时, 对硫化氢的吸收率可达 94.1%。

(3) 显色液经活性炭处理, 比色前加磷酸氢二铵掩蔽, 可大大降低空白值。