

文章编号: 0254-5357(2012)05-0868-04

亚甲蓝分光光度法测定地下水中硫化物的水样保存方法

董建芳¹, 李义¹, 冯锐², 赵婕¹, 禹海清¹

(1. 河北省环境地质勘查院, 河北 石家庄 050021; 2. 河北省环境科学研究院, 河北 石家庄 050037)

摘要: 硫化物是评价地下水污染的重要特征指标之一。为了使硫化物的测定结果更加准确可靠,在硫化物水样采集过程中通常加入乙酸锌溶液和氢氧化钠溶液作为固定剂,以抑制硫离子被氧化生成硫化氢从水样中逸出。但已有的标准方法和文献中对加入乙酸锌溶液和氢氧化钠溶液的顺序和加入量不尽相同,回收率范围为65%~108%。本研究采用亚甲蓝分光光度法测定地下水中的硫化物,考察了采样时乙酸锌溶液和氢氧化钠溶液的加入顺序和加入量对硫化物回收率的影响。结果表明,在采样过程中应先加1.0 mL乙酸锌溶液,再加500 mL水样,最后加入2.0 mL氢氧化钠溶液,其低浓度和高浓度加标水样的回收率达到94.2%~98.0%,优于文献的回收率,硫的测定结果令人满意。对硫化物浓度高的水样,可增加乙酸锌溶液和氢氧化钠溶液的加入量,硫化物同样有着较高的回收率。

关键词: 地下水; 硫化物; 亚甲蓝分光光度法; 样品保存方法

中图分类号: P641; O657.31 文献标识码: B

The Preservation Method of Water Samples to Determine Sulfide in Groundwater by the Methylene Blue Spectrophotometric Method

DONG Jian-fang¹, LI Yi¹, FENG Rui², ZHAO Jie¹, YU Hai-qing¹

(1. Hebei Institute of Environmental Geological Exploration, Shijiazhuang 050021, China;

2. Hebei Provincial Academy of Environmental Sciences, Shijiazhuang 050037, China)

Abstract: Sulfide is one of the important characteristic indices of groundwater pollution evaluation. In order to obtain accurate results for sulfide in water samples, $Zn(Ac)_2$ solution and NaOH solution are usually used as fixatives to reduce the loss of sulfide and H_2S from the water by oxidization. The numerous preservation methods from the national standard methods and documents have differing adding sequences and amounts of $Zn(Ac)_2$ solution and NaOH solution. Using these methods, the recovery rates of sulfide were in the range of 65% - 108%. For this experiment the sulfide in the water sample was measured by using the methylene blue spectrophotometric method. The effects on the sulfide recovery rate are discussed in this paper, including different addition sequences and amounts of $Zn(Ac)_2$ solution and NaOH solution. The experimental results showed that the recovery and accuracy of sulfide are improved when the adding sequence and amounts are 1.0 mL of $Zn(Ac)_2$ solution, 500 mL of water sample and 2.0 mL of NaOH solution. The recovery rates of sulfide were in the range of 94.2% - 98.0% for low and high concentration samples, which were higher when compared to other results in the literatures. The recovery rates of sulfide were satisfied with high concentration samples through increasing amounts of $Zn(Ac)_2$ solution and NaOH solution.

Key words: groundwater; sulfide; methylene blue spectrophotometric method; preservation method of samples

收稿日期: 2012-03-08; 接受日期: 2012-05-10

作者简介: 董建芳, 工程师, 从事分析测试工作。E-mail: djf-81816@sohu.com。

硫化物不但存在于冶炼、石油及天然气等化工工业的原料中,而且很多天然水体及工业废水中都有它的存在。水中硫化物包括溶解性的 H_2S 、 HS^- 、 S^{2-} ,存在于悬浮物中的可溶性硫化物、酸溶性金属硫化物以及未电离的有机、无机类硫化物。硫化氢易从水中逸散于空气,产生臭味,且毒性很大。它可与人体内细胞色素、氧化酶及该类物质中的二硫键(—S—S—)作用,影响细胞氧化过程,造成细胞组织缺氧,危及人的生命等,因此硫化物是地下水污染的一项重要特征指标。

测定硫化物的方法有多种,主要采用亚甲基蓝分光光度法、碘量滴定法、离子选择电极法、间接原子吸收法、气相分子吸收法^[1-5]以及流动注射分光光度法^[7-9]。当水样中硫化物含量小于1 mg/L时,采用亚甲基蓝分光光度法测定,该方法操作简便易行,灵敏度高,已被实验室普遍采用。当水样中硫化物含量大于1 mg/L时可采用碘量法测定。

由于硫离子很容易被氧化生成硫化氢,从水样中逸出,因此在硫化物水样采集过程中样品的保存方法对硫化物测定结果的准确性和可靠性尤为重要。在水样采集过程中通常加入乙酸锌溶液和氢氧化钠溶液作为固定剂。已有的标准方法^[2-6]和文献^[9-10]中对采样时针对硫化物的保存方法不尽相同,乙酸锌溶液和氢氧化钠溶液的加入顺序也不同,加入量各有差异,如在500 mL水样中乙酸锌溶液的加入量有1.0~10 mL,氢氧化钠溶液的加入量有1.0~3.0 mL,这些因素对固定硫化物的效果不同,回收率范围为65%~108%,关系到硫化物分析的准确性。本文用亚甲基蓝分光光度法分析地下水中的硫化物,探讨乙酸锌溶液和氢氧化钠溶液的加入顺序和加入量对测定结果的影响,确定了适宜的针对硫化物的水样保存方法。

1 实验部分

1.1 仪器与主要试剂

T6系列紫外可见分光光度计(北京普析通用仪器有限责任公司)。

实验用水:将蒸馏水煮沸15 min,加盖冷却至室温,以除去蒸馏水中的 CO_2 、 O_2 、易挥发氧化物。

H_2SO_4 : $\rho=1.84$ g/mL,优级纯,北京化工厂。

乙酸锌溶液:220 g/L,分析纯,天津市光复精细化工研究所。

NaOH溶液: $c(\text{NaOH})=1$ mol/L,分析纯,天津市光复精细化工研究所。

硫化物标准储备溶液:100.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$,中国计量科学研究院。

对氨基二甲基苯胺溶液:称取1 g对氨基二甲基苯胺盐酸盐,溶于700 mL蒸馏水中,慢慢加入200 mL浓 H_2SO_4 ,冷却后,用蒸馏水稀释至1000 mL。

硫酸铁铵溶液:称取硫酸铁铵25 g,溶于含有5 mL浓 H_2SO_4 的水中,用蒸馏水稀释至200 mL。

硫化物标准使用液(5.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$):现用现配。

1.2 实验方法

亚甲基蓝分光光度法测定地下水中硫化物的操作步骤^[1]如下:将已加入固定剂乙酸锌溶液和NaOH溶液的水样,用虹吸法将水样上部清液小心抽去,将硫化物沉淀全部转入50 mL比色管中,用蒸馏水将水样瓶洗净,一并移入比色管中,加蒸馏水至50 mL。加5.0 mL对氨基二甲基苯胺溶液,密塞,缓慢颠倒一次。加1.0 mL硫酸铁铵溶液,立即密塞,充分摇匀。15 min后用3 cm比色皿,蒸馏水为参比,在波长670 nm处测量吸光度,并做空白校正。

2 结果与讨论

2.1 标准曲线绘制

吸取硫离子标准使用液0.00、0.10、0.20、0.50、1.00、2.00、3.00、4.00、5.00 mL于一系列50 mL比色管中,加水至50 mL,此系列硫化物(S^{2-})的含量分别为:0.0、0.5、1.0、2.5、5.0、10.0、15.0、20.0、25.0 μg 。按照1.2节实验方法采用3 cm比色皿对硫化物标准系列进行测定。所得标准曲线线性方程为: $y=0.0411x-0.0171$, $r=0.9997$ 。

对于高浓度水样,采用1 cm比色皿进行测定^[5]。操作步骤同上,此系列硫化物(S^{2-})的含量分别为:0.0、1.0、2.5、5.0、10.0、15.0、20.0、25.0、50.0、75.0 μg 。所得标准曲线线性方程为: $y=0.0159x-0.0108$, $r=0.9997$ 。

2.2 乙酸锌溶液和氢氧化钠溶液的加入顺序

本条件试验均在硫化物(S^{2-})含量为15 μg 的500 mL水样中进行。

在相同的加标水样中,乙酸锌溶液的加入量为1.0 mL,NaOH溶液的加入量为2.0 mL,一种顺序是先加乙酸锌溶液和NaOH溶液,再加入加标水样;另一种顺序是先加入乙酸锌溶液,再加入加标水样,最后加NaOH溶液。按照1.2节实验方法对硫化物进行测定,加标回收率按照文献^[11]进行计算,同时考虑乙酸锌溶液和NaOH溶液的体积。硫化物加标回收率的结果见表1。

表1 乙酸锌溶液和氢氧化钠溶液的加入顺序对硫化物加标回收率的影响

Table 1 Effect of different addition sequence on recovery of sulfide

固定剂的加入顺序	硫化物加标回收率 R/%		
	1	2	3
乙酸锌溶液→NaOH 溶液→水样	46.3	50.0	44.5
乙酸锌溶液→水样→NaOH 溶液	91.7	92.5	92.0

由表1可以看出,在采样过程时如果先加入乙酸锌溶液和 NaOH 溶液,导致硫化物的回收率较低,因为乙酸锌和 NaOH 首先反应生成氢氧化锌,反应式为: $Zn^{2+} + 2OH^{-} = Zn(OH)_2$,再加入含硫化物的水样时,硫化锌的溶解度比氢氧化锌的溶解度更小, $Zn^{2+} + S^{2-} = ZnS$,然而所需的 Zn^{2+} 需要从氢氧化锌中夺取,故硫化物的加标回收率比较低。

如果先加入乙酸锌溶液,然后加入含硫化物的水样,再加 NaOH 溶液,因为硫化锌的溶解度比氢氧化锌的溶解度更小,首先发生反应生成硫化锌,多余的 Zn^{2+} 再生成氢氧化锌絮状沉淀,覆盖在硫化锌上面,形成共沉淀,抑制了 S^{2-} 的电离和分解,减少 S^{2-} 与空气接触,达到了固定硫的目的^[12-13],因此硫化物的加标回收率高。

由此可以得出,应先加入 $Zn(Ac)_2$ 溶液,再加水样,最后加入 NaOH 溶液,这样能够更完全地固定硫化物,使硫化物的测定结果更准确可靠。

2.3 乙酸锌溶液的加入量

本条件试验在硫化物 (S^{2-}) 含量为 15 μg 的 500 mL 水样中进行。

按照 2.2 的加入顺序,固定水样中 NaOH 溶液的加入量为 2.0 mL,改变乙酸锌溶液的加入量分别为 0.6、1.0、2.0、4.0、6.0、10.0 mL,按照 1.2 实验方法对硫化物进行测定。由图 1 分析结果可以看出,随着乙酸锌溶液加入量的增加,硫化物的加标回收率由低到高,再逐渐降低。当 500 mL 水样中乙酸锌溶液的加入量为 1.0 mL 时,硫化物的加标回收率最高。

2.4 氢氧化钠溶液的加入量

本条件试验在硫化物 (S^{2-}) 含量为 15 μg 的 500 mL 水样中进行。

按照 2.2 节固定剂的加入顺序和 2.3 节乙酸锌溶液的加入量,改变 NaOH 溶液的加入量分别为 0.6、1.0、2.0、4.0、6.0、10.0 mL,按照 1.2 实验方法对硫化物进行测定。由图 2 分析结果可以看出,随着 NaOH 溶液加入量的增加,硫化物的加标回收率由低到高,再逐渐降低。这是因为锌是一种两性金

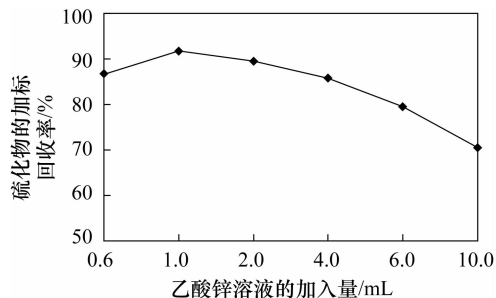


图1 乙酸锌溶液的加入量对硫化物加标回收率的影响

Fig.1 Effect of addition amount of zinc acetate solution on recovery of sulfide

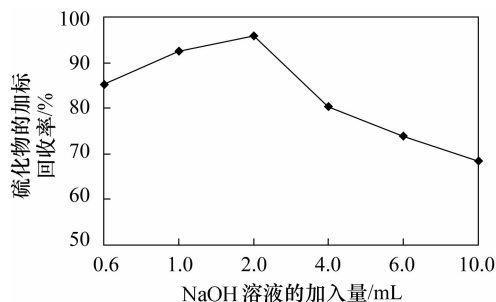


图2 NaOH 溶液的加入量对硫化物加标回收率的影响

Fig.2 Effect of addition amount of sodium hydroxide solution on recovery of sulfide

属,如果碱过量,会生成 ZnO_2^{2-} ,对硫化物起不到固定作用。在 500 mL 水样中 NaOH 溶液的加入量为 2.0 mL 时,硫化物的加标回收率最高。

2.5 方法精密度

本文通过实验确定,在采样过程中应先加入 1.0 mL 乙酸锌溶液,再加 500 mL 水样,最后加入 2.0 mL NaOH 溶液,这样能够更完全地固定硫化物。按照这种硫化物保存方法对低浓度的加标水样平行测定 6 次,用 1.2 节实验方法测定硫化物的加标回收率;同时对于高浓度水样,成倍增大乙酸锌溶液和 NaOH 溶液的加入量,平行测定 6 次,计算其相对标准偏差 (RSD),结果见表 2。

表2 水样中硫化物的加标回收率

Table 2 The recovery rates of sulfide in water sample

加标水样	硫化物加标回收率 R/%						RSD /%
	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0	6.0	
低浓度加标水样 (加标量为 15 μg)	96.6	95.3	96.0	95.1	96.5	94.2	0.96
高浓度加标水样 (加标量为 60 μg)	98.0	96.8	97.4	97.8	97.6	96.2	0.67

注:高浓度加标水样中,乙酸锌溶液和 NaOH 溶液的加入量分别为 2.0 mL 和 4.0 mL。

由表2结果可以看出,本实验确定的硫化物的保存方法准确可靠,精密度高;对硫化物浓度高的水样,可增加乙酸锌溶液和NaOH溶液的加入量,硫化物同样有着较高的回收率。

3 结语

硫化物是评价地下水污染的重要特征指标之一。本文采用亚甲基分光光度法测定地下水中的硫化物,通过实验建立了针对硫化物的水样保存方法,确定了固定剂的加入量和加入顺序。在采样过程中应先加1.0 mL乙酸锌溶液,再加500 mL水样,最后加入2.0 mL氢氧化钠溶液,能够更完全地固定硫化物,低浓度和高浓度加标水样的回收率达到94.2%~98.0%,优于文献所述的回收率65%~108%,提高了硫化物的回收率,保证检测数据准确可靠,满足地质矿产实验室测试质量管理规范^[14]中水样分析的要求。

4 参考文献

- [1] DZ/T 0064.67—1993,地下水水质检验方法;对氨基二甲基苯胺比色法测定硫化物[S].
- [2] GB/T 5750.5—2006,生活饮用水标准检验方法;无机非金属指标[S].
- [3] GB/T 8538—2008,饮用天然矿泉水检验方法;附录B(资料性附录)饮用天然矿泉水中硫化物、磷酸盐、
- 氛、菌落总数的检验方法[S].
- [4] GB/T 16489—1996,水质硫化物的测定;亚甲基蓝分光光度法[S].
- [5] 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,2002:132-141.
- [6] DZ/T 0064.2—1993,地下水水质检验方法;水样的采集和保存[S].
- [7] 孔桂芬,孙燕利,张俊.流动注射仪测定水中硫化物方法探讨[J].环境科学导刊,2011,30(2):97-100.
- [8] 赵婷,戴红,张宗才.流动注射分光光度法测定水中硫离子[J].化学研究与应用,2004,16(6):843-845.
- [9] 王慧丽.流动分析法测定水中硫化物[J].福建分析测试,2007,16(2):92-94.
- [10] 居华,陶大钧.浅谈水体中硫化物保存、分离和测定方法的选择[J].环境科学与管理,2007,32(4):142-145.
- [11] 李义,禹海清,董建芳,梁志宏.加标回收在水质分析中的应用及回收率计算方法[J].岩矿测试,2010,29(5):597-600.
- [12] 张存芝,孙天云,刘真让.水中硫化物稳定性探讨[J].江苏环境科技,1995(1):30-32.
- [13] 代岚.硫化物测定的主要影响因素[J].辽宁化工,2009,38(11):838-839.
- [14] DZ/T 0130.6—2006,地质矿产实验室测试质量管理规范;第6部分:水样分析[S].