

示波极谱法测定水中硫化物

Determination of Sulfide in Water by Oscillopolarography

袁星义, 潘圣香, 郭新华

YUAN Xing-yi, PAN Sheng-xiang, GUO Xin-hua

(广西环境地质研究所, 广西桂林 541004)

(Guangxi Monitoring Center for Geological Environment, Guilin, Guangxi, 541004, China)

摘要:用示波极谱法测定水中硫化物,发现在酸性的 Fe^{3+} 存在下, S^{2-} 与对-氨基苯二甲基盐酸盐(p-ADAD)反应生成的亚甲基蓝在单扫描示波极谱仪上产生灵敏极谱波,导数波高与 S^{2-} 浓度在 $0\sim 20\mu\text{g}/\text{ml}$ 范围内呈良好的线性关系,检测限为 $0.013\mu\text{g}/\text{ml}$ 。该方法已成功应用于多种废水中痕量 S^{2-} 的测定,加标回收试验的回收率为 $98.7\%\sim 105.2\%$ 。该方法简便,灵敏,快速。

关键词:硫化物 极谱法 水样

中图法分类号:O657.6 文献标识码:A 文章编号:1005-9164(2007)02-0143-04

Abstract: A new method for determination of sulfide by oscillopolarography was proposed. In acidity, under the existence of Fe^{3+} , S^{2-} with p-ADAD would produce Methylene blue. Then methylene blue produce a sensitive reductive wave on dropping mercury electrode at -0.32 V (vs. SCE). The wave height is linear with the concentration of S^{2-} in the range of $0\sim 20\mu\text{g}/\text{ml}$. The detect limit is $0.013\mu\text{g}/\text{ml}$. The method is sensitive, rapid and simple. Contents of S^{2-} in several water samples were assayed by this method, the recoveries of the range $98.7\%\sim 105.2\%$ were obtained.

Key words: sulfide, polarography, water samples

硫化物包括溶解性的 H_2S 、 HS^- 、 S^{2-} 以及酸溶性的金属硫化物、不溶性的硫化物和有机硫化物等,广泛存在于天然水体及工业废水中^[1]。硫化物与生物体内新陈代谢相关的诸多金属离子有较强的化学作用,对人体健康和动植物生长产生毒害和影响。因此,硫化物含量的检测已经成为环境监测和工业生产中的重要课题。目前微量硫化物测定,推荐采用对氨基二甲基苯胺分光光度法、碘量法和硫离子选择性电极滴定法^[2,3]。但是,前者易受试液颜色影响,后者的灵敏度不高,测定结果难于达到地表水与饮用水的指标要求。文献^[4,5]利用阴极溶出伏安法测定水中硫离子,但是该法操作费时,且精度较差。我们用示波极谱法^[6]测定硫化物,发现硫化物在酸性的三价铁离子存在下,与对-氨基苯二甲基盐酸盐反应的产物在单扫

描示波极谱仪上产生灵敏极谱波,波高与 S^{2-} 浓度呈良好的线性关系。据此,我们建立了利用极谱法测定亚甲基蓝的生成量,从而得到间接检测硫化物含量的新方法。本方法具有灵敏、快速、简便、不受试液颜色、混浊度影响等特点,可以不经预处理直接测定水样中痕量硫化物。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

JP₃-1 型示波极谱仪(山东电讯七厂出品);三电极系统:滴汞电极为工作电极,饱和甘汞电极为参比电极,铂丝电极为对电极;FA1104 型电子分析天平。

硫离子标准溶液:硫代乙酰胺溶液(以 S^{2-} 计) $50\mu\text{g}/\text{ml}$,存于棕色瓶中。避光保存,作为储备液。

硫离子工作溶液:取 10 ml 硫离子标准储备液于 50 ml 棕色容量瓶中,加入 pH 值为 10 的 NaOH 溶液约 30 ml ,再加入 0.1 ml 醋酸锌-醋酸钠溶液,充分摇匀得硫化锌悬浊液。每次取用前需要摇匀。

收稿日期:2006-12-28

修回日期:2007-02-08

作者简介:袁星义(1966-),男,高级试验测试工程师及注册环评工程师,主要从事分析测试及环境影响评价工作。

对-氨基二甲基苯胺盐酸盐溶液, 0.01mol/L: 称取 0.1362g 对-氨基二甲基苯胺盐酸盐晶体溶解于约 70ml 蒸馏水中, 加入 20ml 浓硫酸, 冷却后转移至 100ml 棕色容量瓶中, 用水稀释至刻度, 避光保存。使用时再稀释至所需的浓度。

硫酸高铁铵溶液, 2%: 称取 1g 硫酸高铁铵溶于含有 1ml 浓硫酸的水中, 用水稀释至 50ml。

醋酸锌-醋酸钠溶液: 称取 5g $ZnAc_2 \cdot 2H_2O$ 和 1.25g $NaAc \cdot 3H_2O$ 溶于 100 ml 水中。

EDTA 二钠溶液, 1%。

H_2SO_4 , 3 mol/L。

所用试剂均为分析纯, 实验用水为煮沸冷却的蒸馏水。

1.2 实验方法

吸取适量体积硫离子标准溶液于 10ml 具塞比色管中, 加入 0.05mol/L 对-氨基二甲基苯胺盐酸盐溶液 1ml, 摇匀, 迅速加入 2% 硫酸高铁铵溶液 0.2ml, 再加入 3 mol/L H_2SO_4 1.0 ml, 加水稀释至约 8 ml, 加盖轻微振荡, 使溶液充分混合, 静置约 20min, 随后加入 1% 的 EDTA 溶液 1ml, 定容, 摇匀。将该溶液转移至 10ml 小烧杯中, 在 JP₃-1 型示波极谱仪上, 于 -0.1 ~ -0.60 V 间扫描, 读取约 -0.32 V 处一阶导数波高。

2 结果与分析

图 1 显示, -0.32V 处一阶导数的波高是 18.5 $\mu A \cdot s^{-1}$ 。我们利用单因素变化法对实验条件进行优化。

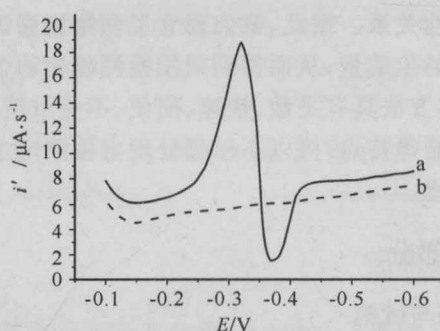


图 1 导数示波极谱

Fig. 1 Differential oscillograms

a. 试剂空白 Blank; b. a + 8.0 $\mu g/ml S^{2-}$

2.1 介质选择

对比 HCl 、 H_2SO_4 、 HNO_3 、 H_3PO_4 对反应的影响结果发现, 在 H_2SO_4 介质中反应可产生稳定、灵敏且峰形良好的极谱波, 当 H_2SO_4 浓度为 0.12 ~ 0.32mol/L 时, 极谱波高随酸度的增大而增高, 当酸度大于 0.32mol/L 时峰电流开始减小(见图 2)。本实

验选择 H_2SO_4 浓度为 0.3mol/L。

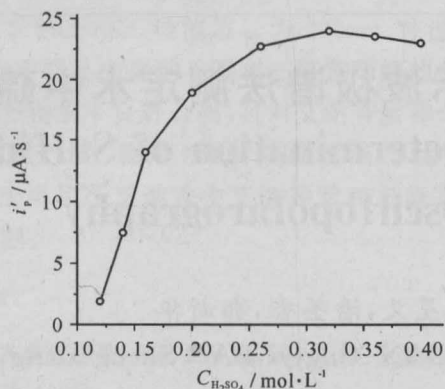


图 2 硫酸浓度对反应的影响

Fig. 2 Effect of sulfite on reaction

2.2 测定酸度的影响

在碱性溶液中, 无灵敏极谱波产生。溶液调节至酸性后, 有如图 1 的极谱波出现, 同时溶液由无色变为蓝色, 且颜色深度与水中的硫离子浓度成正比, λ_{max} 为 667 nm, 可用于光度分析。由图 3 可见底液 pH 值 < 7.0 时峰电流有最大值。本文选择 pH 值为 5.0; 随底液 pH 值的增大, 峰电位发生负移, 且 pH 值为 0 ~ 7 时, E_p 与 pH 值有线性关系, 直线斜率为 $dE_p/dpH = -0.0155$ (图 3)。

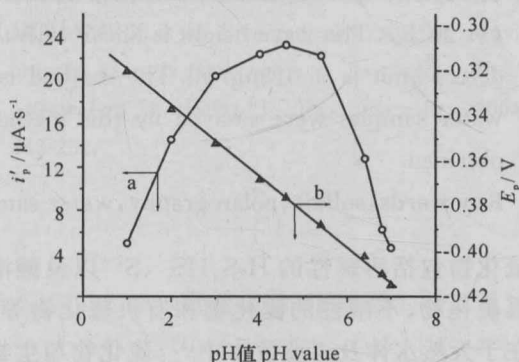


图 3 pH 值对电流和峰电位的影响

Fig. 3 Effect of pH value on potential and current of peak

a. $pH-i'_p$, b. $pH-E_p$

2.3 对-氨基二甲基苯胺盐酸盐用量的影响

对-氨基二甲基苯胺盐酸盐溶液的用量与峰电流的关系如图 4 所示。由图 4 可见, 对-氨基二甲基苯胺盐酸盐浓度为 0.005mol/L 时, 峰电流最大且基本不变, 故选择浓度为 0.05mol/L 的对-氨基二甲基苯胺盐酸盐 1ml。

2.4 Fe^{3+} 的选择及其用量的影响

在相同反应条件下, 分别试验 $FeCl_3$ 、 $Fe(NO_3)_3$ 、 $Fe_2(SO_4)_3$ 和 $FeNH_4(SO_4)_2$ 等三价铁盐溶液对体系的影响结果发现, 在 $FeNH_4(SO_4)_2$ 存在下, 极谱波峰电流最大, 且波形较好、峰形稳定, 故本试验选择

FeNH₄(SO₄)₂ 溶液。当加入的 Fe³⁺ (2%) 为 0.2ml 时,极谱波高达最大值。

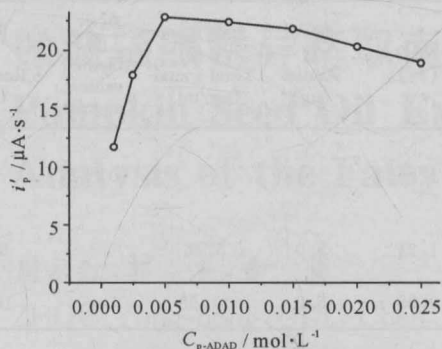


图 4 p-ADAD 浓度与峰电流的关系

Fig. 4 Effect of p-ADAD concentration on reaction

2.5 反应时间及极谱波稳定性

图 5 结果表明,水样中的硫化物在酸性的三价铁离子存在下,与对-氨基苯二甲基盐酸盐反应 10~30min 后,极谱波高达最大值且波形较好。综合考虑后,本实验选择反应时间为 10min。

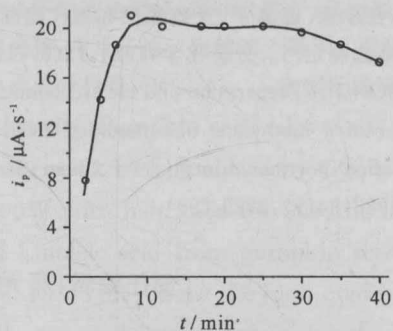


图 5 反应时间与电流的关系

Fig. 5 The relation of respond time and the electric current

在选定的实验条件下,按实验方法在不同时间对体系 10 μg/ml 硫化物进行测定的结果表明,极谱波高至少在 12h 之内基本不变,说明体系具有良好的稳定性。

2.6 工作曲线与检出限

在选定的实验条件下,测得硫化物浓度在 0~20 μg/ml 范围内与峰电流呈线性关系,线性回归方程: $i_p = 2.3933C (\mu\text{g/ml}) + 0.0589$,相关系数 $r = 0.9992$ 。浓度大于 20 μg/ml,工作曲线向浓度轴弯曲。对 0.1 μg/ml 溶液平行进行 19 次测定,标准偏差为 1.03%,则本方法检出限为 0.013 μg/ml。

2.7 共存离子的影响

试验了 20 余种离子对浓度为 10 μg/ml 硫化物测定的影响结果表明,允许误差为 ±5% 时,在未加入 EDTA 溶液的情况下,极小量(小于 0.01 μg)的 Ni²⁺、Cu²⁺、Bi³⁺ 即影响测定,非常小量(小于 0.1 μg)的

Zn²⁺、Pb²⁺、Cd²⁺、Mn²⁺、Al³⁺、Ag⁺、Co²⁺ 影响测定结果,小于 1 μg 的 Sn⁴⁺ 小于 10 μg 的 Fe²⁺,以及小于 50 μg 的 Ca²⁺、Mg²⁺ 等金属离子对结果造成干扰;加入 EDTA 溶液之后此类金属离子的干扰明显减少,加入 EDTA 不影响测定结果,且在测定范围内未发现溶液中共存的 Zn²⁺ 的干扰;大量的 K⁺、Na⁺、SO₄²⁻、Cl⁻ 基本不干扰测定。

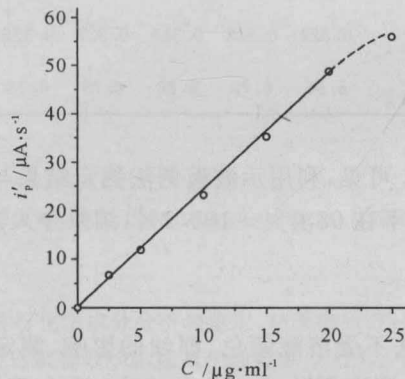


图 6 标准曲线

Fig. 6 Calibration curve

2.8 反应机理

在含 Fe³⁺ 的酸性介质中,S²⁻ 与对-氨基苯二甲基盐酸盐反应,生成亚甲基蓝^[1],亚甲基蓝在汞电极进行还原反应^[7],产生本文的极谱波。

3 样品分析

3.1 环境标样分析

吸取适量经过稀释的环境水样于 10ml 具塞比色管中,加入 0.05mol/L 对-氨基二甲基苯胺盐酸盐溶液 1ml,摇匀,迅速加入 2% 硫酸高铁铵溶液 0.2 ml,再加入 3 mol/LH₂SO₄ 1.0 ml,加水稀释至约 8 ml,加盖轻微振荡,使溶液充分混合,静置约 20min,随后加入 1% 的 EDTA 溶液 1ml,定容,摇匀。将该溶液转移至 10 ml 小烧杯中,在 JP₃-1 型示波极谱仪上,于 -0.1~-0.60 V 间扫描,记录 -0.32 V 处一阶导数波高的结果见表 1。

3.2 实际水样分析

吸取适量水样于 10ml 具塞比色管中,加入 0.05mol/L 对-氨基二甲基苯胺盐酸盐溶液 1ml,摇匀,迅速加入 2% 硫酸高铁铵溶液 0.2 ml,再加入 3 mol/LH₂SO₄ 1.0 ml,加水稀释至约 8 ml,加盖轻微振荡,使溶液充分混合,静置约 20min,随后加入 1% 的 EDTA 溶液 1ml,定容,摇匀。将该溶液转移至 10 ml 小烧杯中,在 JP₃-1 型示波极谱仪上,于 -0.1~-0.60 V 间扫描,记录 -0.32 V 处一阶导数波高,并按实验方法做加标回收试验的结果见表 1。

表 1 样品测定结果及回收率

Table 1 Determination results of recovery rate for water sample

样品 Samples	测定值 Found(μg/ml)							平均值 Average (μg/ml)	RSD (%)	加入量 Added (μg)	测定 总值 Total found (μg/ml)	标示 值 Marking values (μg/ml)	回收 率 Recovery (%)
	1	2	3	4	5	6	7						
环境标样 Standard water sample	96	97	95	96	100	98	95	96.7	1.86	—	—	101±6	—
水样 1 Water sample 1	0.322	0.318	0.326	0.327	0.326	0.33	0.327	0.325	1.21	5.0	5.26	—	98.7
水样 2 Water sample 2	6.66	6.70	6.80	6.78	6.78	6.70	6.63	6.72	0.98	5.0	11.98	—	105.2

从表 1 可见,利用示波极谱法测定结果与标示值一致,回收率在 98.7%~105.2%,结果令人满意。

4 结论

本方法不受溶液颜色、浑浊的影响,测定浓度范围较宽,检测下限为 0.013 μg/ml。适合于制革、化工、造纸、印染等工业废水以及地表水和地下水中硫离子含量的直接测定。具有设备简单、操作方便、快速准确、稳定性好等优点。

参考文献:

[1] 奚旦立,孙裕生,刘秀英.环境监测[M].修订版.北京:高等教育出版社,1998:77.
 [2] 国家环境保护总局.水和废水监测分析方法[M].第4版.北京:中国环境科学出版社,2002:132-144.

[3] HY 003.4-91.海水水质监测标准[S].硫化物的分析方法:(1)亚甲基蓝分光光度法,(2)离子选择电极法.
 [4] 方宾,朱英贵,李蜀萍,等.示差脉冲溶出伏安法测定湖水中痕量硫[J].安徽师大学报:自然科学版,1997,20(2):176-179.
 [5] 吴国琳.阴极溶出法测定海洋沉积物中硫化物[J].海洋环境科学,1994,13(1):64-68.
 [6] 俞泽穆,汪尔康.硫离子、亚硫酸根和硫代硫酸根的导数脉冲极谱法测定[J].分析化学,1984,12(3):174-179.
 [7] LU Z,DONG S.Preparation and electrochemical behaviour of a methylene blue-modified electrode based on a Nafion polymer film [J]. J Chem Soc Faraday Trans,1988,84(9):2979-2984.

(责任编辑:邓大玉)

天文学家首次发现太阳系外疑似人类宜居星球

11名欧洲科学家组成的天文观测组首次在太阳系之外发现了一颗可能适合人类居住的星球。这颗星球被命名为“581c”,重量大约是地球的5倍。这颗星球有类似地球的温度,距离地球大约120万亿英里远。该星球围绕着一颗“红矮星”运转,这颗“红矮星”要比我们的太阳小很多、暗很多、温度也低很多。天文学家目前无法确定“581c”是否像地球那样为多岩石星球,还是表面有液态水的冰球。如果它有地球那样的岩石结构,那么它的直径应该是地球的1.5倍,如果只是冰球,那直径会更大。该项发现是探索“宇宙生命”研究进程中迈出的一大步。

(据科学网)