

# 硫化物预处理方法研究及测定中的质量保证

黄 敏

(南平市环境监测站, 福建 南平 353000)

**摘要** 针对水和废水中硫离子的特点,设计制作了测定硫化物的酸化—吹气—吸收预处理装置,并验证了该装置对硫化物的回收效果,简化了原来的预处理方法。总结分光测定过程中注意的若干事项,确定了最佳实验条件,使该方法具有更准确、简便、快速的特点。

**关键词** 硫化物;预处理;废水;测定质量

中图分类号: X703 文献标识码: A 文章编号: 1004-693X(2006)01-0078-03

## Study on pretreatment methods of sulfides and monitoring quality control

HUANG Min

(Nanping Environmental Monitoring Station, Nanping 353000, China)

**Abstract:** According to the characteristics of sulfides in water and wastewater, an acidification-blowing-absorption pretreatment device was designed and made to measure sulfides. It is a simplified treatment method with a validated recovery rate. Matters worthy of note in spectroscopic measurement were summarized. The optimal experimental condition was proposed for more accuracy, simplicity, and rapidity of the method.

**Key words** sulfides; pretreatment; wastewater; quality measurement

当水样存在悬浮物或浑浊度高、色度深时,用氮气作载气来吹气是测定废水中硫化物的经典方法,但存在诸多不足,所需设备较繁琐,尚需氮气钢瓶、水浴锅等,且在测多个样品时,用此方法预处理时受到很大局限,因为一个氮气钢瓶出气口通过两次三通管后,也只能同时吹 4 个水样,且多次分流会产生气流不均匀。针对这些问题,采用硫化氢发生器改进而成的硫化物预处理装置产生的氢气代替氮气作载气,具有简便、快速、准确度高的特点,该方法的加标回收率能达到 90%~105% 之间,有较高的应用价值。

在亚甲基兰分光光度法测定硫化物时,由于硫离子较不稳定,易被氧化,本文就测定过程中各种影响因素进行探讨和总结,确定了最佳实验条件,提高了测定方法的精密度及准确度。

## 1 实验部分

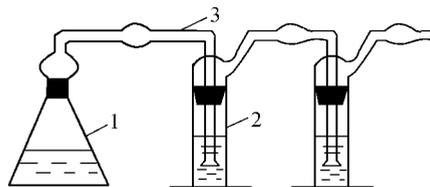
### 1.1 原理

利用锌粒与酸反应置换出氢气,氢气再与水样

中的硫化物反应生成硫化氢并吹气吸收至吸收液中,再用分光法或碘量法(质量浓度 > 1 mg/L 时)测得水中硫化物含量。

### 1.2 主要仪器装置和试剂

a. 主要仪器装置。硫化物预处理发生装置(改进后)(图 1),721 分光光度计。



1—150 mL 锥形反应瓶 2—25 mL 大气采样多孔吸收瓶;  
3—玻璃连接管。各接口均为标准玻璃磨口

图 1 硫化物预处理装置

b. 主要试剂。3:1 HCl 溶液(表示 3 份体积的浓 HCl 溶于 1 份体积的蒸馏水中,下同)无砷锌粒(10~20 目),0.1% 氢氧化钠溶液,硫酸铁铵溶液, N,N-二甲基对苯二胺溶液。以上试剂均为分析纯。

表 1 不同酸度测定硫化物含量

质量控 制样品/ ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	浓 $\text{H}_2\text{SO}_4$ ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )		浓 $\text{HCl}$ ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )		1:1HCl ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )		2:1HCl ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )		3:1HCl ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )				
	空白/ ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	空白/ ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	样品/ ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	回收率/ %	空白/ ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	样品/ ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	回收率/ %	空白/ ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	样品/ ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	回收率/ %	空白/ ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	样品/ ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	回收率/ %
0.20	0.08	0.03	0.16	80	0.02	0.12	60	0.02	0.15	75	0.04	0.18	90
0.50	0.10	0.04	0.39	78	0.01	0.33	66	0.03	0.40	80	0.03	4.60	92
1.00	0.09	0.03	0.74	74	0.01	0.54	54	0.02	0.68	68	0.03	0.96	96
5.00	0.10	0.04	4.10	82	0.02	2.90	58	0.02	3.80	76	0.04	5.10	102
10.0	0.12	0.04	8.40	84	0.01	5.60	56	0.03	8.40	84	0.03	9.52	95

### 1.3 预处理方法中最佳实验条件的选择

#### 1.3.1 不同酸度的选择

用不同种类、不同浓度的酸溶液作空白实验及硫化物质量控制样品的回收率实验,再用分光光度法或碘量法(质量浓度  $> 1 \text{ mg/L}$  时)测定硫化物含量,结果见表 1。

由表 1 可知:

a. 用浓  $\text{H}_2\text{SO}_4$  会使空白值升高,产生正干扰。

b. 用浓  $\text{HCl}$  时,由于开始反应较剧烈,吹气速度太快,造成  $\text{S}^{2-}$  来不及完全被吸收,致使回收率下降。

c. 用 1:1HCl 和 2:1HCl 时,由于酸度不够,造成吹气速度太慢, $\text{S}^{2-}$  不能完全充分反应,回收率不能达到标准。

d. 用 3:1HCl 溶液吹气,回收率在 90% ~ 102% 之间,结果令人满意。

综上所述,选取 3:1HCl 溶液为最佳实验条件。

#### 1.3.2 锌粒的选择

a. 经实验发现,用锌粉反应速度极缓慢,用大粒锌粒测定平行性差,用 10 ~ 20 目规格的锌粒还原效率高,测定平行性好。

b. 用 2 g 锌粒已能满足反应所需,为使锌粒足够过量,选取 3 g 锌粒。因此,选取 3 g 10 ~ 20 目锌粒为最佳实验条件。

#### 1.3.3 吸收容器的选择

向硫化物预处理发生装置的反应瓶里移入稀释后的硫化物质量控制样品,将反应瓶与导气管连接好,分别采用两种分析方法:

a. A 方法:用 150 mL 锥形瓶作吸收瓶,反应完毕,将吸收瓶的溶液移入 50 mL 比色管中进行分析。

b. B 方法:用 2 个多孔吸收瓶进行串联 2 次吸收,吹气完将 2 个吸收瓶一同移入 50 mL 比色管进行分析。

A、B 两种分析方法均用硫化物质量控制样品作为校准点(真值)进行质量控制,二者测定结果见表 2。

从表 2 可以看出,用 A 方法由于一次吸收不够完全,而使结果偏低;用 B 方法测定结果与真值相比,相对误差均小于 5%,因此选择用 B 方法。

表 2 不同吸收容器测定硫化物含量

序号	A 方法			B 方法		
	测定值/ ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	真值/ ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	相对 误差/%	测定值/ ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	真值/ ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	相对 误差/%
1	0.20	0.22	-9.1	0.21	0.22	-4.5
2	0.38	0.40	-5.0	0.41	0.40	2.5
3	0.90	1.02	-11.8	1.00	1.02	-2.0
4	4.64	5.20	-10.8	5.02	5.20	-3.5
5	9.86	10.40	-5.2	10.24	10.40	-1.5

### 1.4 预处理样品实验步骤

取 50 mL 水样或适量水样稀释至 50 mL(含硫量小于  $30 \mu\text{g}$ ),置硫化物预处理装置的反应瓶中,加入 3 g 无砷锌粒,于反应瓶中迅速加入 10 mL 3:1HCl 溶液,立即塞好导气管管口,接口用标准玻璃磨口。导气管出口置于 2 个串联好的已有 20 mL 0.1% 氢氧化钠的水溶液中进行二次吸收。吹气 3 ~ 5 min 后导气管出口冒泡渐平稳,随着反应的进行,冒泡速度逐渐趋缓,吹气 50 min 后取下导气管。

### 1.5 作校准曲线的质量保证

#### 1.5.1 注意事项

a. 配制硫化钠标准使用液时,先量取 400 mL pH 值为 10 ~ 12 的水于 500 mL 棕色容器瓶中,再加入硫化钠标准贮备液,一定要边振荡边成滴状加入,不能成流水状加入。加入到 pH 值为 10 ~ 12 并含 2 mL 乙酸锌-乙酸钠溶液的水溶液中,让氢氧化锌沉淀逐渐转化为更稳定、更难溶的硫化锌沉淀。

b. 往吸收液中加入标准溶液时,须沿比色管壁徐徐加入,并即用水冲洗稀释至约 30 mL。

c. 往比色管壁缓慢加入 5 mL N,N-二甲基对苯二胺溶液,要立即密封并缓慢倒转 1 次。要一根比色管加完密封并倒转后再加下一根比色管,否则会使硫化氢逸出造成损失而使结果偏低。

d. 加入 1 mL 的硫酸铁胺溶液也需沿管壁缓慢加入并立即加塞摇匀。

e. 室温若低于  $20^\circ\text{C}$  的情况下,可适当延长显色时间至 20 min。

f. 经大量实验发现,用 50 mL 比色管代替 100 mL 比色管无显著性差异。用 50 mL 比色管测定,线性、重现性均良好,所有药品用量较用 100 mL 比色管时用量减半。

### 1.5.2 校准曲线的绘制

取 7 支 50 mL 具塞比色管,各加入 10 mL 乙酸锌—乙酸钠溶液,分别取 0.00,1.00,2.00,3.00,4.00,5.00,6.00 mL 硫化钠标准使用液(5.00 mg/L)移入各比色管,加水至约 30 mL,沿比色管壁缓慢加入 5 mL N,N-二甲基对苯二胺溶液,立即密塞并缓慢倒转 1 次,再加入 0.5 mL 硫酸铁胺溶液,立即密塞并充分摇匀,放置 10~20 min 后,用水稀释至标线,摇匀。使用 1 cm 比色皿,以蒸馏水作参比,在波长为 665 nm 处测量吸光度,同时测空白试验。

以测定的各种标准溶液扣除空白试验的吸光度为纵坐标,对应的标准溶液中的硫离子的含量( $\mu\text{g}$ )为横坐标绘制校准曲线。

### 1.5.3 精密度和准确度实验

将质量浓度为 5.00 mg/L 的硫化钠标准使用液按改进后方法同时绘制 5 条校准曲线,并分别测定质量控制样品。

以上测定结果见表 3。

表 3 5 次平行测定的校准曲线及质量控制样品测定结果

序号	线性回归方程	相关系数	保证值/ ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	测定值/ ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )
1	$y = 0.145x + 0.001$	0.9993	$0.294 \pm 0.020$	0.280
2	$y = 0.153x - 0.002$	0.9998	$0.294 \pm 0.020$	0.304
3	$y = 0.148x + 0.002$	0.9995	$0.294 \pm 0.020$	0.296
4	$y = 0.146x - 0.002$	0.9997	$0.294 \pm 0.020$	0.276
5	$y = 0.150x + 0.002$	0.9994	$0.294 \pm 0.020$	0.302

注:相对标准偏差 1.28%。

### 1.5.4 小结

从上述分析结果可以看出,严格按照上述各注意事项分析测定即可获得良好的线性反应,5 次测定相关系数  $r$  都大于 0.999,各斜率之间变化不大,质量控制样品测定值均在保证值范围内,且 5 次的测定值相对标准偏差都小于 2%,表明精密度和准确度均令人满意。

## 2 结论

a. 经实验,利用改进后的硫化物预处理装置进行样品预处理,吹气效率高,大大提高了硫化物回收率,并具有简便、快速的特点,适用性强。

b. 绘制曲线时,用 50 mL 比色管代替 100 mL 比色管分析,既节约了药品用量,又减少了化验室污染。

c. 分析比色过程中严密把握每一个细小的步骤,就能获得较高的精密度和准确度。

### 参考文献:

- [1] 中国环境监测总站. 环境水质监测质量保证手册[M]. 第 3 版. 北京:化学工业出版社,1994.
- [2] 国家环境保护局. 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.
- [3] 曹杰山. 碘量法测定水和废水中的硫化物[J]. 中国环境监测,2001,(17(4)):31-34.

(收稿日期 2004-08-18 编辑:傅伟群)

## 2006 年《水资源保护》征订启事

双月刊 8 元/期 全年 48 元

邮发代码 28-298 每逢单月 30 日出版

全国中文核心期刊

中国科技核心期刊

《水资源保护》是由环境水利研究会与河海大学共同主办的以技术性为主,兼顾学术性和管理性的技术性期刊。本刊 1985 年创刊,是全国唯一的水资源保护方面的专业性期刊,国内外公开发行。本刊主要刊登与水资源保护有关的科技政策、综述述评、研究探讨、工程技术及措施、成果推广及经验交流,专题讲座、国外动态、书刊评介、科技简讯,水资源管理、评价、监测、优化配置,节水技术,水环境污染控制以及水环境监测仪器研制等方面的文章。近年开始,本刊将重点关注与水有关的生态环境和生态城市建设领域中的研究方向,新增设水处理技术、清洁生产、防治技术、环境工程、生态环境、城市水环境治理等栏目。

主要读者对象:全国从事水资源保护工作的水利界、环保界、相关科研设计单位,有关工程技术、科研人员、管理干部以及大专院校的师生。

本刊热忱欢迎新、老订户订阅。订阅方式:邮局订购,亦可直接与编辑部联系邮汇或信汇,款到后即开具正式发票。

编辑部地址:210098 南京市西康路 1 号 联系电话:(025)83786642 传真:(025)83786642

电子信箱:zh@hhu.edu.cn 网络地址:http://kbb.hhu.edu.cn 开户行:南京工行宁海路分理处

银行账号:4301011409001024513 收款单位:河海大学(请注明订阅《水资源保护》)