

水样中硫化氢的免预处理快速检测装置与方法

彭园珍, 李云峰, 陈枳君, 袁东星*

(厦门大学海洋与环境学院, 福建 厦门 361005)

摘要: 建立了免预处理测定水样中硫化氢浓度的快速简便方法. 该法利用硫化氢的可气化、可透过气液分离膜的特征使之与复杂基底分离, 基于亚甲基蓝比色法原理进行测定. 自制 PVC 采样装置, 内装显色剂(对氨基二甲基苯胺与硫酸高铁铵的混合液), 以聚四氟乙烯气液分离膜封口; 将该装置投入水样中, 水中的硫化氢透过分离膜扩散进入装置并与显色剂反应; 20 min 后用分光光度计测定吸光值. 利用标准曲线即可计算水中硫化氢的浓度, 亦可通过目视比色法半定量快速检出, 测定范围为 0.05~10 mg(S²⁻)/L. 本法简单、方便、低成本, 省却了繁琐的预处理操作步骤, 基底干扰小, 可直接测定浑浊水样. 本法有望发展成现场及原位的测定方法, 用于低浓度硫化氢的定性和半定量快速分析.

关键词: 硫化氢; 水样; 免预处理; 亚甲基蓝比色法

中图分类号: O 652

文献标识码: A

文章编号: 0438-0479(2007)S1-0085-04

硫化物是水体质量的重要指标之一, 在有机质丰富、溶氧不足、pH 偏低的水域, 硫化氢极易产生. 硫化氢对生物体极其有害, 在水产养殖水域中, 其浓度高于 0.1 mg/L 时, 鱼虾蟹鳖的生长速度、体力和抗病能力都会减弱; 浓度升至 0.5 mg/L 时, 将导致鱼虾蟹鳖呼吸困难, 甚至死亡^[1]. 因此, 对水体硫化氢进行快速检测, 是预防养殖生物中毒的关键措施之一. 另一方面, 因硫化氢引起的人群中毒甚至死亡事件亦时有发生, 故对于有工作人员操作的下水道、渔船船舱或仓库等地方, 硫化氢的快速检测对保护工作人员的健康及安全显得十分重要.

硫化氢的常规测定方法及其限制汇总如下: 碘量法, 仅适用于高浓度的分析; 气相分子吸收法和间接原子吸收法, 设备价格高; 离子选择电极法, 电极易受损和老化; 亚甲基蓝比色法, 目前广泛采用. 这些经典方法对水样的基底要求较高, 污水需要经过酸化-吹气等预处理, 需时数小时, 步骤繁琐, 耗时耗力^[2]. 近年来, 水中硫化氢的快速测定有了新的发展, 如醋酸铅试纸显色法, 但是其检测限太高(20~200 mg H₂S/L)^[3].

本研究在灵敏度较高的亚甲基蓝比色法基础上, 利用硫化氢的可气化特点, 设计了免预处理的检测方法, 其核心部分是一个自制的采样装置. 该装置由 PVC 管、聚四氟乙烯(PTFE)气液分离膜组成, 可以看成是上下截面密封了 PTFE 膜的一小段 PVC 管.

使用时, 将显色剂装入采样装置, 水中硫化氢扩散透过气液分离膜进入装置内并显色, 20 min 后用分光光度计测出显色液的吸光值, 利用标准曲线计算得水中硫化氢的浓度, 也可通过目视比色法半定量快速测定. 本方法可对浑浊样品直接测定, 在水质监测中具有实用价值.

1 材料与方法

1.1 主要仪器与试剂

主要仪器: 722 型分光光度计(厦门分析仪器厂, 带 10 mm 比色皿), 78-1 型磁力搅拌器(上海南汇电讯器材厂).

试剂和材料: 称取定量对氨基二甲基苯胺盐酸盐(上海三爱思试剂有限公司, 化学纯), 溶于定量 20% (vol.) 硫酸(汕头市陇西化工厂, 分析纯)水溶液中, 使其浓度为 0.2%, 避光保存; 称取定量硫化钠(汕头市陇西化工厂, 分析纯)溶解在定量水中, 配成浓度为 1 g/L 的硫化钠储备液, 以碘量法标定(参考文献[2]), 避光保存; 称取一定量的硫酸铁(Ⅲ)铵(汕头市陇西化工厂, 分析纯)溶于 2% (vol.) 硫酸水溶液中, 使其浓度为 10%; 1□1 (by vol.) 盐酸溶液. 聚氨基甲酸乙酯(PUR)膜为东莞建利塑胶公司产品; 聚四氟乙烯(PTFE)膜、聚乙烯保鲜膜和 PVC 管材均为市售. 实验用水均为反渗透纯净水.

1.2 分析步骤

(1) 本研究中标准工作曲线的绘制和水样的预处理按照规范方法^[2]进行.

(2) 本研究的实验设计方法: 将 7.5 mL 0.2%

收稿日期: 2007-04-10

基金项目: 厦门大学“挑战杯”和“凌峰计划”项目资助

* 通讯作者: yuandx@xmu.edu.cn

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

(vol.) 对氨基二甲基苯胺溶液和 1.5 mL 10% (mass) 硫酸铁(Ⅳ) 铵溶液加入自制采样装置中, 将装置置于盛有 400 mL 水样的样品杯($f 7.6\text{ cm} \times 13.5\text{ cm}$) 中的固定位置; 再往水样中加入 0.5 mL 盐酸溶液(1□ 1, by vol.), 迅速加盖, 放到磁搅拌器上, 以 200 r/min 搅拌 20 min; 取出, 将采样装置中的试液倒入比色皿, 以水为参比, 在 665 nm 处测定吸光值, 通过标准工作曲线得水样中硫化氢的浓度.

1.3 实际水样的采集

共采集 3 个实际水样. 采样点分别位于厦门大学的化学池(样 1) 和校园内的 2 条下水道(样 2 和 3). 将 3 m 长的乳胶管伸入池底或下水道底, 用 100 mL 注射器抽取水样, 贮存于聚乙烯瓶中, 带回实验室后立即分析. 这些水样的有机质含量高, COD 值在 200 mg/L 以上; 透明度在 0.3 m 以内, 为典型的基底复杂的水样.

2 结果与讨论

2.1 采样装置的制作

为使硫化氢从复杂基底中分离, 需选择一种气液分离膜.

按照 1.2 中的水样测定方法, 在采样装置(图 1, 随后细述) 上分别置入不同材料的分离膜, 对 0.20 mg/L 硫化钠标准使用液进行采样测定, 得数据如表 1 所示.

表 1 不同分离膜的采样装置对同一试样的采样测试结果
Tab. 1 The determination results of the device with different types of membrane

膜材料	PTFE	PUR	保鲜膜	空白
吸光值 A	0.133	0.106	0.094	0.085

由表 1 可知, 以 PTFE 为分离膜时, 对同一样品测试所获得的吸光值最大, 说明 PTFE 有最大的硫化氢透过速度. 因此本研究采用 PTFE 膜为硫化氢和水的气液分离膜.

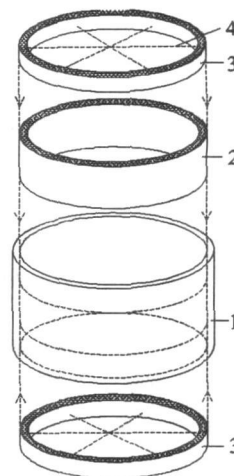


图 1 采样装置示意图

1. 外管; 2. 内管; 3. 卡环; 4. 丝网

Fig. 1 Sampling device

如图 1 所示, 采样装置由 PVC 管和 PTFE 膜组成, 可以看成是一段 PVC 管的上下截面密封了 PTFE 膜, PVC 管和 PTFE 膜的密封由卡环实现. 使用时, 将内管 2 置入外管 1 的中段位置, 在外管 1 的上截面蒙上 PTFE 膜, 将卡环 3 上织有丝网(为了防止膜在试液重力作用下的下坠) 的一面朝下, 卡入外管. 翻转装置, 在内管 2 中加入显色剂溶液, 同上所述, 蒙上 PTFE 膜, 卡上卡环. 采样装置的主要数据如下: 外管的外径和内径分别为 4.4 cm 和 4.0 cm, 内管的外径和内径分别为 4.0 cm, 3.5 cm, 内管的高度为 0.9 cm, 容积约为 9 mL.

2.2 检测条件的优化

(1) 显色时间、显色剂组分加入顺序和放置时间

取浓度为 5.0 mg/L 的硫化钠试样 4 mL, 按文献 [2] 的规范检测方法, 分别测定显色时间为 0.5、10、20、30 min 时试液的吸光值, 分别为 0.346、0.328、0.301、0.271. 结果表明用规范法检测硫化物浓度时, 在 30 min 内, 随着显色时间的延长, 溶液的吸光值逐渐减小. 因此, 试样显色后应尽快测定.

取 5.0 mg/L 硫化钠溶液 4 mL, 用规范方法考察显色剂组分对氨基二甲基苯胺和硫酸高铁铵的加入

表 2 显色剂组分加入顺序对信号的影响

Tab. 2 Influence of adding order of color developing reagent components on the signal

加入顺序	1	2	3
吸光度 $A \pm S$	0.3315 ± 0.0060	0.0400 ± 0.0060	0.3935 ± 0.0050

- 1: 先加对氨基二甲基苯胺, 10 min 后加硫酸高铁铵, 立即测定;
- 2: 先加硫酸高铁铵, 10 min 后加对氨基二甲基苯胺, 立即测定;
- 3: 同时加入对氨基二甲基苯胺和硫酸高铁铵, 10 min 后测定.

顺序对试液吸光值的影响, 结果列于表 2。

可见, 显色剂组分加入顺序的不同对溶液吸光值影响很大, 在水样中同时加入两种显色组分, 溶液吸光度值较大, 灵敏度高。故本研究采用两种显色剂组分同时加入的方法。

将对氨基二甲基苯胺与硫酸高铁铵溶液按规范方法以 5 □ 1 比例混合, 分别放置 0.5、5、10、15、20 和 30 min 后, 加入 4 mL 浓度为 5.0 mg/L 的硫化钠试样中, 测得试液的吸光值分别为 0.398、0.397、0.397、0.395、0.395、0.394。由此可知, 在 30 min 内, 显色剂混合后放置时间的长短对试液吸光值没有影响, 即显色剂混合后在采样装置内盛放 30 min, 对测定没有影响。

(2) 采样时间

以 400 mL 浓度为 1.0 mg/L 的硫化钠使用液为试样, 将本研究自制的测定装置置入试样中一定时间, 取出后立即测定, 探讨不同采样时间对试液吸光值的影响, 结果示于图 2。

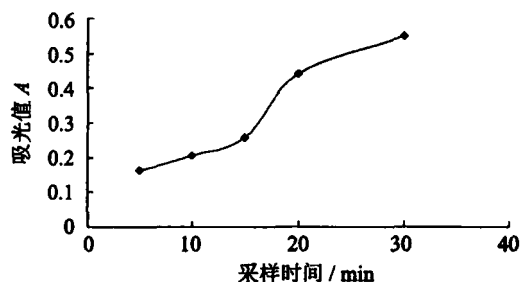


图 2 采样时间对信号的影响

Fig. 2 Influence of sampling time on signal

图 2 表明, 用本研究的采样装置采集水样中的硫化氢时, 在一定时间范围内, 随着采样时间的增长, 透过膜与显色剂反应的硫化氢增多, 吸光值逐渐增大。但在采样 20 min 后, 吸光值增幅减小。考虑到快速检测时要求分析时间短等综合因素, 选用 20 min 为检测水样中硫化氢的采样时间。

(3) 试样酸度

根据电离常数等参数, 计算不同 pH 时硫化氢的存在形态。pH < 7.89 时, 水中硫化物几乎都以硫化氢形式存在。对试样酸度与测定结果的关系做了探讨。结果表明, 在 pH 值 8 以下, 试液吸光值基本不受 pH 变化的影响。大部分天然水和养殖水体的 pH 在酸性至弱碱性之间, 因此只需加少量酸调节 pH, 或甚至不加酸即可直接测定。

2.3 方法的验证

(1) 方法的灵敏度和检测限

配制浓度分别为 0.10、0.50、1.0 mg/L 的硫化钠

溶液, 同时用本研究建立的方法和规范法测定, 得两者的工作曲线分别为 $y = 0.2457x + 0.084$, $R = 0.9979$ 和 $y = 0.6732x + 0.0623$, $R = 0.9996$ 。由两曲线的斜率比较可知, 本法的灵敏度比规范法减小 60% 左右, 在同一个数量级。

根据分光光度法检测限的定义, 扣除空白值后 0.01 吸光值对应的浓度为最低检测限, 本法的检测限为 0.05 mg/L。

(2) 方法的再现性

用本法测定 1.0 mg/L 的硫化钠溶液, 吸光值为 0.391 ± 0.007 ($n = 6$), RSD 为 1.79%。结果表明, 本法测定的再现性良好。

(3) 标准工作曲线和回收率

取水样 1, 用规范法进行分析。同时, 按 1.2(2) 描述的步骤, 不做其它预处理, 直接用本法测定。水样 1 中的硫化氢浓度低, 用规范法和本法均未检出硫化氢。采用本法, 将此水样作为基底, 加标, 加标浓度分别为 0、0.10、0.50、1.0 mg/L, 绘制基底加标工作曲线, 为 $y = 0.2422x + 0.0843$, $R = 0.9993$ 。同时绘制了以反渗透水为基底的标准工作曲线, 为 $y = 0.2811x + 0.0827$, $R = 0.9959$ 。将两条曲线的斜率之比, 作为实际水样的加标回收率, 为 86.2%, 证明基底对本法的测定结果基本无干扰。测定范围为 0.05 ~ 10 mg (S^{2-})/L。

(4) 水样的测定

取水样 2 和 3, 按 1.2(2) 描述的步骤, 直接用本法测定。测定结果分别为 0.075 ± 0.005 和 0.090 ± 0.001 mg/L。

3 结论与展望

本文所研制的采样装置运作良好, 复杂基底对测定的干扰较小。与传统的亚甲基蓝比色法相比, 本法省去了样品预处理的繁琐操作, 实现了对浑浊样品的直接测定, 灵敏度较高, 测定范围为 0.05 ~ 10 mg (S^{2-})/L。本法对水产养殖等领域的水质监测具有重要意义, 并有望发展为现场原位测定方法。

参考文献:

- [1] 佚名. 渔业水质分析和监测[EB/OL]. http://www.21fish.cn/article_view.asp?id=56.
- [2] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- [3] 王凌星. 污水中硫化氢的建议测定法[J]. 环境与健康杂志, 2002, 17(5): 300-301.

A Device and Rapid Method Without Pretreatment for Determination of Hydrogen Sulfide in Aqueous Samples

PENG Yuan-zhen, LI Yun-feng, CHEN Zhi-jun, YUAN Dong-xing*

(College of Oceanography and Environmental Science, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract: A rapid and simple method without pretreatment for the determination of hydrogen sulfide in water sample has been developed. It was based on the principle of methylene blue spectrophotometric method. The absorbing/ color developing reagent was filled in a self-made PVC device sealed with PTFE membrane. Hydrogen sulfide permeated through PTFE membrane and reacted with the reagent for 20 min. Then the hydrogen sulfide concentration the range of 0.05~ 10 mg (S^{2-}) /L could be quantified with a calibration curve by a spectrophotometer. The semi-quantitation could also be observed by naked eyes. The proposed method was simple, convenient, and low cost. Without tiresome pretreatment, it was time and labor saving. The complicate matrix would not interfere with the detection, and the direct detection of hydrogen sulfide in water on field or *in-situ* could be possible.

Key words: hydrogen sulfide; water sample; without pretreatment; methylene blue spectrophotometric method

(上接第 27 页)

Shockwave Monitoring and Analysis of Underwater Explosion at Xiamen Harbor

SU Xin, XU Xiao-mei

(Key Laboratory of Underwater Acoustic Communication and Marine Information Technology of MOE,
College of Oceanography and Environmental Science, Xiamen University, Xiamen, 361005, China)

Abstract: The paper focuses on designing a real time underwater explosion shockwave monitoring system, which monitors the data of underwater explosion at Xiamen harbor, then analyzes the recorded data of underwater explosion by software PULSE and Matlab. In addition, by comparing the data of the same underwater explosion in different distance, we obtain the relationship between underwater explosion wave and distance at Xiamen harbor.

Key words: underwater explosion; shockwave; peak pressure; underwater acoustic monitoring