

试验研究

② 33-36, 17

## 气相分子吸收光谱法测定水和废水中硫化物

臧平安  
(技术部)0613.5  
0657.3

**摘要** 利用气相分子吸收光谱原理,在原子吸收光谱仪上,用 Zn 灯的 202.6nm 及 213.9nm 波长测定水和废水中硫化物。采用沉淀分离法,用滤速快、易洗涤和吸附极少的混合纤维素酯滤膜快速过滤、洗涤,消除干扰离子和对紫外光产生吸收的挥发性有机物。测定结果准确、重现性好,用普通的原子吸收光谱仪进行测定,检出限可达到 0.001mg/L。此方法可快速测定水和废水中痕量直至高含量的硫化物。

**关键词** 气相分子吸收光谱 硫化物 水 废水 测定

光谱分析

Determination of Sulfides in Water and Waste Water by  
Gas-Phase Molecular Absorption Spectrometry

Zhan Pingan

(Technology Department)

**ABSTRACT** Sulfides were determined by gas-phase molecular absorption spectrometry with AAS, using Zn-HCL at wavelength of 202.6nm or 213.9nm. The interfering ion and other volatile organics which will cause the ultraviolet light loss were depleted by filtration with mixed cellulose. The experimental results showed that the method had good precision and repeatability, and its detection limit is 0.001mg/L with general AAS. The method can be widely applied to both trace and high levels of sulfides in the samples.

**Key Words** Gas-phase molecular absorption spectrometry Sulfide Water Waste water Determination

## 1 前言

硫化物的测定方法很多,除各种滴定法外,还有很多仪器法:如分光光度法、离子色谱法、间接原子吸收法、离子交换高压液相色谱法、冷原子荧光法以及电化学法等等。

尽管方法很多,但目前常用的方法仍为经典的化学法,即酸化吹气吸收后碘量滴定法和亚甲基蓝分光光度法<sup>[1]</sup>。对于酸化吹气的分离手段来说,因所用吹气吸收装置的规格、形状、气液比、吹气速率等因素都对硫化物的挥发、吸收效率产生影响,往往使标准加入回收率差别很大,有的仅为 40%~60%,测定结果的准确度和重现性难以满

足测定要求;ISO 推荐的全玻璃磨口吹气吸收装置虽可获得较好的回收率,但与其它规格的装置一样,在实际应用中,对其掌握、操作难度较大,并非都能得到较高的、稳定的回收率。而且这类装置结构复杂,安装、拆卸、洗涤净化等操作花费时间很多,不能适应批量分析测定。

气相分子吸收光谱法测定硫化物已有报导<sup>[2-3]</sup>。这种方法简便、快速,测定结果准确、重现性好。只是前人设计的方法不够实用。如文献[2]的方法未考虑干扰的消除;文献[3]的方法在反应瓶中装上玻璃砂芯,虽可过滤洗涤消除干扰,但连续进行多个样品测定时,砂芯即被堵塞,通气性及洗涤效果逐渐恶化,分析结果的可靠性难以保证。

本文参考文献[4]的方法,以碱性  $ZnCO_3$  沉淀剂,将预先保存处理的水样中  $ZnS$  充分絮凝。用孔径  $3\mu m$  的混合纤维素酯滤膜减压过滤,并用含  $Zn(Ac)_2$  及  $NaAc$  的水洗涤沉淀,彻底去除干扰后,再酸化释放出  $H_2S$  气体,依据该气体对紫外光( $180\sim 230nm$ )的吸收强度与硫化物浓度的关系遵守光吸收定律这一原则进行硫化物的快速测定。

所设计的方法及装置简便,易于掌握。采用沉淀分离、酸化吹气的双重去除干扰手段,使测定结果准确,标准加入回收率达到  $100\%\sim 105\%$ ;线性定量范围为  $0.001\sim 2.5mg/L$ 、检出限达  $0.00039mg/L$ 。这些指标均好于亚甲基蓝分光光度法。

本方法适应性强,可测定水和废水中痕量直至高含量的硫化物。除地面水地下水外,尤其适用于基体复杂的工厂排放水中硫化物的快速测定。

## 2 实验部分

### 2.1 仪器与试剂

#### 2.1.1 仪器

(1)NIPPON ASH AA-8500 原子吸收光谱仪;

(2)气相分子吸收装置(图1);

(3)带磨口塞的比色管,50ml;

(4)聚碳酸酯减压过滤器, $\varphi 35mm$ ;

(5)混合纤维素酯滤膜, $\varphi 35mm$ ,孔径  $3\mu m$ ;

(6)水流减压抽滤泵;

(7)医用不锈钢长柄镊子;

(8)滤膜盒子。

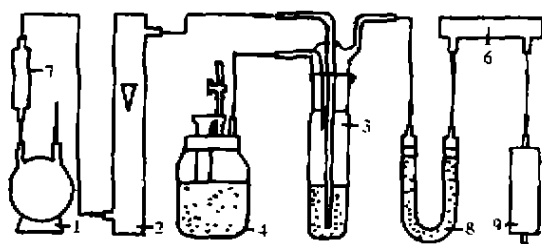


图1 气相分子吸收装置示意图

1—空气泵;2—流量计;3—反应瓶;4—定量加液器;  
6—吸光管;7—净化管;8—干燥管;9—收集器

#### 2.1.2 试剂

(1)除氧去离子水 将5L去离子水以  $0.2\sim 0.3L/min$  的流量通入高纯氮气(99.99%)约20min或煮沸30min,冷却后装入玻璃瓶中密闭保存;

(2)碱性除氧去离子水 将除氧去离子水调至  $pH=10\sim 12$ ,该水临用时配制;

(3) $Zn(Ac)_2 + NaAc$  固定液 称取5g  $Zn(Ac)_2 \cdot 2H_2O$  及  $1.25g NaAc \cdot 3H_2O$  溶解于100mL去离子水中;

(4) $Zn(Ac)_2 + NaAc$  洗液 该洗液谓含1%  $Zn(Ac)_2 \cdot 2H_2O$  及0.3%  $NaAc \cdot 3H_2O$  的水溶液,装入塑料容器中密闭保存;

(5) $H_3PO_4$  溶液 5%(V/V)及10%(V/V)水溶液;

(6) $ZnCO_3$  沉淀剂 分别配制3%  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  及1.5%  $Na_2CO_3$  水溶液,保存于玻璃瓶中,用时等量混合;

(7)30%  $H_2O_2$ ;

(8) $Pb(Ac)_2$  棉花 将脱脂棉花置于10%的  $Pb(Ac)_2 \cdot 3H_2O$  水溶液中,浸泡30min后,取出晾干备用;

(9) $Na_2S$  标准使用液 准确量取刚配制并标定好的  $Na_2S$  标准母液,滴加至含有0.5mL  $Zn(Ac)_2 + NaAc$  固定液和80mL碱性除氧去离子水的100mL棕色容量瓶中,加碱性除氧去离子水至标线,充分摇匀,使其成为均匀的含  $S^{2-}$  为  $5.00\mu g/mL$  的  $ZnS$  混悬液,保存于暗处。

$Na_2S$  作为贮备液时,随着放置时间延长,  $S^{2-}$  可不断地被氧化成  $SO_3^{2-}$  等物质,酸化测定时,生成  $SO_2$  气体也参与吸收,但因它与  $H_2S$  气体混合吸收,吸光度与  $S^{2-}$  浓度不成定量关系。另外用碘量法标定时,  $SO_3^{2-}$  也与  $KI$  反应,致使标定的  $S^{2-}$  浓度不真实,因此应先少量配成  $Na_2S$  标准母液,用完后即应舍弃,不可存放后再行标定使用。

### 2.2 实验方法

#### 2.2.1 测定的准备

(1)在气相分子吸收装置的净化管及收集器中放入适量的  $Pb(Ac)_2$  棉花,干燥管中加入固体颗粒状  $Mg(ClO_4)_2$ ,定量加液器中放入适量5%或10%的  $H_3PO_4$  溶液,然后将各部分用氯乙稀软管照图1连接好,将石英吸光管装在原子吸收光谱仪的测量系统中。

(2)打开原子吸收光谱仪的电源,点燃 Zn 空心阴极灯,根据水样中硫化物含量设定波长 202.6nm 或 213.9nm,调节好仪器参数,待灯预热稳定后进行样品测定。

### 2.2.2 样品的测定

(1)水样无干扰或干扰无需沉淀分离时,将现场固定好的水样充分摇匀,直接吸取 2~5mL 于反应瓶中,加入 2 滴 30% 的  $H_2O_2$ , 盖上反应瓶上部,从定量加液器中加入 5% 或 10% 的  $H_3PO_4$  溶液,体积控制在 5mL 或 10mL,酸度保持在 5%~10%,水平旋转摇动反应瓶约 30s,开启记录仪走纸约 20s,启动空气泵,通入 0.6L/min 或 0.8L/min 的空气,测定吸光度。

(2)当水样存在干扰离子及对紫外光有吸收的挥发性有机物时,充分摇匀在现场固定好的水样,吸取至少 10mL 于 50mL 比色管中,加入 10mL  $ZnCO_3$  沉淀剂,加水至标线,充分摇匀,吸取 10mL 放入预先装好混合纤维素酯滤膜的聚碳酸酯减压过滤器中,开启水流减压抽滤泵进行过滤,用  $Zn(Ac)_2 + NaAc$  洗液洗涤沉淀 8~10 次(无有机物时,洗涤 5~6 次),取下滤膜,放入滤膜盒子中,待所有水样过滤洗涤完毕。依次从滤膜盒子中取出排列好的滤膜,将其对折(沉淀折迭在滤膜里面)起来,用医用不锈钢长柄镊子将其放入反应瓶底部,使滤膜展开紧贴瓶壁,滴入 2 滴 30%  $H_2O_2$ , 盖上反应瓶上部,从定量加液器中加入 10mL 10%  $H_3PO_4$  溶液,水平旋摇反应瓶约 1min,开启记录仪走纸约 20s,启动空气泵,通入 0.8L/min 的空气,测定吸光度。

## 2.3 条件试验

### 2.3.1 光源及吸收波长的选择

根据  $H_2S$  吸收光谱<sup>[2]</sup>,得知其吸收波长范围在 180~230nm,最大吸收波长为 200nm 左右,故选用光能量较强的 Zn 灯为光源,Zn 灯的 202.6nm 吸收波长能量虽较 213.9nm 低些,但吸收灵敏度约高 3 倍,因此测定痕量硫化物水样时选用该波长,测定高含量时,选用 Zn213.9nm 或者其它吸收灵敏度低的空心阴极灯作为光源。

### 2.3.2 反应介质及其浓度的影响

硫化物( $S^{2-}$ 、 $HS^-$ 及酸溶性硫化物)在酸性介质中均易分解生成  $H_2S$  气体,为了与现用化学法保持一致,本法也采用  $H_3PO_4$  介质。经试验得知,

其浓度在 5%~10% 范围内,产生的  $H_2S$  吸光度较高且平稳。

### 2.3.3 反应液体积的影响

在给定的载气流量 0.6L/min 条件下,试验了  $0.6\mu g S^{2-}$  在反应液体积从 5~12ml 变化时,吸光度从 0.297A 逐渐降至 0.235A。体积差小于 0.5mL 时,吸光度变化  $< 0.005A$ ,因此实际测定时,注意反应瓶洗净后应用干或使其残留水份保持一致,可使测定结果(6 次)相对标准偏差  $< 1\%$ 。

### 2.3.4 载气及其流量的影响

$H_2S$  气体易受空气氧化,理应用氮气作为载气,但实际测定时,反应时间很短,用空气及氮气测得的吸光度无明显差异。为了操作方便,降低成本,故采用空气作载气。当反应液为 5mL 时,空气流量在 0.3~0.6L/min 所得吸光度稳定;反应液为 10mL 时,空气流量在 0.6~0.8L/min 时,吸光度稳定。

### 2.3.5 $ZnCO_3$ 沉淀剂用量的影响

采用沉淀法分离干扰时,必须保证过滤和洗涤时  $ZnS$  沉淀无损失。 $ZnS$  为胶体沉淀,其中包含颗粒非常细小的沉淀,易穿透滤膜而损失,为避免损失和提高过滤速度,采用了文献[1]的方法,加入  $ZnCO_3$  沉淀剂。将  $ZnS$  胶体沉淀絮凝后,颗粒变大。不但避免了穿透滤膜,而使过滤、洗涤一个水样仅用 2~5min。试验证明,10mL 10%  $ZnCO_3$  沉淀剂于 50mL 比色管中,可絮凝至少  $100\mu g S^{2-}$  的  $ZnS$  沉淀。

### 2.3.6 洗涤剂 and 洗涤次数的影响

$ZnS$  沉淀用中性或偏碱性的水洗涤时,很易溶解损失。本方法采用含  $Zn(Ac)_2 + NaAc$  洗液洗涤时,即使洗涤 20 次, $ZnS$  也不会溶解损失,而且该洗液又无空白,洗涤次数对测定结果无明显影响。

### 2.3.7 滤膜上的 $ZnS$ 沉淀酸溶时间的影响

单纯的  $ZnS$  沉淀瞬间可被  $H_3PO_4$  溶解产生  $H_2S$  气体,但经  $ZnCO_3$  絮凝后,又经减压过滤及多次洗涤,此时让其完全溶解需要一定的时间,室温不同溶解时间也不同,当室温高于 25℃ 时,加入  $H_3PO_4$  后,旋转摇动反应瓶约 30s 即可,若低于 25℃ 时,须摇动 1min 或再长些。经过摇动酸溶, $ZnS$  沉淀可以定量地从光滑的滤膜上脱落而

分解成  $H_2S$  气体去参与紫外光的吸收, 所得吸光度稳定, 保证了测定结果的准确性。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 吸光度与 $S^{2-}$ 浓度的线性关系

在 10mL 反应液中,  $S^{2-}$  浓度从 0.01~25 $\mu g$  测得的吸光度呈线性并通过零点, 相关系数可以达到 0.99999。另外分别按样品测定方法(1)和(2)的手续绘制了吸光度与浓度的校准曲线。两种方法绘制的校准曲线相关系数均  $>0.9998$ , 其斜率为 3.17 和 3.18, 基本上一致。从而确定了在分析样品时, 绘制校准曲线可直接吸取  $S^{2-}$  标准使用液于反应瓶中进行测定, 不必进行  $ZnCO_3$  絮凝、过滤和洗涤等操作。大大缩短了日常水样测定时绘制校准曲线的时间。

#### 3.2 灵敏度和精密度与检出限

当选用 Zn 灯波长 202.6nm, 灯电流 8mA, 量程扩展 20 倍时, 对 10mL 反应液中含 0.1 $\mu gS^{2-}$ , 重复测定 6 次, 扣除空白值后, 得到的平均吸光度为 0.017A。经计算,  $CV = 1.28\%$ , 检出限 0.00039mg/L (3S); 当 10mL 反应液中含 10 $\mu gS^{2-}$  时, 6 次测定值的  $CV = 0.66\%$ 。

#### 3.3 干扰及其消除

在  $H_3PO_4$  溶液中,  $NO_2^-$ 、 $SO_3^{2-}$  及  $S_2O_3^{2-}$  分解的产物吸收紫外光, 产生正干扰,  $CNS^-$  产生负干扰。它们分别存在于水样中, 采用样品测定方法(1), 水样及标准中均加入  $H_2O_2$  可以消除影响。 $I^-$  共存时采用样品测定方法(1)测定不可加入  $H_2O_2$ , 否则生成  $I_2$  产生负干扰, 其量大于  $S^{2-}$  时, 反应后剩余的  $I_2$  则产生假吸收。因此有  $I^-$  存在, 可直接加入  $H_3PO_4$  进行测定。

在 50mL 比色管中含 10 $\mu gS^{2-}$  时, 分别向其加入 35mg $SO_3^{2-}$ 、45mg $S_2O_3^{2-}$ 、20mg $NO_2^-$  及 40mg $I^-$  和  $CNS^-$ , 采用  $ZnCO_3$  絮凝、过滤、洗涤后, 将滤膜连同沉淀放入反应瓶, 加入  $H_3PO_4$ , 吹气测定  $H_2S$  气体的吸光度, 这些离子(除  $SO_3^{2-}$  外)均被完全分离, 不干扰测定。 $SO_3^{2-}$  因生成  $ZnSO_3$  吸附在  $ZnS$  沉淀上难以洗涤分离干净, 故加入  $H_2O_2$  将其氧化成  $SO_4^{2-}$  消除了干扰。

实验证明, 当上述含量的各离子共存(只要  $NO_2^-$  和  $SO_3^{2-}$  不同时存在)时, 经沉淀分离也可消除干扰。 $NO_2^-$  与  $SO_3^{2-}$  共存时, 发生氧化还原

反应, 其产物与  $S^{2-}$  或  $H_2S$  发生反应, 使测得的硫化物结果不稳定。

当水样中含有挥发性的且对紫外光产生吸收的有机物时, 沉淀分离法也可消除其影响, 只要将洗涤沉淀的次数酌情增加即可。

#### 3.4 标准加入回收率

对几种干扰不同的水样进行了标准加入回收试验, 结果令人满意, 详见表 1。

表 1 标准加入回收率试验结果

| 水样名称                | 水样中含 $S^{2-}$<br>mg/L | 加入 $S^{2-}$<br>$\mu g$ | 回收 $S^{2-}$<br>$\mu g$ | 回收率<br>% |
|---------------------|-----------------------|------------------------|------------------------|----------|
| 中和槽废水               | 0.005                 | 0.25                   | 0.25                   | 100      |
| 化工排放水               | 0.048                 | 5.00                   | 5.10                   | 102      |
| 化工排放水               | 0.048                 | 10.0                   | 10.1                   | 101      |
| 1 <sup>#</sup> 泵站排水 | 0.104                 | 10.0                   | 10.0                   | 100      |
| 1 <sup>#</sup> 泵站排水 | 0.570                 | 5.00                   | 5.24                   | 105      |
| 1 <sup>#</sup> 泵站排水 | 0.570                 | 10.0                   | 10.0                   | 100      |
| 化工调整槽废水(未处理)        | 1.230                 | 10.0                   | 10.1                   | 101      |
|                     | 1.230                 | 20.0                   | 20.4                   | 102      |

#### 3.5 本法与化学法测定结果的比较

就宝钢各种废水而言, 其含硫量均较低, 因此加入了一定量的  $S^{2-}$  标准, 制成模拟水样进行对照分析, 其结果如表 2。

表 2 本法与化学法测定结果比较 mg/L

| 水样名称                 | 本法结果  | 亚甲基蓝<br>分光光度法 | 备注     |
|----------------------|-------|---------------|--------|
| 化工一期沉淀池              | 0.08  | 0.08          |        |
| 化工一期沉淀池              | 0.07  | 0.08          |        |
| 1 <sup>#</sup> 泵站排放水 | 0.29  | 0.28          |        |
| 调整槽未处理废水             | 1.10  | 1.08          |        |
| 化工排放水                | 0.60  | 0.60          | 加标模拟水样 |
| 冷轧排放水                | 0.61  | 0.61          | 加标模拟水样 |
| 化工排放水                | 1.55  | 1.52          | 加标模拟水样 |
| 1 <sup>#</sup> 泵站排放水 | 1.59  | 1.55          | 加标模拟水样 |
| 化工排放水                | 7.33  | 7.32          | 加标模拟水样 |
| 化工排放水                | 10.07 | 10.03         | 加标模拟水样 |

### 4 结论

本文提出的以气相分子吸收光谱原理测定水和废水中硫化物的方法, 是一种快速实用的方法。采用混合纤维素酯滤膜过滤、洗涤, 快速分离干扰后, 再直接测定酸化吹气生成的  $H_2S$  气体对紫外光的吸光度。双重的分离干扰手段, 彻底地消除了干扰离子和挥发性有机物的影响。与前人的方

(下转第 17 页)

设备、运行工况进行了检修和调整,取得了一定的效果,水冷壁严重结焦的程度得到明显改善,有效地防止了2RH超温爆漏事故的发生。

### 2.1 燃烧器及风门的检修和调整

对四角燃烧器及风门的安装情况进行检查,主要是检查安装角度是否符合设计要求,把同一排燃烧器及风门调整至同一垂直面上,同层四角调整同一水平面上。

### 2.2 一次风冷态调整

对四角一次风做冷态调平试验,使得四角偏差小于5%,维持炉内正常的空气动力场。

### 2.3 辅助风与周界风挡板的检查和调整

辅助风与周界风也要求同层四角风量平衡,主要是应做到以下二点:一是对风门挡板进行校验和动作试验,64只风门动作位置准确,符合炉膛燃料的配风要求;二是在锅炉投用后检查风门挡板的实际位置是否正确,如有差异应及时调整。

### 2.4 一次风流量调整

从2号炉冷态动力场试验结果来看,炉内气流所形成的切圆较大,且一次风贴壁现象超过二次风,在冷态动力场试验中也对一次风量做了变化试验,发现增大一次风量能够改善一次风的贴壁状况,故决定在运行中将一次风量偏差放大至+15%~+20%,以提高一次风的刚性,减小切圆。在运行中应根据风煤比加强对一次风质量流量的监视,使之满足一次风粉气流着火及刚性的需要。

### 2.5 水冷壁吹灰次数的调整

从炉膛观察结果来看,水冷壁上结焦较多,炉内结焦严重的部位在焦炉煤气燃烧器右上方及G段燃烧器附近,故每班增加了对水冷壁吹灰次数,以防止大块焦的产生。

### 2.6 氧气的控制

在运行中应严格按照燃用煤混烧高炉煤气的不同氧量曲线来控制,在热力试验中经常发现控制室的氧量计指示值与实测值相比有误差,影响了运行人员对运行工况的调节,对氧量计加强定期校验,提高指示精度。

### 2.7 煤质的监视

对煤的灰分、固定碳等成分及时提供给有关技术人员和运行操作人员,根据燃用煤的不同特性制订出相应的燃烧调整方式,确保炉膛稳定运行,改善结焦。

## 3 结语

实践证明,宝钢自备电厂“结焦量和超温爆漏关系”的量化管理模式,在生产中具有一定的实用性和操作性,对2RH防爆管理工作,起到了积极的指导作用。1993年至今的三年中,我们通过对水冷壁结焦量控制的目标值管理,解决了2RH长期超温运行的问题,防止了2RH爆漏事故的发生。

编辑 段汉民

(收稿日期 1996年12月25日)

(上接第36页)

法<sup>[2~3]</sup>相比,分析结果可靠,更具有实际应用价值。与酸化吹气碘量法、亚甲基蓝分光光度法相比,不仅分析速度快,而且测定灵敏度高,分析结果准确、精密度好。适用于各种水样中不同浓度的硫化物的测定。

## 参考文献

- 1 国家环保局. 水和废水监测分析方法(第三版). 中国环境科学出版社, 1989, 327

- 2 A. Syty. Determination of sulfide by Evolution of Hydrogen Sulfide and absorption Spectrometry in the gas phase. Anal. Chem. 1979; 51: 911

- 3 周鹏, 郑迪梅等. 气态——紫外分光光度法测定水和废水中硫化物. 分析化学, 1993; 21(4): 425~427

- 4 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. 中国环境科学出版社, 1990, 204

编辑 段汉民

(收稿日期 1997年2月24日)