

碘量法测废水中硫化物的改进

曾文超¹, 邵 勇¹, 安立超^{1*}, 刘广东²

(1. 南京理工大学 环境与生物工程学院, 南京 210094; 2. 中国石油大学(华东) 化学工程学院, 青岛 266000)

摘要: 对碘量法测定废水中硫化物的标准方法(HJ/T 60—2000)中所述条件做进一步优化试验,提出了如下改进:① 选择水浴温度为 65 ℃;② 吹氮的气体流量及时间:第 1 次为 80 mL · min⁻¹和 20 min,第 2 次为 300 mL · min⁻¹和 10 min,第 3 次为 400 mL · min⁻¹和 6 min;③ 以 1 mol · L⁻¹ 乙酸锌溶液为吸收液,当样品中硫化物的质量浓度 ≤ 1.5 mg · L⁻¹ 时,选择吸收液的加入量为 3 mL;④ 方法适用于硫化物质量浓度在 0.4~3 mg · L⁻¹ 范围内的废水样品的分析;当实际质量浓度超过 1.5 mg · L⁻¹ 时,应减少取样量,使实际测定的试液中硫化物的质量浓度保持在 1.5 mg · L⁻¹ 以内。按上述优化的条件,在实样的基础上作加标回收试验,测得回收率在 94.4%~94.9% 之间,测定值的相对标准偏差($n=6$) 在 2.3%~3.4% 之间。

关键词: 碘量法; 硫化物; 测定; 废水

中图分类号: O655.23

文献标志码: A

文章编号: 1001-4020(2017)01-0068-05

Improvement on Determination of Sulfide in Waste Water by Iodometry

ZENG Wen-chao¹, SHAO Yong¹, AN Li-chao^{1*}, LIU Guang-dong²

(1. School of Environmental and Biological Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China;

2. College of Chemical Engineering, China University of Petroleum (East China), Qingdao 266000, China)

Abstract: Optimization for the conditions described in the standard method of iodometric determination of sulfides in waste water (HJ/T 60—2000) was made scrutinously, and the following modifications were given: ① temperature of the water bath chosen: 65 ℃; ② flow-rate and time of the 3 N₂-blowings: 80 mL · min⁻¹ and 20 min for the 1st blowing, 300 mL · min⁻¹ and 10 min for the 2nd blowing and 400 mL · min⁻¹ and 6 min for the 3rd blowing; ③ 1 mol · L⁻¹ zinc acetate solution was selected as absorbent, and 3 mL of the solution were used to absorb H₂S liberated from the sample solution containing ≤ 1.5 mg · L⁻¹ of sulfides; ④ the modified method was proved to be valid for samples containing sulfides in the range of 0.4—3 mg · L⁻¹ and the portion of sample used for the determination should contain sulfides ≤ 1.5 mg · L⁻¹. On the base of waste water samples as matrixes, test for recovery of the proposed method was made by standard addition method, results of recovery found were in the range from 94.4% to 94.9%, with values of RSDs ($n=6$) ranged from 2.3% to 3.4%.

Keywords: Iodometry; Sulfide; Determination; Waste water

硫化物指水和废水中硫化物的总称,包括有溶解性的无机硫化物、悬浮物中的可溶性硫化物以及酸溶性金属硫化物等^[1],是被国家环保总局发布的

第二类污染物之一。硫化物在水中的质量浓度达到 0.5 mg · L⁻¹ 时,会以硫化氢或者有机硫化物的形式逸出^[2]。硫化氢毒性很大,俗称“一口闷”,并且会散发出臭鸡蛋味,污染空气质量。如果吸入过量将对人的身体健康构成威胁^[3],甚至会有生命危险。同时,硫化氢属于酸性气体,对金属设备和水泥制成的排水管道等有很强的腐蚀性。硫化物的主要来源

收稿日期: 2016-01-18

作者简介: 曾文超(1991—),男,湖南娄底人,硕士,主要研究方向为废水处理与回用。

* 通信联系人。E-mail: 84315532@126.com

是石油、化工和采矿行业。随着世界含硫矿的不断开采,石油和化工原料需求的不断增加,产生的硫化物的量也将会越来越大。

目前,国内外用来测定废水中硫化物的方法有滴定法^[4-5]、分光光度法^[6]、离子选择电极法^[7]、电化学方法^[8]、气相色谱法^[9]、化学荧光分析法^[10]和生物传感器^[11-12]等,其中碘滴定法和分光光度法最为常用。碘量法的原理是硫化物在酸性条件下与过量的碘作用,剩余的碘用硫代硫酸钠进行滴定,由硫代硫酸钠的消耗量,间接求出硫化物的含量。在标准碘量法^[13]中并未指出合适的稀释测定浓度,且水浴温度、吹气速率和吹气时间也只是给出了推荐范围。因此,本工作对影响测定硫化物的条件进行了优化。

1 试验部分

1.1 仪器与试剂

TTL-HS 型水质硫化物酸化吹气仪;721 型分光光度计。

硫化钠标准溶液:10.0 mg · L⁻¹,避光贮存于棕色瓶中。

氢氧化钠溶液:1 mol · L⁻¹。

乙酸锌溶液:1 mol · L⁻¹。

乙酸锌-乙酸钠溶液:1 mol · L⁻¹。

重铬酸钾溶液:0.1 mol · L⁻¹。

硫代硫酸钠标准溶液:0.1 mol · L⁻¹。

碘标准溶液:0.1 mol · L⁻¹。

硫酸锌溶液:10 g · L⁻¹。

所用试剂均为分析纯,高纯氮气(纯度为99.999%),试验用水为去离子水。

1.2 试验方法

连接好酸化-吹气-吸收装置(见图1),打开氮气流,检查各个部分的气密性。移取一定体积1 mol · L⁻¹乙酸锌溶液于吸收管中,加水稀释至50 mL。取200 mL水样于反应瓶中,在恒温水浴锅中,通入氮气,以400 mL · min⁻¹速率吹气排除装置内的空气。关闭气源,移取10 mL盐酸至吸收瓶中,水浴温度为65℃,调整吹气时间和吹气流量:第一次吹气时间为20 min,吹气流量为80 mL · min⁻¹;第二次吹气时间为10 min,吹气流量为300 mL · min⁻¹;第三次吹气时间为6 min,吹气流量为400 mL · min⁻¹。关闭气源,往两个吸收管中各加入0.01 mol · L⁻¹碘标准溶液10 mL,再加入盐酸5 mL,密塞混匀,于黑暗处静置10 min。用

0.01 mol · L⁻¹硫代硫酸钠标准溶液对吸收管里的液体进行滴定。同时,以去离子水代替水样,进行空白试验。

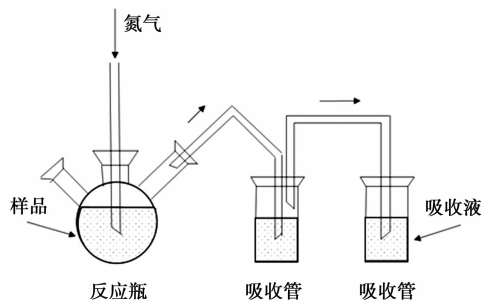


图1 试验装置图

Fig. 1 Schematic of testing installation

2 结果与讨论

2.1 水浴温度

根据碘量法测定硫化物的质量浓度的下限为0.4 mg · L⁻¹,试验选取硫化物的质量浓度1.50 mg · L⁻¹的水样,第一次吹气流量选用80 mL · min⁻¹,其他条件均参照标准方法^[13],考察了水浴温度对硫化物回收率的影响,结果见图2。

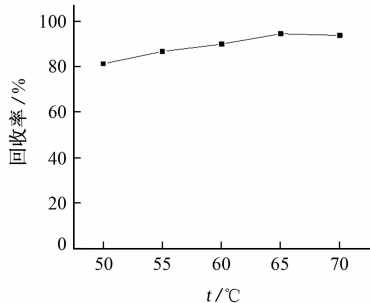


图2 不同水浴温度下硫化物的回收率

Fig. 2 Sulfide recovery at different bath temperatures

由图2可知:当水浴温度在50~65℃时,随着温度逐渐升高,硫化物的回收率也逐渐升高,原因可能是温度升高使得水中硫化物具有较高的动能,更容易逸出水样;当水浴温度为65℃时,硫化物的回收率达到最高;当水浴的温度超过65℃时,水样中硫化物的回收率略有降低,可能是温度过高,导致硫化氢逸出速率太快,进入吸收管中的硫化物含量过高,硫化氢未完全与吸收剂进行反应就被带出了吸收管。因此试验选择水浴温度为65℃。

2.2 吹气时间

在水浴温度为65℃的条件下,试验考察了吹气时间对硫化物回收率的影响,结果见图3~图5。

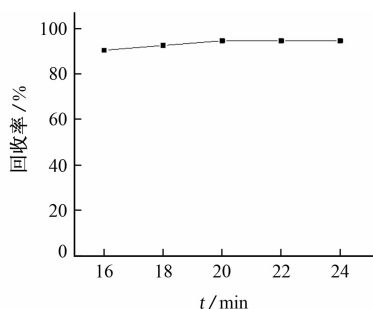


图3 第一次吹气时间与硫化物的回收率的关系

Fig. 3 Relationship of time of the 1st N₂-blowing and sulfide recovery

由图3可知:第一次吹气时间对硫化物的回收率影响并不是很明显,总体上成略有上升的趋势,故试验选取第一次吹气时间为20 min。

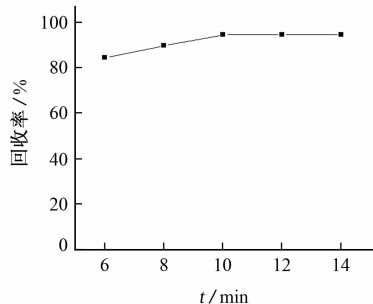


图4 第二次吹气时间和硫化物的回收率的关系

Fig. 4 Relationship of time of the 2nd N₂-blowing and sulfide recovery

由图4可知:当吹气时间小于10 min时,硫化物的回收率较低,原因是吹气时间不够,导致水样中的硫化物并没有完全逸出被吸收,同时,由于吹气时间不够,驱除装置内的硫化氢气体不干净,从而硫化物的回收率较低;当吹气时间大于等于10 min时,硫化物的回收率基本保持不变,故试验选取第二次吹气时间为10 min。

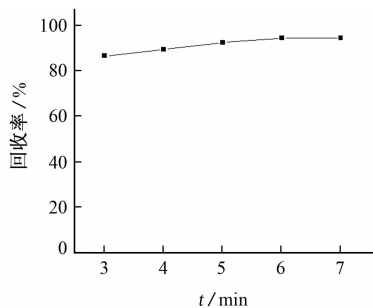


图5 第三次吹气时间和硫化物的回收率的关系

Fig. 5 Relationship of time of the 3rd N₂-blowing and sulfide recovery

由图5可知:当吹气时间小于6 min时,硫化物的回收率较低,主要原因是装置内残留的硫化氢气体也未完全被驱除干净。故试验选取第三次吹气时间为6 min。

2.3 吹气流量

试验考察了吹气流量对硫化物回收率的影响,见图6和图7。

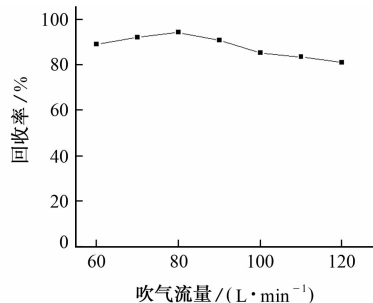


图6 第一次吹气流量和硫化物的回收率的关系

Fig. 6 Relationship of flow rate of 1st N₂-blowing and sulfide recovery

由图6可知:当吹气流量小于80 mL·min⁻¹时,硫化物的回收率有所下降,原因是吹气流量过小,对水样的扰动效果不佳,氮气未彻底将硫化物从水样中带出来;当吹气流量大于80 mL·min⁻¹时,硫化物的回收率也有所降低,其原因是吹气流量过大,硫化氢还未与吸收剂完全反应就被带出。因此,试验选择第一次吹气流量为80 mL·min⁻¹。

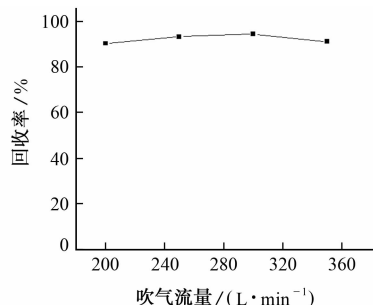


图7 第二次吹气流量和硫化物的回收率的关系

Fig. 7 Relationship of flow rate of 2nd N₂-blowing and sulfide recovery

由图7可知:当吹气流量为300 mL·min⁻¹时,硫化物的回收率较高。因此,试验选择第二次吹气流量为300 mL·min⁻¹。

试验结果表明:第三次吹气流量对硫化物的回收率影响不大,选择流量为400 mL·min⁻¹。

2.4 水样中硫化物的质量浓度

试验考察了水样中硫化物的质量浓度对硫化物

回收率的影响。结果表明：随着水样中硫化物含量的升高，硫化物的回收率降低。原因是当硫化物的质量浓度增加时，载出气体中硫化氢的含量也增加，进入吸收管时，会有部分硫化氢气体未与吸收剂完全反应而被带出，释放到空气中；此外，当吸收剂与硫化氢生成的硫化物沉淀超过一定量时，会生成一种类似于胶体的物质，这种胶体物质很难与碘标准溶液反应，最后形成沉淀，影响测定结果。当水样中硫化物的质量浓度为 $1\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时，硫化物的回收率最高，但重复性不好。综合考虑，试验选择水样中硫化物的质量浓度为 $1.5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

2.5 吸收剂的选择

试验考察了 $20\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 氢氧化钠溶液^[14]、 $20\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 氢氧化钠溶液 + $10\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ EDTA 溶液^[15]、锌铵溶液^[16] 和乙酸锌溶液等作为吸附剂时对加标样品中硫化物回收率的影响，见表 1。

表 1 不同吸收剂对硫化物回收率的影响

Tab. 1 Effect of different absorbents on sulfide recovery

吸收剂	硫化钠		
	加标量 $\rho/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	测定值 $\rho/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	回收率 /%
$20\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}\text{ NaOH}$ 溶液	1.50	0.836	55.7
$20\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}\text{ NaOH}+$ $10\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ EDTA}$ 溶液	1.50	1.22	81.3
锌铵溶液	1.50	1.36	90.7
乙酸锌溶液	1.50	1.42	94.7

由表 1 可知： $20\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 氢氧化钠溶液为吸收剂时，与硫化氢反应生成硫化钠，但硫化钠不稳定，容易被氧化，且易挥发，从而硫化物的回收率偏低；当 $20\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 氢氧化钠溶液 + $10\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ EDTA 溶液为吸收剂时，少量 EDTA 可以隐蔽铁等金属离子，防止氢氧化钠溶液中硫离子氧化，提高了硫化物

的稳定性^[15]，但使用 $20\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 氢氧化钠溶液或者 $20\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 氢氧化钠溶液 + $10\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ EDTA 溶液时，应先加入盐酸中和过量的碱，否则无法准确测定硫化物的含量^[17]；锌铵溶液为吸收剂时，硫化物的回收率较高，但锌铵溶液的配制较乙酸锌溶液复杂，在实际运用时需要的时间长，且经济成本较高；乙酸锌溶液为吸收剂时，硫化物的回收率最高，且乙酸锌与硫化氢反应后生成白色沉淀，便于观察滴定现象，而其他 3 种吸收剂与硫化氢反应无颜色变化，不便观察。因此试验选择乙酸锌溶液为吸收剂。

2.6 吸收剂溶液的用量

以 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 乙酸锌溶液为吸收剂，试验考察了其用量对硫化物回收率的影响，结果见图 8。

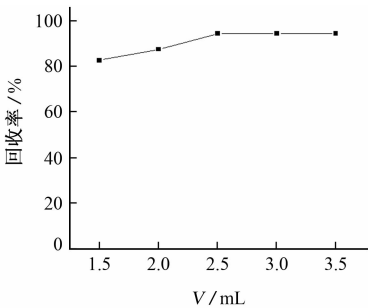


图 8 乙酸锌用量的影响

Fig. 8 Effect of amount of zinc acetate

由图 8 可知：水样中硫化物的含量一定时，随着吸收管中吸收剂用量的增加，硫化物的回收率提高；当吸收剂增加到一定量时，硫化物的回收率达到 94.7%，且不再增加。水样中硫化物质量浓度稀释到 $1.50\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时，试验选择 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 乙酸锌溶液的用量为 3 mL。

2.7 实际水样的测定

按试验方法对某炼油厂实际废水及某近海水的水质进行测定，结果见表 2。

表 2 实际水样的测定结果 ($n=6$)

Tab. 2 Analytical results of real water samples

水样名称	测定值 $\rho/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	本底值 $\rho/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	加标量 $\rho/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	回收量 $\rho/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	回收率 /%	RSD /%
炼油厂常压塔废水	196.510	1.965	1.50	1.417	94.5	2.3
炼油厂减压塔废水	2 846.130	1.423	1.50	1.416	94.4	2.5
唐岛湾海水 1 [#]	4.974	1.658	1.50	1.417	94.5	3.2
唐岛湾海水 2 [#]	4.125	1.375	1.50	1.423	94.9	3.4

由表 2 可知，方法适用于炼油厂实际废水以及

近海低浓度海水的测定。

本工作优化了碘量法测定水样中硫化物的试验条件,水样中硫化物的回收率较高,方法稳定性和重复性较好,适合硫化物的质量浓度为 $0.4 \sim 3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的水样的测定。

参考文献:

- [1] 乐江华. 亚甲基蓝法测定油田污水中硫化物实验装置及条件的优化[J]. 中国化工贸易, 2013(9):236-236.
- [2] 刘洋,韩璐,宋永会,等. 吹扫捕集-气相色谱联用同时测定水中致嗅挥发性有机硫化物[J]. 中国环境监测, 2014,30(1):144-149.
- [3] ZHANG K, DOU W, TANG X, et al. Selective and sensitive time-gated luminescence detection of hydrogen sulfide[J]. Tetrahedron Letters, 2015, 56(21): 2707-2709.
- [4] 王瑞斌,胡满成. 硫化锌沉淀分离-EDTA 滴定法测定废水中硫化物[J]. 冶金分析, 2008,28(9):71-73.
- [5] 朱金安,陈云祥. 水中硫化物测定方法的研究[J]. 化工环保, 2000,20(1):39-43.
- [6] 于桂玲,赵凤芹,张彩霞,等. 分光光度法测定水和废水中硫化物实验条件的优化选择[J]. 中国环境监测, 2004,20(1):29-33.
- [7] BALASUBRAMANIAN S, PUGALENTHI V. A comparative study of the determination of sulphide in tannery waste water by ion selective electrode (ISE) and iodimetry[J]. Water Research, 2000, 34(17): 4201-4206.
- [8] CAO X, XU H, DING S, et al. Electrochemical determination of sulfide in fruits using alizarin-reduced graphene oxide nanosheets modified electrode [J]. Food Chemistry, 2016,194:1224-1229.
- [9] HATTORI S, TOVODA A, TOYODA S, et al. Determination of the sulfur isotope ratio in carbonyl sulfide using gas chromatography/isotope ratio mass spectrometry on fragment ions $^{32}\text{S}^+$, $^{33}\text{S}^+$, and $^{34}\text{S}^+$ [J]. Analytical Chemistry, 2015,87(1):477-484.
- [10] XIANG K, LIU Y, LI C, et al. A colorimetric and ratiometric fluorescent probe with a large stokes shift for detection of hydrogen sulfide[J]. Dyes and Pigments, 2015,123:78-84.
- [11] 时巧翠. 辣根过氧化物酶生物传感器检测硫化物的研究[J]. 分析试验室, 2010,29(6):75-78.
- [12] 王琳,李国强,张永发,等. 硫化物测定时预处理方法的改进[J]. 工业水处理, 2013,33(11):79-81.
- [13] HJ/T 60—2000 水质 硫化物的测定 碘量法[S].
- [14] 于红霞. 影响水中硫化物测定的相关因素及注意事项[J]. 山东环境, 1999(4):35-35.
- [15] 王玉芝,于天霞,邢宇. 加入 EDTA 改进硫化氢吸收液的方法探讨[J]. 化学与黏合, 2011,33(3):77-79.
- [16] 阿丽娅,钟琼,张红丽,等. 硫化钠-锌铵溶液的稳定性[J]. 环境监测管理与技术, 2005,17(3):36-36.
- [17] 王娟. NaOH 和乙酸锌-乙酸钠吸收液吸收废水中硫化物测定结果比较[J]. 新乡学院学报, 2010,27(6): 41-42.