

阴离子表面活性剂缔合 亚甲基蓝光度法测定硫化物的研究

谭帼馨, 罗宗铭, 陆晓红

(广东工业大学化学工程系, 广东 广州 510090)

摘要:在酸性介质中, 硫化物与对氨基二甲基苯胺形成亚甲蓝, 并与十二烷基磺酸钠缔合, 可使吸光度提高. 该缔合物于 660nm 处有最大吸收, 摩尔吸光系数为 $1.20 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, S^{2-} 含量在 $0 \sim 24 \mu\text{g}/25\text{mL}$ 范围内符合比尔定律. 该方法用于天然水中微量硫化物的测定, 结果满意.

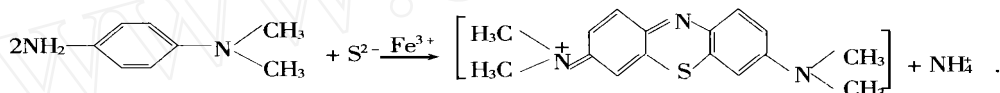
关键词:硫化物; 对氨基二甲基苯胺; 十二烷基磺酸钠; 缔合; 分光光度法

中图分类号: O657.32; O661.1

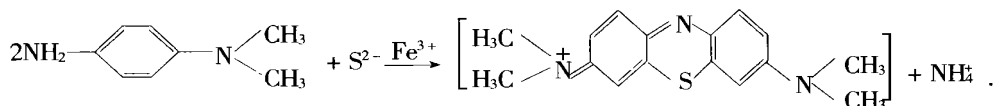
文献标识码: A

文章编号: 1007-7162(1999)02-0048-04

由于动植物腐败分解, 释放的硫化物对环境造成污染, 特别是水体的污染, 可能使水体变质. 因此, 在环境监测中, 硫化物的测定特别重要. 硫化物的测定已有较多的报道. 例如离子色谱法、间接原子吸收分光光度法、络合滴定法、电位滴定法和钼蓝比色法^[1]等, 这些方法不是使用贵重仪器就是灵敏度不高, 而使用较多的是亚甲基蓝比色法^[2,3]. 其原理是: 硫离子与对氨基二甲基苯胺反应, 在酸性介质中, 在 Fe^{3+} 催化作用下生成蓝色的亚甲蓝染料. 其反应为:



本文比较研究了十二烷基磺酸钠、酚红、邻苯二酚紫和铬天青 S 等试剂与亚甲基蓝的缔合显色反应, 发现十二烷基磺酸钠能较好地提高测定的灵敏度^[4], 其机理可能是十二烷基磺酸钠与亚甲基蓝形成离子缔合物后, 使亚甲基蓝分子内电子云偏离季胺基团, 增强了对光的吸收效果. 缔合物亚甲基蓝活性物质 MBAS 化学式为:



用本法测定水中微量硫化物, 结果满意.

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

721 型分光光度计(上海第三仪器分析厂).

试剂: (a) 硫化钠标准储备溶液: 取一定量的硫化钠 ($\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) 置于布氏漏斗中, 用水抽洗硫化钠表层杂质. 称取 3.75g 洗净的硫化钠溶于水中, 稀释至 500mL, 置于棕色瓶内保存. 使

收稿日期: 1998-06-30

作者简介: 谭帼馨 (1971-), 女, 助教; 主要研究方向: 环境分析.

用前用碘量法标定其浓度^[3]。(b) 硫化钠标准溶液:取 1mL 硫化钠储备液,稀释至 250mL,配制含 S^{2-} 为 $4.0\mu\text{g/mL}$ 的标准溶液,临用时现配;(c) 硫酸铁铵溶液: 125g/L ,含 0.45mol/L H_2SO_4 的水溶液;(d) 对氨基二甲基苯胺: 1g/L ;含 3.6mol/L H_2SO_4 的水溶液;(e) 十二烷基磺酸钠: 0.05% 水溶液;(f) 邻苯二酚紫: 0.05% 水溶液;(g) 酚红: 0.05% 水溶液;(h) 铬天青 S: 0.05% 水溶液;

1.2 实验方法

吸取 3.00mL S^{2-} 标准溶液于 25mL 比色管中,依次加入 2mL 对氨基二甲基苯胺, 0.4mL 的硫酸铁铵溶液, 1mL 0.05% 的十二烷基磺酸钠,用水稀释至刻度,摇匀,放置 $10\sim 20\text{min}$ 显色,试剂空白作参比,用 1cm 比色皿,在波长 660nm 处测定吸光度。

2 结果与讨论

2.1 缔合试剂的选择

以下反应是在含硫量为 $12.0\mu\text{g}/25\text{mL}$ 按实验方法的条件下进行。

本实验选择十二烷基磺酸钠、酚红、铬天青 S、邻苯二酚紫 4 种试剂浓度均为 0.05% 分别与亚甲基蓝缔合比较,实验结果分述如下。

2.1.1 吸收曲线的比较

如图 1 可见,3 种缔合物的吸收曲线,最大吸收波长均在 660nm 处,只有十二烷基磺酸钠和酚红与亚甲基蓝缔合使吸光度增大,邻苯二酚紫的吸收曲线较为平缓,最大吸收波长在 620nm ,吸光度比未缔合时小了许多(图中未示出),说明邻苯二酚紫不利于亚甲基蓝的显色反应,以下不再研究。

2.1.2 酸度的比较

在实验条件下,改变十二烷基磺酸钠、酚红、铬天青 S 缔合的 pH 值进行实验,结果表明,在 pH 值 $1.5\sim 4.7$ 的范围内,十二烷基磺酸钠的吸光度最大且恒定;酚红的最佳 pH 值是在 $3.2\sim 5.0$ 之间;而铬天青 S 适宜的 pH 值为 $4.0\sim 6.0$,由于吸光度相对较小,故不再研究。

2.1.3 灵敏度的比较

在 3 组 25mL 的比色管中分别加入 $0.00, 1.00, 2.00, 3.00, 4.00, 5.00, 6.00\text{mL}$ 的硫化钠 ($4\mu\text{g/mL}$) 标准溶液,再加入对氨基二甲基苯胺和硫酸铁铵后,分别向第 2、3 组比色管中加入 1mL 的十二烷基磺酸钠和酚红,调节溶液 pH 值分别为 2.0 和 4.0 ,用水稀释至刻度,放置 $10\sim 20\text{min}$ 显色,以试剂空白为参比,在 660nm 处测定其吸光度。结果表明,亚甲基蓝、亚甲基蓝与酚红缔合物 S^{2-} 含量在 $0\sim 20\mu\text{g}/25\text{mL}$ 范围内、亚甲基蓝与十二烷基磺酸钠缔合物 S^{2-} 含量在 $0\sim 24\mu\text{g}/25\text{mL}$ 范围内符合比尔定律,计算得摩尔吸光系数 ϵ 依次为 $9.4\times 10^3, 1.05\times 10^4, 1.20\times 10^4$ 。可见,无论线性范围和灵敏度,用十二烷基磺酸钠缔合显色效果最好,因而选用十二烷基磺酸钠作为缔合显色剂。

2.2 实验条件选择

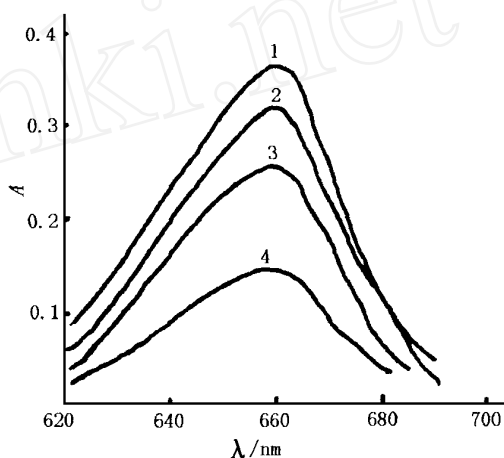


图1 缔合物的吸收曲线

- 1 十二烷基磺酸钠与亚甲基蓝缔合;
- 2 酚红与亚甲基蓝缔合;
- 3 未缔合的亚甲基蓝;
- 4 铬天青 S 与亚甲基蓝。

2.2.1 试剂的用量:试验表明,显色剂对氨基二甲基苯胺的用量在 1.5~2.5mg/25mL 之间,吸光度最稳定,用量大于 2.5mg/25mL,吸光度迅速下降,故选用 2.0mL;当硫酸铁铵用量为 37.5~62.5mg/25mL 时,吸光度最为稳定,故选用 0.4mL;缔合剂十二烷基磺酸钠用量为 0.4~1.0mg/25mL 时,吸光度最大且不变,大于 1.0mg/25mL 时,吸光度迅速下降,故选用 1.0mL.

2.2.2 显色温度和稳定时间:试验表明,温度在 10~80℃下体系的吸光度基本不变,即温度对该显色体系无影响,可在室温下进行;体系混匀后不能立即测定其吸光度,10min 可显色完全,采用 10~20min 后测定,室温下缔合物至少可稳定 10h.

2.2.3 工作曲线:按实验方法绘制工作曲线, S^{2-} 含量在 0~24 $\mu\text{g}/25\text{mL}$ 范围内符合朗白—比尔定律,线性回归方程为 $A = 0.1038 C + 0.04225 (C - \mu\text{g}/25\text{mL})$,相关系数 $r = 0.9994$,计算得摩尔吸光系数 $\varepsilon = 1.20 \times 10^4 \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

2.3 共存离子的影响

试验了 19 种常见的金属离子和非金属离子对 S^{2-} 的显色反应的影响.当 S^{2-} 的加入量为 6.00 $\mu\text{g}/25\text{mL}$,结果相对误差 $< \pm 5\%$ 时,各种常见离子的允许量(mg): Fe^{3+} (0.15); Mg^{2+} (0.75); Mn^{2+} (0.25); Pb^{2+} (0.002); Cu^{2+} (0.004); Zn^{2+} (0.8); Sn^{4+} (0.05); Ti^{4+} (0.48); Cl^- (0.15); HCO_3^- (2.0); SiO_3^{2-} (0.75); SO_4^{2-} (2.4); PO_4^{3-} (0.3); $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ (0.04); NO_3^- (3.5); SO_3^{2-} (0.04); AsO_3^{2-} (0.05); OP (4.0),CTMAB(0.06).

3 样品分析

3.1 水样预处理

由于硫离子容易被氧化和容易转化为硫化氢从水中逸出,因而测定硫化物的水样要在现场固定.采样时,先向 500mL 的试剂瓶中加入 2mol/L 的醋酸锌溶液,再用水样装满试剂瓶,立即加入 1mL 4%的 NaOH,充分摇动,混匀使沉淀凝聚.测定时,用滤纸过滤沉淀,用蒸馏水洗试剂瓶 3~5 次,再用 4%的 NaOH 吹洗漏斗二次,最后将沉淀转移至 200mL 烧杯中,用 (1+9) HCl 溶解,转移至 250mL 容量瓶,定容,摇匀.

3.2 水样测定

分别从东湖、新河浦河涌、珠江水中取水样 300mL、500mL、500mL,按步骤 3.1 进行处理水样,再按实验方法进行测定 S^{2-} .移取 10.00mL 试样,测定结果如表 1 所示.

表 1 水样中 S^{2-} 的测定¹⁾

样品	亚甲蓝法	本 法 测 得						回收率 / %
	测得 S^{2-} / $\mu\text{g} \cdot (10\text{mL})^{-1}$	S^{2-} / $\mu\text{g} \cdot (10\text{mL})^{-1}$	SD	RSD / %	加入 S^{2-} / $\mu\text{g} \cdot (10\text{mL})^{-1}$	测得 S^{2-} / $\mu\text{g} \cdot (10\text{mL})^{-1}$		
东湖水	2.29	2.35	0.077	3.28	4.0	6.01 6.13		94.6~96.5
河涌水	3.63	3.61	0.10	2.78	4.0	7.02 7.20		92.1~94.5
珠江水	3.62	3.58	0.051	1.43	4.0	7.10 7.23		93.7~95.7

1) 测定次数 n = 6

参考文献:

[1] 周道远. 工业废水中硫化物的测定[J]. 环境科技,1988,8(6):71.
[2] 朱泽华. 对二甲基苯胺比色法测定硫化物的研究[J]. 中国环境监测,1995,11(6):9.
[3] 都冒杰,褚德生. 环境监测水质分析基础[M]. 哈尔滨:黑龙江科学技术出版社,1985. 290.
[4] 沈叔平. 水和废水监测分析方法指南(上册)[M]. 北京:中国环境科学出版社,1990. 203.

Spectrophotometric Determination of Sulfide by Association of Methylene Blue with Anion Surfactant

Tan Guoxin ,Luo Zongming ,Lu Xiaohong
(Dept.of Chemical Engineering ,GDUT ,Guangzhou 510090 ,China)

Abstract : In the acid medium ,sulfide forms methylene blue with N ,N - dimethyl - p - phenylene diamine. The sensitivity of the reaction has been made up by adding sodium dodecane sulfonate. The maximum absorption of the association compound is at 660nm and the molar absorptivity is $1.20 \times 10^4 \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. The Beer 's law is obeyed in the range of $0 \sim 24 \mu \text{g} / 25 \text{ml}$. The present method has been applied to determine the sulfide in natural water with satisfactory results.

Key words : Sulfide ;N - N - dimethyl - p - phenylene diamine ;Sodium dodecane sulfonate ;association Spectrophotometry

(责任编辑 :利民)

(上接第 24 页)

14 参考文献(WX)

14.3 参考文献类型及其标识

14.3.1 根据 GB 3469 规定 ,以单字母方式标识以下各种参考文献类型 :

参考文献类型	专著	论文集	报纸文章	期刊文章	学位论文	报告	标准	专利
文献类型标识	M	C	N	J	D	R	S	P

14.3.2 对于专著、论文集集中的析出文献 ,其文献类型标识建议采用单字母“ A ”;对于其他未说明的文献类型 ,建议采用单字母“ Z ”。

14.3.3 对于数据库(database)、计算机程序(computer program)及电子公告(electronic bulletin board)等电子文献类型的参考文献 ,建议以下列双字母作为标识 :

电子参考文献类型	数据库	计算机程序	电子公告
电子文献类型标识	DB	CP	EB

14.3.4 电子文献的载体类型及其标识

对于非纸张型载体的电子文献 ,当被引用为参考文献时需在参考文献类型标识中同时标明其载体类型。本规范建议采用双字母表示电子文献载体类型:磁带(magnetic tape)——MT,磁盘(disk)——DK,光盘(CD-ROM)——CD,联机网络(online)——OL ,并以下列格式表示包括了文献载体类型的参考文献类型标识 :

[文献类型标识/载体类型标识]

- 如:[DB/OL]——联机网上数据库(database online)
[DB/MT]——磁带数据库(database on magnetic tape)
[M/CD]——光盘图书(monograph on CD-ROM)
[CP/DK]——磁盘软件(computer program on disk)
[J/OL]——网上期刊(serial online)
[EB/OL]——网上电子公告(electronic bulletin board online)

以纸张为载体的传统文献在引做参考文献时不必注明其载体类型。