

文章编号:1000-4734(2006)01-0029-04

液相色谱法测定湖泊沉积物中单质硫

赵由之^{1,2}, 梁小兵^{1*}, 安宁¹, 魏中青^{1,2}, 王明义^{1,3}

(1. 中国科学院 地球化学研究所 环境地球化学国家重点实验室, 贵州 贵阳 550002;

2. 中国科学院 研究生院, 北京 100039; 3. 贵阳医学院, 贵州 贵阳 550004)

摘要:研究了液相色谱法测定湖泊沉积物中单质硫的可行性。以甲醇作为溶剂,将沉积物中单质硫转入甲醇相中,利用液相色谱 C₁₈柱分离, 254 nm 紫外检测,得到了很好的结果:单质硫标准曲线的线性相关系数 $r = 0.9999$,样品的回收率为 94.8% - 104.1%,单质硫溶液的检出限 0.07 mg/L,测定下限 0.3 mg/L,平行样品相对标准偏差 6.5%。该方法的优点是样品的前处理简单,检测方便、快捷,干扰少,重复性好。

关键词:单质硫;测定;液相色谱;湖泊沉积物

中图分类号: O653; P575.9 **文献标识码:** A

作者简介:赵由之,男,1979年生,硕士研究生,环境微生物地球化学专业。

单质硫(S⁰)是硫在地球化学循环中的一个中间环节,自然界中丝状硫细菌、光和硫细菌,无色硫细菌等可以利用 H₂S,使之氧化到单质硫^[1-2]。因此检测沉积物中 S⁰的含量对于研究微生物硫循环途径,各种形态硫之间转化的方向、速率等十分必要。单质硫的测定可以将其先转化成 CuS,再转化成 H₂S、BaSO₄、AgSO₄等形态实现定量化^[3-5]。然而这些方法前处理步骤多,操作复杂、繁琐,引入污染的可能性较大。国内外有用比色法、示波极谱法测定单质硫的报道^[6-7],实用性有了很大的提高。色谱技术的发展为单质硫的测定提供了一条新的思路。赵惠菊^[8]通过(GC/MS)直接测定汽油中 S⁰,减少了干扰因素的影响。朱志荣和乔雪琴^[9]用三氯甲烷作为溶剂,吸收液化气中的单质硫,然后通过高效液相色谱、紫外检测仪来测定,效果很好。本文在上述基础上,将液相色谱法用于湖泊沉积物的研究,获得了可信的单质硫的测定数据。

1 实验与方法

硫是变价元素,沉积物中硫的各种形态随气温、溶解氧、微生物群落的交替不断变化。因此沉积物中单质硫(S⁰)具有不稳定性,就前处理而言,以其中 S²⁻的还原影响最大,有报道指出,酸可挥发性硫(AVS,主要是 FeS)可以在 40 °C 的干燥空气中经过 3 d 被氧化成 S⁰,并可用此方法去除 AVS^[10]。因此在对样品的前处理过程中要尽量避免氧化。文中采用湿沉积物萃取 S⁰。

1.1 样品的采集与处理

用沉积物-水界面采集装置采集阿哈湖沉积物孔柱,现场在厌氧设备内每隔 1 cm 分样,装于 50 mL 离心管内,用封口膜密封。样品经过低温高速离心,取下层湿沉积物约 0.5 g(湿重),置于 5 mL 离心管内,在分析天平上准确称量其质量。分 2 次加入一定量甲醇萃取,充分震荡,使 S⁰完全转入到甲醇相中,离心,取上层清液。将 2 次萃取的上层清液混和,定容至 10 mL,然后用 0.45 μm 的聚偏氟乙烯滤膜(F型,上海兴亚净化材料厂)过滤,装入离心管中待测;保存离心后的沉积物,低温干燥后称量,计算含水率。

收稿日期:2005-06-19

基金项目:国家自然科学基金资助项目(批准号:40473050; 40173038);中韩 NSF/KOSEF 协议项目(编号:00510502)

*通讯作者, E-mail: liangxiaobing@vip.sklep.cn, Tel: 0851-5891548

1.2 标准曲线

1.2.1 配制标准溶液

利用高精度天平精确称取(1.541 ± 0.001)mg的高纯硫(99.998%)于容量瓶中,加入甲醇至其容积的80%,放置一段时间至其中硫完全溶解,再用甲醇定容至刻度(由于硫磺不溶于水,微溶于乙醇,在甲醇中的溶解度也很低,所以在称量时在保证称量的精确性的前提下,尽可能取少量的硫)。再取六只容量瓶分别将标准溶液稀释配制成0,2,4,6,8,10 mg/L 硫标准系列。

1.2.2 标准曲线的测定

液相色谱仪:HP1100,紫外检测器。

流动相甲醇(色谱纯)+水, $V(\text{甲醇})/V(\text{水}) = 95/5$,流速 0.8 mL/min,检测波长 254 nm,柱温 25 °C,进样量 20 μL ,检测结果如图 1, $r = 0.9999$ 。

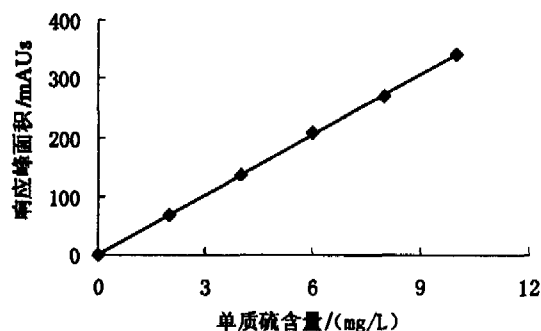


图 1 单质硫测定标准曲线

Fig. 1. The standard curve of the element sulfur reference solution.

1.3 沉积物样品中 S^0 的测定

测定方法同标准曲线测定,图 2 中最大峰为 S^0 的峰。结果显示硫峰的出峰情况良好,与干扰峰分离完全。保留时间约 12 min 左右,漂移时间不大于 ± 0.1 min,无明显拖尾现象。

2 结果与讨论

2.1 S^0 回收率分析

取一定量湿沉积物,在马弗炉中恒温 650 °C 灼烧 1 h 以去除其中 S^0 ,冷却后研磨至 120 目。称取灼烧后沉积物(4.900 ± 0.001)g 和单质硫(0.100 ± 0.001)g 于玛瑙研钵中研磨,充分混匀。

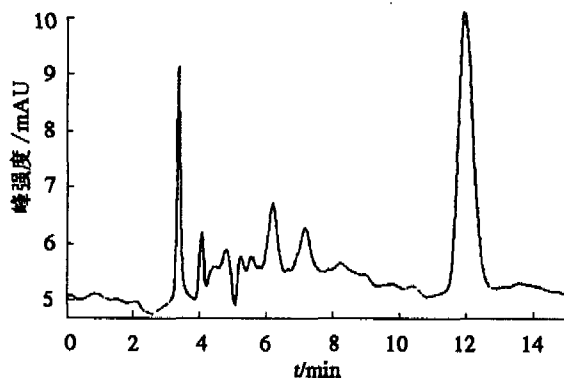


图 2 阿哈湖沉积物萃取液的液相色谱图

Fig. 2. The chromatogram of the extract from Aha Lake sediments.

再取混匀后的样品(0.100 ± 0.001)g 和灼烧后沉积物(4.900 ± 0.001)g 再次在玛瑙研钵中研磨,充分混匀。取二次混合后的样品(0.500 ± 0.001)g 于 5 mL 离心管中,此时离心管中含有单质硫 0.2 mg,萃取、过滤测定操作步骤同样品,同时作空白对照,计算回收率。

试验中通过四个平行样品的回收率分析,计算出 S^0 的回收率为 94.8% ~ 104.1%。结果见表 1。

表 1 单质硫回收率分析

Table 1. Analysis of the S^0 recoveries

	1	2	3	4
峰面积/(mAU)	684.7	645.4	655.1	768.5
S^0 /mg	0.2011	0.1896	0.1924	0.2081
回收率/%	100.6	94.8	96.2	104.1

2.2 方法检出限及数据重复性分析

检出限为某特定分析方法在给定的置信度内可从样品中检出待测物质的最小浓度或最小量^[11]。参照环境监测分析方法标准制订技术导则(HJ/T168—2004),液相色谱法较适宜的检出限的计算公式为:

$$L = \frac{X_L - \bar{X}_b}{b} = \frac{KS}{b}$$

式中: L ——检出限;

X_L ——全试剂空白响应值;

b ——标准曲线回归方程中的斜率;

\bar{X}_b ——空白样品多次测定的平均值;

S —— n 次空白测定值的标准偏差;

K ——根据一定置信水平确定的系数,此处取 $K = 3$ 。

记录 5 次空白的测定值,利用以上公式计算。该方法对单质硫甲醇溶液的检出限为 0.07 mg/L (表 2)。

表 2 液相色谱法测定 S⁰ 的检出限分析

Table 2. The limit of detection of the element sulfur by HPLC

测量次数	1	2	3	4	5
峰高/mAU	0.26	0.14	0.25	0.20	0.21
\bar{X}_b /mAU	0.21				
S	0.048				
b	2.04				
L/(mg/L)	0.07				

注: \bar{X}_b , 空白样品多次测定的平均值; S, n 次空白测定值的标准偏差; b, 标准曲线回归方程中的斜率;

检出限中“检出”是指定性检出,即判定样品中存有浓度或量高于空白的待测物质。在对微量样品定量分析时,测定下限更具有实际意义。测定下限指在限定误差能满足预定要求的前提下,用特定方法能够准确定量测定被测物质的最低浓度或含量。一般以检出限 4 倍为测定下限,保留一位有效数字即 0.3 mg/L。

重复性指在重复性条件下相互独立的测试结果之间的一致程度。所谓重复性条件是在同一实验室,由同一操作者使用相同设备,按相同的测试方法,并在短时间内对同一被测对象取得相互独立测试结果的条件^[11]。一般用一组样品的相对标准偏差来反映。

如表 3,试验中对同一个试样连续 5 次测量,经计算,该组数据的相对标准偏差为 6.5%,证明检测数据可重复性良好。

表 3 测定结果重复性分析

Table 3. Analysis of the reproducibility

测量次数	1	2	3	4	5
峰面积(mAU.s)	476.4	476.8	481.8	473.4	478.7
平均峰面积(mAU.s)	477.4				
标准偏差	3.1				
相对标准偏差(%)	6.5				

此时的测定结果为甲醇萃取液中 S⁰ 的响应值,要利用标准曲线计算其浓度;另外对于沉积物而言,由于随沉积深度的变化,各层含水率有明显不同,建议用沉积物干重来表示其中单质硫的含量。

3 小 结

通过甲醇萃取,高效液相色谱 C18 柱分离,紫外检测,对湖泊沉积物中单质硫进行定量分析,单质硫响应峰峰型良好,无明显拖尾,与其它峰可以有效分离,硫溶液的测定下限为 0.3 mg/L;分析耗时短,15 min 就可以完成一个试样的测定;前处理相对简单。

通过试验与计算,该方法检出限低,重复性好,回收率达到定量分析要求,是分析沉积物中 S⁰ 的一种行之有效的办法。

参 考 文 献:

- [1] 翁酥颖,戚蓓静,史家梁,等.环境微生物学[M].北京科学出版社,1985.
- [2] 王家玲.环境微生物学[M].北京:高等教育出版社,1988.
- [3] Berner R A. Distribution and diagenesis of sulfur in some sediments from the Gulf of California[J]. *Marine Geology*, 1964, 1(2): 117-140.
- [4] Nriagu J O, Soon Y K. Distribution and isotopic composition of sulfur in lake sediments of northern Ontario[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1985, 49(3): 823-834.
- [5] Schimmelmann A, Kastner M. Evolutionary changes over the last 1000 years of reduced sulfur phases and organic carbon in varved sediments of the Santa Barbara Basin[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1993, 57(1): 67-78.
- [6] Troelsen H, J rgensen B B. Seasonal dynamics of elemental sulfur in two coastal sediments Estuarine[J]. *Coastal Shelf Science*, 1982, 15(3): 255-266.
- [7] 吴梅,田松柏,陆婉珍.石油馏分及产品中元素硫的示波极谱测定[J].石油炼制与化工,2001,3(11):58-60.
- [8] 赵惠菊.气相色谱/质谱测定汽油中的元素硫[J].色谱,2003,21(3):210-213.
- [9] 朱志荣,乔雪琴.液化气中元素硫的高效液相色谱法分析[J].色谱,1997,15(1):81-82.
- [10] Jeroen et al. Sulfur and iron speciation in surface sediments along the northwestern margin of the Black Sea[J]. *Marine Chemistry*, 2001, 74(4): 261-278.
- [11] HJ/T168-2004, 环境监测分析方法标准制订技术导则[S].

DETERMINATION OF ELEMENT SULFUR IN LAKE SEDIMENTS BY HPLC

ZHAO You-zhi^{1,2}, LIANG Xiao-bing¹, AN Ning¹, WEI Zhong-qing^{1,2}, WANG Ming-yi^{1,3}

(1. *Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Science, Guiyang 550002;*

2. *The Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China;*

3. *Guiyang Medical University, Guiyang 550004, China*)

Abstract: This work dealt with the feasibility of using the method HPLC to determine the element sulfur in lake sediments. First, the element sulfur in lake sediments was extracted with methanol. Then, the extract was determined by HPLC. The analytical column was C18 column, the mobile phase consisted of methanol and water 95/5 (V/V), 0.8 mL/min, and the UV detection wavelength was 254 nm. The results showed a good linear relationship, the correlation coefficient was 0.9999, the recoveries were from 94.8% to 104.1%, the limit of detection and limit of quantification were 0.07 mg/L and 0.3 mg/L, respectively, and the standard deviation was 6.5%. This method has the advantages of simple pretreatment, convenience and quick determination, little interference and good reproducibility.

Key words: element sulfur; determination; high performance liquid chromatography; lake sediment