

李清彩,赵庆令,安茂国,等.电感耦合等离子体发射光谱法测定地热水中的硫化物[J].岩矿测试,2017,36(3):239–245.  
LI Qing-cai, ZHAO Qing-ling, AN Mao-guo, et al. Determination of Sulfide in Geothermal Water by Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry[J]. Rock and Mineral Analysis, 2017, 36(3): 239–245.  
【DOI: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.201612120181】

## 电感耦合等离子体发射光谱法测定地热水中的硫化物

李清彩<sup>1</sup>, 赵庆令<sup>1\*</sup>, 安茂国<sup>1</sup>, 孙宁<sup>1</sup>, 张守文<sup>1,2</sup>

(1. 山东省鲁南地质工程勘察院, 山东 兖州 272100;

2. 中国地质大学(武汉), 湖北 武汉 430070)

**摘要:** 地热水中的硫化物( $H_2S$ 、 $HS^-$  和  $S^{2-}$ )通常受到硫酸根、亚硫酸根、硫代硫酸根等硫元素的共存干扰, 并且硫化物具有热、光、氧不稳定性, 在水样保存、前处理、标准溶液配制等环节影响着测试的准确度和精密度。本文在现场采集的地热水水样中加入乙酸锌及氢氧化钠, 使硫化物形成硫化锌沉淀而与溶液分离, 将此沉淀溶于双氧水和逆王水, 使低价态的  $S^{2-}$  氧化成稳定的  $SO_4^{2-}$ , 选择易于纯化且性质稳定的硫酸钠配制硫标准储备液, 以 182.624 nm 谱线作为硫元素分析谱线, 应用电感耦合等离子体发射光谱法测定出地热水样中的硫化物含量。硫的浓度在 0.1~100 mg/L 范围内与其发射强度呈线性(相关系数为 0.9994); 方法检出限为 0.009 mg/L, 相对标准偏差( $n=11$ )低于 1.80%, 实际水样中硫化物的加标回收率介于 99.0%~103.0%。与前人相关测试方法相比, 本方法的技术指标具有优势。

**关键词:** 硫化物; 地热水; 硫酸钠; 电感耦合等离子体发射光谱法

**中图分类号:** P641; O657.31

**文献标识码:** A

地热水通常指水温高于 20℃ 的地下水, 是一种宝贵的自然资源, 是地热能在地球表面的重要显示物质之一。地热水可以用来疗养、洗浴、供暖, 甚至可以发电, 其作用越来越受到人们的青睐。为更清楚地界定地热水的类型及作用, 区分温泉的医疗、保健、养生等功能, 需要对地热水中各种化学组分的含量进行准确分析<sup>[1-2]</sup>。硫化物( $H_2S$ 、 $HS^-$  和  $S^{2-}$ )作为地热水中的特殊化学成分之一<sup>[1,3]</sup>, 对于圈定地热异常区域、地热资源类型判定以及地热资源开发利用具有重要的地质意义<sup>[4-7]</sup>。例如, Magro 等<sup>[7]</sup>研究了菲律宾地热田的成因, 认为该地热田包括深层地热系统和浅层地热系统, 深层地热系统富含  $H_2S$ 、 $CO_2$  和  $He$ , 热水补给来源为深层水, 热源主要为火山岩浆囊; 浅层地热系统富含  $N_2$ 、 $Ar$  和  $Ne$ , 热水补给来源为大气降水, 热源为火山岩浆。

水体中硫化物的测定主要采用碘量法<sup>[8]</sup>、分光光度法<sup>[9-14]</sup>、伏安法<sup>[15-18]</sup>、离子选择性电极法<sup>[14]</sup>、离子色谱法<sup>[19-20]</sup>、高效液相色谱法<sup>[21]</sup>、电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)<sup>[22-23]</sup>等。总体上, 碘量法和分光光度法均存在检测程序繁琐冗长、检测影响因素较多、重复性差等问题; 伏安法、离子选择性电极法、离子色谱法尽管具有检测流程简便、准确度和精密度较高的特点, 但仅适于现场实时监测, 并且线性范围较窄; 柱前衍生-高效液相色谱法仅限于水体中痕量硫化物的测定; ICP-OES 法具有线性范围宽、操作易于掌握、较低的检出限及良好的准确度和精密度等优点, 但在水样中硫化物的测定过程中采用了  $Na_2S$  作为标准溶液, 溶液配制繁琐, 稳定性差, 从而影响了分析结果的准确度和精密度<sup>[22]</sup>。另外, 水样前处理流程仍需进一步改善<sup>[23]</sup>, 以提高检测效率。地热水

收稿日期: 2016-12-12; 修回日期: 2017-05-20; 接受日期: 2017-05-28

基金项目: 山东省地热资源综合评价项目(鲁地字〔2017〕023号)

作者简介: 李清彩, 工程师, 从事地质实验测试工作。E-mail: qclee2008@163.com。

通讯作者: 赵庆令, 高级工程师, 从事地质实验测试及水工环地质工作。E-mail: zqlzb@126.com。

的水温一般高于环境温度,地热水出露地表后受温度及氧环境的影响,破坏了地热水的原有氧化还原平衡体系。王祝等<sup>[1]</sup>应用ICP-OES测定地热水中包括硫酸根在内的主次量元素,着重研究了保存介质和保存时间对待测元素稳定性的影响,认为由于温度、压力等保存条件改变,地热水中矿物组分可能因沉淀、吸附、溶解度降低、形态转化等发生变化。官崎州<sup>[24]</sup>研究发现,随着地热水样自然放置时间的延长,水样的氧化还原电位则逐渐升高,这主要是由氧分压增大、硫化物逸出、温度降低而引起的,这些外界条件的变化是造成地热水中硫化物不易准确测定的基本原因。目前,针对地热水中硫化物的分析检测尚未颁布相应的标准方法,采用ICP-OES测定地热水中硫化物的方法也鲜见报道。

本研究在山东省内现场采集地热水,在水样中加入过量的锌盐及氢氧化钠,使H<sub>2</sub>S、HS<sup>-</sup>和S<sup>2-</sup>等硫化物与锌离子在碱性条件下作用生成硫化锌沉淀,SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>、SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>等硫氧化合物离子不与锌离子作用而留在溶液中,再将沉淀溶于双氧水和逆王水,在室温条件下反应15 min后,加热至120℃促使反应完全,避免了H<sub>2</sub>S气体的挥发及难溶解的单质硫析出,使低价态的S<sup>2-</sup>氧化成稳定的SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>;采用易于纯化且性质稳定的硫酸钠配制标准溶液,解决了硫化物标准溶液的稳定性问题;筛选出硫元素的分析谱线,借助ICP-OES测定出地热水样中的硫化物含量,为地热水及其他水样中硫化物的准确测定提供了参考依据。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器及工作参数

Thermo 6300型电感耦合等离子体发射光谱仪(美国ThermoFisher公司),CID(电荷注入检测器),高盐雾化器,iTEVA操作软件。仪器操作参数条件见表1。

高纯氩气(质量分数w>99.99%)。

表1 ICP-OES仪器工作参数

Table 1 Operating parameters for ICP-OES determination

工作参数	设定值	工作参数	设定值
垂直观测高度	15 mm	发射功率	1250 W
蠕动泵泵速	50 r/min	载气压强	0.22 MPa
冷却气流量	一般	冲洗时间	30 s
辅助气流量	1.0 L/min	短波积分时间	20 s

### 1.2 主要试剂及材料

硫标准储备溶液(1000 mg/L):准确称取0.2344 g无水硫酸钠(Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,于110℃干燥2 h),溶于二次去离子水中,定容至100 mL容量瓶中。

乙酸锌溶液(22 g/L):称取22.0 g乙酸锌[Zn(Ac)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O]溶于水中,稀释至100 mL。

氢氧化钠溶液(40 g/L)。

硝酸、盐酸、双氧水均为优级纯。水为二次去离子水(电阻率≥18 MΩ·cm)。

### 1.3 水样的采集与预处理

由于硫化物在水中不稳定,易分解,采集水样时应防止曝气,并于现场固定硫化物。因此,水样的采集参照GB/T 11615—2010《地热资源地质勘查规范》要求:在100 mL棕色硼硅玻璃瓶中,加入22 g/L乙酸锌溶液5 mL和40 g/L氢氧化钠溶液2 mL,然后注入100 mL水样,盖好瓶塞,充分混匀,尽快送至实验室检测。针对地热水样的预处理,首先借鉴了王哲等<sup>[23]</sup>的实验方案,发现该方法存在安全隐患(玻璃器皿封闭加热),有待改进,于是按照消解溶液氧化性及消解温度由强至缓和的顺序,又拟定了方法2、方法3、方法4。

方法1<sup>[23]</sup>:充分摇动取样瓶后,用0.45 μm玻璃纤维滤膜抽滤含有沉淀物的溶液,保留沉淀,用少许水洗涤取样瓶和沉淀2~3次。将沉淀和滤膜一起转入25 mL比色管中,先加入0.1 mol/L氢氧化钠溶液1.0 mL,再加入5.0 mL过氧化氢(30%),用水定容,盖上塞子,在90℃水浴上加热50 min后取下。待比色管冷却至室温后,抽滤不溶物,并用少许水冲洗原比色管和滤膜,用50 mL容量瓶承接滤液,不溶物弃去。向容量瓶中加入15.0 mol/L硝酸2.5 mL,用水定容,摇匀。

方法2:将上述的地热水水样用中速定量滤纸过滤,弃去滤液,以40 g/L氢氧化钠溶液洗涤采样瓶3次,以水洗涤滤纸3次,将带有沉淀的滤纸放入30 mL聚四氟乙烯坩埚中,用玻璃棒将滤纸捣碎,加入10 mL逆王水和2 mL高氯酸,在控温电热板上于150℃蒸至烟雾冒尽,加入2 mL逆王水浸取残渣,将浸取物转入50 mL比色管中,蒸馏水定容至刻度,摇匀后静置澄清,待测。

方法3:将上述的地热水水样用中速定量滤纸过滤,弃去滤液,以40 g/L氢氧化钠溶液洗涤采样瓶3次,以水洗涤滤纸3次,将带有沉淀的滤纸放入

30 mL 聚四氟乙烯坩埚中,用玻璃棒将滤纸捣碎,加入 10 mL 逆王水,在控温电热板上于 150℃ 蒸干,加入 2 mL 逆王水浸取残渣,将浸取物转入 50 mL 比色管中,蒸馏水定容至刻度,摇匀后静置澄清,待测。

方法 4: 将上述的地热水水样用中速定量滤纸过滤(附带 2 件试剂空白试验样品),弃去滤液,以 40 g/L 氢氧化钠溶液洗涤采样瓶 3 次,以水洗涤滤纸 3 次,将带有沉淀的滤纸放入 30 mL 聚四氟乙烯坩埚中,用玻璃棒将滤纸捣碎,加入 5 mL 双氧水和 10 mL 逆王水,盖上表面皿静置反应 15 min 后,取下表面皿,在控温电热板上于 120℃ 蒸干,加入 2 mL 逆王水浸取残渣,将浸取物转入 50 mL 比色管中,蒸馏水定容至刻度,摇匀后静置澄清,待测。

#### 1.4 校准曲线的绘制

借助硫标准储备液,准确配制 0、0.1、0.5、1.0、5.0、10.0、50.0 及 100.0 mg/L 的硫标准溶液,仪器稳定后进行测定。以硫的浓度( $w$ , mg/L)为横坐标,以谱线的信号强度( $I$ , cps)为纵坐标绘制校准曲线。校准曲线的线性方程为  $I = 5.0382 \times w - 2.5918$ , 相关系数为 0.9994。

#### 1.5 地热水中硫化物浓度计算

按照以下公式计算地热水中的硫化物浓度。

$$\rho(S^{2-}) = \frac{(\rho_i - \rho_0) \times V_2}{V_1} = 0.5 \times (\rho_i - \rho_0)$$

式中: $\rho(S^{2-})$  为地热水中硫化物浓度(mg/L); $\rho_i$  为仪器测定浓度(mg/L); $\rho_0$  为试剂空白溶液测定浓度(mg/L); $V_2$  为定容至比色管的体积(50 mL); $V_1$  为采集水样体积(100 mL)。

## 2 结果与讨论

### 2.1 水样预处理方法的优化

针对地热水样中硫化物测定时,水样的预处理主要包括“分离纯化-氧化固定”两个环节。其中,分离纯化步骤大多是采用碱性条件下加入过量的乙酸锌,并且已有相应的标准规范可供参考;但是氧化固定步骤存在多种技术手段,值得深度优化筛选。

本文比对试验了 4 种预处理方法。方法 1<sup>[23]</sup> 采用了盖塞子的比色管加热处理硫化锌沉淀,塞子密封得好,容易致使比色管破裂、爆炸;如果塞子密封不好,过氧化氢的有效氧损耗过快,氧化能力则很快损失殆尽。方法 2 采用了逆王水和高氯酸处理带有

滤纸的硫化锌沉淀,由于高氯酸具有极强的氧化性和助燃性,与大量有机质成分的滤纸加热反应时,容易出现爆燃事故。方法 3 在消解高含量的硫化锌沉淀时,由于反应温度高,逆王水分解过快,会出现单质硫析出(淡黄色,漂浮于溶液表面),一旦有单质硫析出,则很难被氧化为  $SO_4^{2-}$ ,致使硫化物的氧化率偏低。方法 4 采用双氧水和逆王水先于室温及近于密封的条件下,使硫化锌沉淀缓慢地溶解及氧化反应,反应趋于稳定后,再适度加热促使反应完全,保证了硫化锌的充分氧化。鉴于此,本实验选取方法 4 作为氧化固定方法。

### 2.2 标准储备液的选择

目前水样中硫化物测定的相关文献及标准中所用的标准溶液都是采用硫化钠<sup>[11-14,20,22]</sup>或硫代乙酰胺配制<sup>[25-26]</sup>。硫化钠本身在存放过程中容易被氧化,生成亚硫酸盐、硫酸盐、硫代硫酸盐等多种含硫化合物,配成溶液后被氧化的速度会更快,即使在棕色瓶中密闭保存也要适时用碘量法标定后使用;采用硫代乙酰胺来配制硫化物标准溶液,虽然标准储备液的稳定性有所提高,但硫代乙酰胺纯化程序繁琐,并且硫代乙酰胺具有一定的毒性,本文也不采用。由于水样预处理过程中将低价态的硫化物分离提纯后,再氧化成高价态的硫酸盐,本文选择易于纯化且性质稳定的无水硫酸钠配制硫标准储备液,在根本上解决了硫化物标准储备液的稳定性问题。

### 2.3 分析谱线的选择

首先通过观察 iTEVA 软件自带的元素谱线相互干扰功能表,选择 S 的分析谱线 180.731 nm、182.034 nm、182.624 nm、190.029 nm 等对水样进行图谱分析发现,180.731 nm 谱线随着主机运行时间的增加,有谱线强度迅速递增的趋势,这种现象是因为波长在 10~200 nm 范围内的远紫外光能够被光室中未充分氩气吹扫的空气(氮、氧、二氧化碳和水)所吸收,并且波长越短的远紫外光越容易被空气吸蚀,故这个区域的发射光谱称为真空紫外光谱<sup>[27]</sup>;182.034 nm 和 182.624 nm 谱线强度有微弱的递增现象(测量少量样品或实时校正标准曲线情况下,这种影响可以忽略不计);190.029 nm 谱线未见明显干扰及强度波动影响,但信号灵敏度较前述三种谱线要弱些,适于高含量含硫化合物的测试。因此,本文选择 182.624 nm 谱线为 S 的分析谱线。

## 2.4 分析质量指标

### 2.4.1 方法检出限

在仪器最佳条件下,对试剂空白溶液连续测定12次,以3倍标准偏差乘以0.5计算方法的检出限为0.009 mg/L(100 mL采样量)。王莹等<sup>[22]</sup>测试油田污水中高浓度硫离子的方法检出限为0.023 mg/L(25 mL采样量);王哲等<sup>[23]</sup>测试水体中低浓度硫化物的方法检出限为0.0022 mg/L(2.0 L采样量)。当折合成100 mL采样量时,王莹等<sup>[22]</sup>的检出限最低,为0.006 mg/L;王哲等<sup>[23]</sup>的检出限最高,为0.044 mg/L。本方法与文献[22]的检出限基本相当,优于文献[23]的方法检出限。总体上,三种方法的检出限差不多都接近了仪器的最佳灵敏度,本方法的检出限优势并不明显。其实,为保证测试质量,当水中硫化物含量高时可以适当减少取样量(现场采样时可以根据硫化锌沉淀量的多少对硫化物含量作出大致判断,需重新调整采样量),沉淀量少时应适当加大取样量。例如,通常测定饮用矿泉水中痕量硫化物时,则需要采集至少1 L体积的水样。

### 2.4.2 方法精密度和准确度

按照本方法制定的分析步骤,分别对地热水样品重复测定11次,由图1可见,该方法的精密度低于1.80%。

为考察方法的准确度,采用DZ/T 0064.66—1993《地下水水质检验方法 碘量法测定硫化物》进行比对验证。图1数据表明,本法测定值与碘量法测定值基本吻合;按照最佳的实验方法对6件实际水样中硫化物进行全程加标回收试验,硫化物的加标回收率介于99.0%~103.0%,符合DZ/T 0130.6—2006《地质矿产实验室测试质量管理规范 第6部分:水样分析》的测试质量要求。

将精密度、加标回收率指标与前人相关的研究方法相比较,王莹等<sup>[22]</sup>测试油田污水中的高浓度硫离子的方法精密度低于2.15%(n=11),回收率在97%~99%之间;王哲等<sup>[23]</sup>测试水体中的低浓度硫化物的方法精密度低于5.0%(n=11),回收率在97%~103%之间。由此可见,本方法与文献[22]的方法精密度基本相当,优于文献[23]的方法精密度;本方法与文献[23]的加标回收率基本相当,优于文献[22]的加标回收率。造成这种现象的原因可能是与测试水体中的硫化物含量密切相关。总体

上,三类水体中硫化物的含量由高到低为:油田污水>地热水>普通水体,越高浓度的硫化物越易损失,因此,造成文献[22]的加标回收率最差;越低浓度的硫化物越难以检测,致使文献[23]的方法精密度最差。

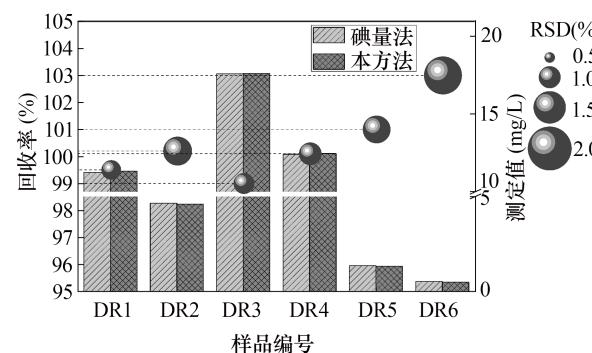


图1 准确度与精密度试验

Fig. 1 Schematic diagram of accuracy and precision tests

## 3 结论

本研究比对试验了4种预处理方法,筛选出最佳的针对地热水样中硫化物检测的预处理方法:即:将地热水中的硫化氢、硫氢酸根离子、硫离子与乙酸锌及氢氧化钠作用后,形成硫化锌沉淀而与溶液分离,将此沉淀与双氧水、逆王水在室温条件下反应15 min后,再加热至120℃促使反应完全,避免了H<sub>2</sub>S气体的挥损及难溶解的单质硫析出,低价态的S<sup>2-</sup>能够完全氧化成稳定的SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>;选择的硫酸盐配制硫标准储备液从根本上解决了硫化物标准储备液的稳定性问题。以182.624 nm作为ICP-OES测量硫元素的分析谱线,降低了干扰及强度波动的影响。本方法准确度高,精密度好,线性范围宽,适用于地热水中硫化物的定量分析,也为其他水体样品中硫化物的准确测定提供了参考依据。

## 4 参考文献

- [1] 王祝,李明礼,邵蓓,等.电感耦合等离子体发射光谱法测定西藏日多温泉地热水中11种主次量元素[J].岩矿测试,2015,34(3):302~307.  
Wang Z,Li M L,Shao B,et al. Determination of 11 major and minor elements in geothermal water of the riduo hotsprings from Tibet by inductively coupled plasma-optical emission spectrometry [J]. Rock and Mineral Analysis,2015,34(3):302~307.

- [2] 姜贞贞,刘高令,王祝,等. 电感耦合等离子体质谱法测定高海拔地区地热水中的微量元素[J]. 岩矿测试, 2016, 35(5):475–480.
- Jiang Z Z, Liu G L, Wang Z, et al. Determination of trace elements in thermomineral water of a high altitude area by inductively coupled plasma-mass spectrometry [J]. Rock and Mineral Analysis, 2016, 35(5):475–480.
- [3] 庄亚芹,郭清海,刘明亮,等. 高温富硫化物热泉中硫代砷化物存在形态的地球化学模拟:以云南腾冲热海水热区为例[J]. 地球科学, 2016, 41(9):1499–1510.
- Zhuang Y Q, Guo Q H, Liu M L, et al. Geochemical simulation of thioarsenic speciation in high-temperature, sulfide-rich hot springs: A case study in the Rehai hydrothermal area, Tengchong, Yunnan [J]. Earth Science, 2016, 41(9):1499–1510.
- [4] Stefánsson A, Keller N S, Robin J G, et al. Multiple sulfur isotope systematics of icelandic geothermal fluids and the source and reactions of sulfur in volcanic geothermal systems at divergent plate boundaries[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2015, 165:307–323.
- [5] 冯明扬,宋汉周,杨谦,等. 江苏部分地热水的气体成分和微量元素含量特征及其指示意义[J]. 水文地质工程地质, 2016, 43(1):164–170.
- Feng M Y, Song H Z, Yang Q, et al. Characteristics of dissolved gases and trace element in geothermal waters in Jiangsu and their tracing significance [J]. Hydrogeology & Engineering Geology, 2016, 43(1):164–170.
- [6] 闫佰忠. 长白山玄武岩区地热资源成因机制研究[D]. 长春:吉林大学, 2016.
- Yan B Z. Study on the Formation Mechanism of Geothermal Water Resource in Changbai Mountain Basalt Area [D]. Changchun: Jilin University, 2016.
- [7] Magro G, Cherardi F, Bayon F E B. Noble and reactive gases of Palinpinon geothermal field (Philippines): Origin, reservoir processes and geodynamic implications [J]. Chemical Geology, 2013, 339(2):4–15.
- [8] 马锦. 采用碘量法测定硫化物中值得注意的几个问题[J]. 干旱环境监测, 2002, 16(1):56–57.
- Ma J. Problems worthy of paid attention to in the determination of sulfide by iodine method [J]. Arid Environmental Monitoring, 2002, 16(1):56–57.
- [9] Alizadeh N, Mahjoub M. A comparison between determination of trace amounts of sulfide in the presence and absence of micelle particles in natural waters (Qazvin, Iran): A kinetic spectrophotometric approach [J]. Environmental Monitoring & Assessment, 2015, 187(5):1–14.
- [10] Kong M C R, Salin E D. Spectrophotometric determination of aqueous sulfide on a pneumatically enhanced centrifugal microfluidic platform [J]. Analytical Chemistry, 2012, 84(22):10038–10043.
- [11] 孙登明,阮大文,王丽红. 萃取催化光度法间接测定水中痕量硫离子[J]. 分析化学, 2004, 32(2):179–182.
- Sun D M, Ruan D W, Wang L H. Indirect determination of trace sulfide in water by extraction-catalytic kinetic spectrophotometry [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2004, 32(2):179–182.
- [12] 崔英. 流动注射化学发光法测定硫离子[J]. 理化检验(化学分册), 2010, 46(6):616–620.
- Cui Y. FI-chemiluminescence determination of sulfide ion [J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2010, 46(6):616–620.
- [13] 张胜海,聂迎春,胡蝶,等. 钙黄绿素-铜(Ⅱ)荧光体系测定痕量硫离子[J]. 分析试验室, 2011, 30(7):103–106.
- Zhang S H, Nie Y C, Hu D, et al. Determination of trace sulfide by fluorescence spectroscopy using calcine-copper(Ⅱ) system [J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2011, 30(7):103–106.
- [14] 董建芳,李义,冯锐,等. 亚甲蓝分光光度法测定地下水硫化物的水样保存方法[J]. 岩矿测试, 2012, 31(5):868–871.
- Dong J F, Li Y, Feng R, et al. The preservation method of water samples to determine sulfide in groundwater by the methylene blue spectrophotometric method [J]. Rock and Mineral Analysis, 2012, 31(5):868–871.
- [15] Baciu A, Ardelean M, Pop A, et al. Simultaneous voltammetric/amperometric determination of sulfide and nitrite in water at BDD electrode [J]. Sensors, 2015, 15(6):14526–14538.
- [16] Sun H, Liu Z, Wu C, et al. Amperometric inhibitive biosensor based on horseradish peroxidase-nanoporous gold for sulfide determination [J]. Scientific Reports, 2016, 6:30905.
- [17] Rahimnejad M, Hassannejad-Darzi S K, Izadi P, et al. Surfactant modified ZSM-5 nanozeolite in the modification of carbon paste electrode for voltammetric determination of sulfide [J]. Analytical & Bioanalytical Electrochemistry, 2015, 7(3):370–386.
- [18] Dilgin Y, Kızılkaya B, Ertek B, et al. Amperometric determination of sulfide based on its electrocatalytic oxidation at a pencil graphite electrode modified with

- quercetin[J]. Talanta, 2012, 89: 490–495.
- [19] Liao H, Dasgupta P K. Permeative amine introduction for very weak acid detection in ion chromatography [J]. Analytical Chemistry, 2016, 88(4): 2198–2204.
- [20] 陆克平. 紫外光解/气膜扩散–离子色谱法测定废水中总氰和硫化物[J]. 色谱, 2015, 33(3): 298–303.  
Lu K P. Determination of total cyanides and sulfides in wastewater using ion chromatography coupled with ultraviolet photo-dissociation/gas-membrane diffusion [J]. Chinese Journal of Chromatography, 2015, 33 (3): 298–303.
- [21] Rembisz Z, Bzdurska D, Obiedzińska J, et al. A derivatization approach using pyrilyium salts for the sensitive and simple determination of sulfide in spring water by high performance liquid chromatography [J]. Journal of Chromatography, 2015, 1407: 184–192.
- [22] 王莹, 康万利, 吴英, 等. 电感耦合等离子体原子光谱法间接测定油田污水中硫离子[J]. 分析化学, 2008, 36(11): 1575–1578.  
Wang Y, Kang W L, Wu Y, et al. Indirect determination of sulfur ions in oilfield sewage by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2008, 36(11): 1575–1578.
- [23] 王哲, 付琳, 王玉学, 等. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定水体中硫化物[J]. 冶金分析, 2016, 36(10): 47–51.  
Wang Z, Fu L, Wang Y X, et al. Determination of sulfides in water body by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry [J]. Metallurgical Analysis, 2016, 36(10): 47–51.
- [24] 官崎州. 温泉水稳定化研究[D]. 成都: 成都理工大学, 2014.  
Guan Q Z. Stabilization of Spring Water [D]. Chengdu: Chengdu University of Technology, 2014.
- [25] 王国玲, 杨路平, 姜颖虹. 硫代乙酰胺作为标准溶液测定水中硫化物[J]. 中国卫生检验杂志, 2009, 19(10): 2310–2312.  
Wang G L, Yang L P, Jiang Y H. Thioacetamide used as standard in determination of dissolved sulfide in water [J]. Chinese Journal of Health Laboratory Technology, 2009, 19(10): 2310–2312.
- [26] 杜宝中, 高晓泽, 薛力, 等. 以硫代乙酰胺为基准电极法测定工业废水中硫化物[J]. 分析科学学报, 2008, 24(6): 701–703.  
Du B Z, Gao X Z, Xue L, et al. Determination of sulfide in industrial waste water with sulfide ion selective electrode using thioacetamide as standard solution [J]. Journal of Analytical Science, 2008, 24(6): 701–703.
- [27] 郭春. 真空紫外光学薄膜制备及其性能检测技术研究[D]. 成都: 中国科学院光电技术研究所, 2014.  
Guo C. Study on Preparation and Characterization of Optical Coatings for Vacuum Ultraviolet Applications [D]. Chengdu: Institute of Optics and Electronics, Chinese Academy of Sciences, 2014.

# Determination of Sulfide in Geothermal Water by Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry

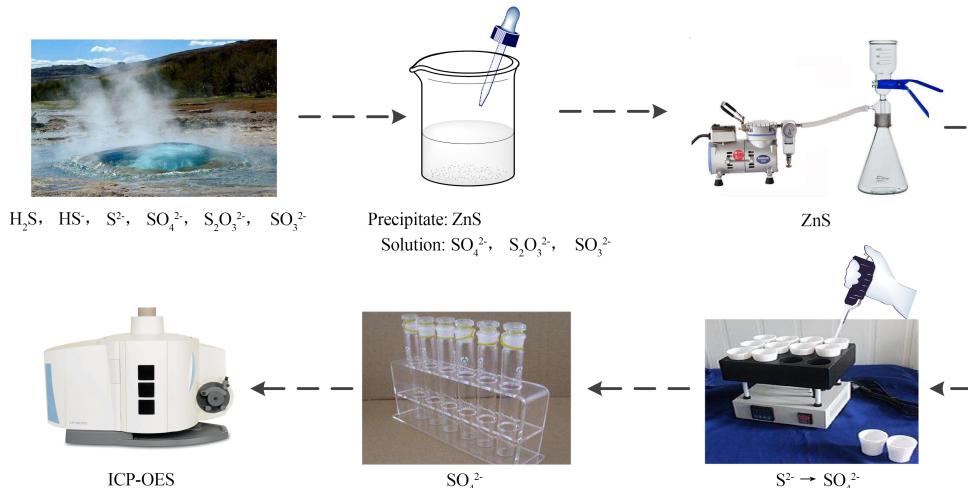
LI Qing-cai<sup>1</sup>, ZHAO Qing-ling<sup>1\*</sup>, AN Mao-guo<sup>1</sup>, SUN Ning<sup>1</sup>, ZHANG Shou-wen<sup>1,2</sup>

(1. Lunan Geo-engineering Exploration Institute of Shandong Province, Yanzhou 272100, China;

2. China University of Geosciences (Wuhan), Wuhan 430070, China)

## Highlights

- The pretreatment method for detecting sulfide in geothermal water sample has been established.
- The stability of sulfide standard solution has been solved.
- The optimal analytical spectral line of sulfur elements were screened.



**Abstract:** Existing sulfur-containing compounds, such as sulfate, sulfite and thiosulfate, can affect the determination of sulfide ( $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{HS}^-$  and  $\text{S}^{2-}$ ) in geothermal water. In addition, the detection accuracy and precision may also be influenced by sample treatment processes such as sample collecting, sample pretreatment, and standard solution preparation. Zinc acetate and sodium hydroxide were added to water samples collected at the site in which sulfide would be precipitated as zinc sulfide and separated from water. The precipitation was further dissolved in hydrogen peroxide and Lefort aqua regia in which  $\text{S}^{2-}$  would be oxidized to  $\text{SO}_4^{2-}$ . The standard stock solution was prepared by using sodium sulfate, which was stable and easily purified. Sulfur content in water was determined by Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry (ICP-OES) using the spectrum of 182.624 nm as the sulfur element analysis line. It was found that  $\text{S}^{2-}$  concentration ranging between 0.1 and 100 mg/L was linearly correlated with emission intensity with a correlation coefficient of 0.9994. Detection limit of the method was 0.009 mg/L, relative standard deviation ( $n = 11$ ) was less than 1.80%, and standard addition recovery was 99.0% – 103.0%. The technical indicators in this method are superior to previous analytical methods.

**Key words:** sulfide; geothermal water; sodium sulphate; Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry