

高分辨双晶 XRF 测定硫的化学价态*

王庆广 戴昭华 谢光国

(中国科学院生态环境研究中心, 北京 100085)

吉 昆

马光祖

(中国科学院上海硅酸盐所, 上海 200050)

(地矿部岩矿测试技术研究所, 北京 100037)

摘要 用高分辨双晶 XRF 法测定纯硫、亚硫酸盐、硫酸盐、硫化物等及部分未知样品中硫的化学价态, 研究了硫的不同价态的谱峰能量差范围, 并根据这个能量差范围判定未知样品中硫的化学价态。单种化学价态的硫标准样在经过 XRF 照射测定后其硫的化学价态基本无变化。各种不同价态硫的谱峰能量差范围为 S^{6+} : $+1.10$ 至 $+1.25$ (eV), S^{4+} : $+0.61$ 至 $+0.93$ (eV), S^{2-} : -0.12 至 -0.21 (eV)。本法适用于单种化学态硫样品的分析。

关键词 高分辨双晶 X 射线荧光光谱, 谱峰能量, 硫化学价态。

高分辨双晶 X 射线荧光光谱 (HRXRF) 具有分析样品简便、快速、准确可靠的优点^[1-3], 本文用日本理学高分辨双晶 X 射线荧光光谱仪测定了硫的化学价态, 针对 XRF 分析硫总量时分析结果准确度及照射后硫的化学价态问题, 选取各种不同价态硫的已知样品, 分别、分时、分期地进行重复测定, 从其硫的谱峰角度 ($2\theta^\circ$) 结果看, 在一定的时间间隔内多次受 X 射线照射后, 硫的各自的化学价态基本没有变化。只有硫的总量随测定次数呈缓慢下降, 结果与文献^[1]测定结果一致。

1 实验部分

1.1 仪器及分析条件

日本理学高分辨双晶全自动 X 射线荧光光谱仪, 端窗铑靶 X 射线管, ASC-48 自动样品交换器, 日本 SORD 公司 M243 计算机, Retsh 光谱研磨机, 30 t 手动油压机。测量条件见表 1。

1.2 样品制备

将光谱纯或分析纯的 ZnS 、 $Na_2SO_3 \cdot 5H_2O$ 、 CdS 、 $MnSO_4$ 、 K_2SO_4 、 $CuSO_4$ 、无水 Na_2SO_3 、 $K_2S_2O_7$ 、 S_8 等不同价态硫的试剂及部分未知样品分别称取 8 g, 在光谱研磨机上研磨, 使样品均匀颗粒度达 200 目左右, 置于外径 $\Phi 30$ mm

表 1 高分辨双晶 XRF 测量条件

测定元素谱线	S K _α
X 射线管工作电压	50kV
X 射线管工作电流	40 mA
光路	真空
测定面积	$\Phi 30$ mm
衰减	1/1
晶体	Ge[111] $\times 2$ ($2d=0.65327$ nm)
探测器	F-PC 流气正比计数器
扫描角度 ($2\theta^\circ$)	110.800—111.795
扫描步距	0.005°
每点扫描时间 (s)	10
室温	22.0°C—25.0°C

的薄铝杯内, 用内径 30 mm 钢模在 30 t 手动油压机上加压 20 t 成形, 成形后的样片应放置在干燥器内保存待测。

2 结果与讨论

2.1 单种化学价态样的重复测定

在用 XRF 法测定硫时, 由于硫的化学形态

* 国家自然科学基金项目

收稿日期: 1995-01-20

比较复杂，又较易污染和挥发影响准确测定，为此选用了一些单一种化学价态试剂样品，分
时、分期、重复测定。测定结果见表 2。为了减少其它因素的干扰，应将样品保存在干燥器内，
重复测定的时间间隔也不宜太长。
从表 2 中可见，一个样品分别按 10 d、5 d

表 2 单一种化学价态硫样测定结果

样名	化学价态	测定次数	K. 谱峰角度 (2θ°)	谱峰强度 (I _{Kcps})	测定日期	谱峰角度差 (Δ2θ°)	扫描步距差 0.005°/步
H ₂ NCSNH ₂ ¹	2—	1	111.210	7.258	1992-07-02	0	0
		2	111.200	7.202	1992-07-10	-0.01	-2
		3	111.205	7.237	1992-07-16	-0.005	-1
FeS	2—	1	111.205	2.172	1992-06-30	-0.005	-1
		2	111.210	2.168	1992-07-10	+0.005	+1
		3	111.200	2.15	1992-07-15	-0.01	-2
Na ₂ SO ₃ · 5H ₂ O	IV	1	111.160	3.313	1992-07-10	0	0
		2	111.150	3.238	1992-07-15	-0.01	-2
S ₈	0	1	111.190	9.982	1992-06-30	0	0
		2	111.195	9.961	1992-07-10	+0.005	+1
		3	111.180	9.945	1992-07-15	-0.01	-2
K ₂ SO ₄	VI	1	111.105	3.889	1992-06-26	0	0
		2	111.120	3.847	1992-07-09	+0.015	+3
		3	111.110	3.701	1992-07-15	+0.005	+1
MnSO ₄	VI	1	111.100	2.566	1992-06-26	-0.005	-1
		2	111.110	2.546	1992-07-09	+0.005	+1
		3	111.120	2.533	1992-07-15	+0.015	+3
CH ₃ C ₆ H ₄ SO ₂ NH ₄	VI	1	111.115	4.651	1992-07-01	+0.01	+2
		2	111.110	4.646	1992-07-10	+0.005	+1
		3	111.120	4.629	1992-07-16	+0.015	+3
CuSO ₄ · 5H ₂ O	VI	1	111.100		1992-06-26	-0.005	-1

1) 同种价态样以第一次测定谱峰(2θ°)角度为 0

左右的间隔测定 2—3 次，结果硫的谱峰强度值随测定次数有缓慢降低的趋势，说明硫的含量随着射线照射可能有些挥发而缓慢降低。硫的 K_α 谱峰角度(2θ°)值是确定其化学价态的主要参数，从重复测定单种化学价态硫的谱峰角度与第一次测定仅相差 0.005°—0.015°，扫描步距差 1—3 步，这可能是由于谱仪精密度、稳定性、正比计数管死时间、测量条件及其环境等诸多因素造成的测量误差。表 2 中 4 种六价的硫酸盐相对是较稳定的，它们之间谱峰角度值也在 0.005°—0.015°范围内变化，说明重复测定的结果在误差范围内，谱峰角度 2θ°基本没有变化，样品中单种化学价态的硫也基本没有变化。

2.2 不同价态硫的谱峰能量差

XRF 法是通过测定谱峰的能量位移来确定硫的化学价态^[2,3]。本文所用日本理学高分辨双

晶 XRF 是在谱仪光路上人工装卸第 2 块 Ge [Ⅲ]晶体，实现单晶元素含量测定，双晶进行化学价态分析。表 3 列出了硫的不同化学价态谱峰能量值及相对 S⁰ 价的能量差。

表 3 中不同时期测定的谱峰能量值均有变化，主要原因是第 2 块晶体位置安装时的微小变化引起的，而每个时期测定相对 S⁰ 价的能量差基本没有变化，S²⁻、S⁴⁺、S⁶⁺ 相对 S⁰ 价的谱峰能量差分别在 -0.12 至 -0.21(eV)、+0.61 至 +0.93(eV)、+1.10 至 +1.25(eV)范围内。其中 FeS 可能是一种特殊的硫铁矿，从测定的 -0.12(eV)能量差看，更偏向 S²⁻ 与 S¹⁻ 价之间。K₂S₂O₈、K₂S₂O₇ 和 K₂S₂O₅ 可能与硫的配位有关而显示为六价硫。另外对含有结晶水的亚硫酸盐与硫酸盐样测定可能由于水的存在，其硫的化学价态会有些变化而影响测定结果。但是这个相对谱峰能量差范围还是能够为未知样品

表 3 硫不同化学价态谱峰能量值及相对能量差

样名	化学价态	$E(\text{eV})$	$\Delta E(\text{eV})$	测定时间(年-月)
S_8	0	2300.42	0	1991-11
H_2NCSNH_2	2-	2300.21	-0.21	1991-11
FeS	(2-)	2300.30	-0.12	1991-11
$\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	(4+)	2301.35	+0.93	1991-11
$[(\text{CH}_3)_3\text{CH}]_3\text{C}_6\text{H}_2\text{SO}_2\text{Cl}$	4+	2301.03	+0.61	1991-11
$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$	6+	2301.59	+1.17	1991-11
MnSO_4	+6	2301.64	+1.22	1991-11
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	6+	2301.69	+1.25	1991-11
S_8 (高纯)	0	2298.37	0	1992-11
二乙胺硫代甲酸钠	2-	2298.17	-0.20	1992-11
Na_2SO_3	4+	2299.13	+0.76	1992-11
$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$	(6+)	2299.54	+1.17	1992-11
$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$	(6+)	2299.54	+1.17	1992-11
磺基水杨酸	6+	2299.47	+1.10	1992-11
K_2SO_4	6+	2299.61	+1.24	1992-11
S_8	0	2304.25	0	1986-12
ZnS	2-	2304.05	-0.20	1986-12
Na_2SO_3	4+	2304.88	+0.63	1986-12
K_2SO_4	6+	2305.30	+1.25	1986-12
S_8	0	2303.74	0	1989-09
CdS	2-	2303.53	-0.21	1989-09
Na_2SO_3	4+	2304.43	+0.69	1989-09
$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	6+	2304.85	+1.10	1989-09

中硫的化学状态判定提供依据。

2.3 部分未知样品中硫的化学状态测定

本文选用 S^0 价做为基准样,所测定的未知样的硫谱峰能量值减去已知 S^0 价的谱峰能量值,而得到的相对 S^0 价的谱峰能量差。此能量差对照上述的能量差范围就可对未知样中硫的化学状态进行判定。所测定相对 S^0 价能量差结果见表 4。

表 4 中的酞菁化合物是静电复印中的酞菁粗颜料,其硫的化学态的谱峰能量差为 +0.8 (eV)、42 号样为 +0.81(eV),它们均在上述 $\text{S}^{4+} + 0.61$ 至 0.93(eV) 范围内,说明这 2 个样品中硫主要是四价,结果与 XPS 测定一致^[4]。

硫铁矿样中硫的化学态相对 S^0 价谱峰能量差为 +0.03,这个值处在 S^{2-} 价和 S^{4+} 价之间,它可能是 FeS 和 FeSO_3 2 种化学态,对这类样品可根据需要再行谱线解析,以确定 2 种或 2 种以上化学价态各自在总硫中所占百分比。

表 4 未知样相对 S^0 价能量差¹⁾

样名	谱线能量 $E(\text{eV})$	ΔE (eV)	测定时间 (年-月)
S_8	2300.42	0	1992-11
42*	2301.23	+0.81	1992-11
硫铁矿	2300.45	+0.03	1992-11
YS-03-3a	2299.33	+1.17	1992-11
YS-03-4a	2299.47	+1.10	1993-11
YS-03-5a	2299.47	+1.10	1993-11
S_8	2298.37	0	1993-11
酞菁化合物	2297.55	+0.80	1993-12
S_8	2296.75	0	1993-12

1) 测定硫的谱线均为 $K\alpha$ 。

YS-03 等样品是超导材料,测定相对 S^0 价的谱峰能量差分别为 +1.17(eV)、+1.10(eV)、+1.10(eV),结果表明它们主要是六价硫。其原因在于超导材料是经高温烧结而成,部分其它价态的硫可能在高温下氧化、挥发,残存在样品中的基本是六价硫。

(下转第 66 页)

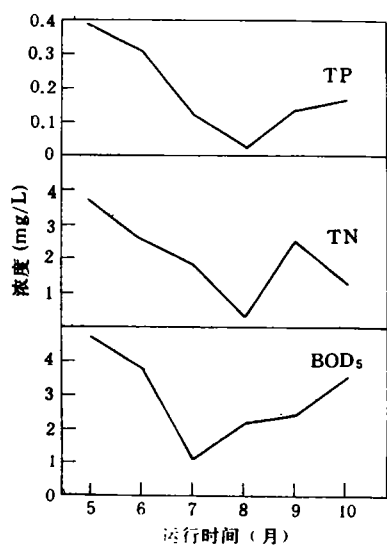


图1 凤眼莲净化系统出水 TN、TP、BOD₅ 浓度的变化

结合 2.2 所得结果看, 7、8 月份检出的凤眼莲根系微型动物相对数量最多(表 3), 而原生动物在这 2 个月的数量百分比较高。因而使 TN、TP、BOD 出水指标和 TSS 的去除效果较好(图 1、表 3)。到 9 月和 10 月份, 原生动物总

体数量有所降低, 出水指标较 7、8 月份为差。此外, 原生动物湿重百分比小且各月相差不大(表 2), 这与原生动物个体微小有关。

除原生动物和轮虫外, 其他种类的微型动物也是重要的净化功能类群, 笔者认为这类微型动物对维持水质的净化效果有一定作用。

3 结论

(1) 在北方引种凤眼莲净化水质时其根系微型动物群落在种类组成, 优势种及生物量等方面呈现季节性变异特征, 其中以 7—8 月份微型动物群落结构最为复杂和优化。

(2) 凤眼莲生态工程净化系统的净化效能与其根系微型动物相的季节状态密切相关。

致谢 本文承蒙朱新源先生的悉心指导, 汤大友、陈淑云同志作了部分工作, 特此一并感谢。

参 考 文 献

- 1 尹宇. 江苏生态. 1985, (1): 82
- 2 陈源高. 环境科学. 1991, 12(2): 81
- 3 何志辉. 动物学杂志. 1979, (4): 53

(上接第 50 页)

3 结束语

(1) 用日本理学高分辨双晶 XRF 多次重复测定样品中硫的化学价态时, 总硫含量有缓慢下降的趋势, 而干燥器内保存、在一定时间间隔内所测定单种化学价态的硫样, 其硫的化学价态基本没有变化。

(2) 高分辨双晶 XRF 测定硫的化学价态, 其光路中第 2 块 Ge[Ⅲ]晶体装卸微小位置变化, 使各种不同价态硫的谱峰能量值改变, 但各种价相对本次测定 S⁰ 价的谱峰能量差变化不

大, 基本在一个能量差范围内。

(3) 本法适用于部分单种化学态硫样品的分析, 同时可判定非单种化学价态硫样品及这类样品中硫的化学状态。

致谢 实验工作由孟玲同志承担完成, 在此谨致谢意。

参 考 文 献

- 1 李国会, 马光祖等. 岩矿测试. 1994, 13(4): 264
- 2 齐文启等. 光谱学与光谱分析. 1989, 9(2): 76
- 3 王庆广等. 环境化学. 1992, 11(3): 55
- 4 Jin X F et al. The study of sulfur in Metal-free phthalocyanine. The 9th International Congress on Advances in Non-impact printing Technologies/Japan Hardcopy'93, 1993: 656

ments in batch experiments. A COD removal of 98.4% was given when a gentamycin wastewater with a COD concentration of 19240 mg/L was subjected to an anaerobic treatment for 3 d and then to an aerobic treatment for 10 h. A COD removal of 95.8% was given when a mixture of gentamycin wastewater and aureomycin wastewater (1 : 2) with a COD concentration of 7740 mg/L was subjected to an anaerobic treatment for 2 d and then to an aerobic treatment for 10 h. The COD concentration in final effluent could be reduced to less than 300 mg/L when the gentamycin wastewater after an anaerobic treatment for 3 d was combined with the aureomycin wastewater after an anaerobic treatment for 6 h and then subjected to an aerobic treatment for 4 h.

Key words: gentamycin wastewater, aureomycin wastewater, refractory organics, anaerobic-aerobic treatment.

Chemical Valence States of Sulfur Measured with a High Resolution Two Crystal X-ray Fluorescence Method. Wang Qingguang et al. (Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085), Ji Ang (Shanghai Institute of silicates, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050), Ma Guangzu (Institute of Rock and Mineral Analysis, Ministry of Geology and Mineral Resources, Beijing 100037); *Chin. J. Environ. Sci.*, **16** (5), 1995, pp. 48–50

With a high resolution two crystal X-ray fluorescence (HRXRF) method, the chemical valence states of sulfur in pure elemental sulfur, sulfites, sulfates and sulfides and in some of unknown samples were determined, the range of energy differences of the spectral peaks for sulfur in different valence states were identified, and then the range of energy differences was used to identify the chemical valences of sulfur in unknown samples. Each of chemical valence states of sulfur in standard samples had essentially no change after they had been subjected to repeated HRXRF measurements. Sulfur in various chemical valence states had the following ranges of energy differences for spectral peaks: S^{6+} , +1.10 to +1.25 eV; S^{4+} , +0.61 to +0.93 eV; and S^{2-} , -0.12 to -0.21 eV. This method was found useful in the measurement of sulfur in a single chemical valence state, and in the identification of different chemical valence states of sulfur.

Key words: HRXRE, chemical valence state, sulfur, sulfur-bearing compounds, energy

change.

Application of Black-box Theory to GC Analysis of Waste Containing Methanol. Qin Jinping et al. (Nanjing Institute of Chemical Technology, Nanjing 210009); *Chin. J. Environ. Sci.*, **16** (5), 1995, pp. 51–53

The GC optimal conditions were estimated based on black-box theory. GC/MS was used for qualitative analysis of methanol wastewater. On the GPX-203 (60–80 mesh) coated with 5% PEG-20 M, C_1 – C_5 alcohols in methanol wastewater were quantitatively analyzed by means of FID. The detection limits were 1 μ /ml for C_1 – C_3 alcohols, 3 μ g/ml for C_4 alcohols, and 4 μ g/ml for C_5 alcohols.

Key words: methanol, wastewater, C_1 – C_5 alcohols, black-box theory, gas chromatography.

Flame Atomic Absorption Spectrometric Determination of Copper, Lead, Cadmium, and Manganese in Natural Waters Using a Flow Injection System with On-line Ion Exchange Preconcentration. Wang Peng et al. (Dept. of Applied Chemistry, Harbin Institute of Technology, Harbin 150006); *Chin. J. Environ. Sci.*, **16** (5), 1995, pp. 54–56

The title method was developed, and some practical considerations in the design of on-line column preconcentration FIA system for FAAS were studied. The relative standard deviation was about 2.0% ($n=11$) at a sampling frequency of 45 h^{-1} with an enrichment of around 20 times. The advantages, such as high-efficiency, on-line, accuracy, precision, micro-amount of sample, automation et al., made it possible to be applied to the routine analysis of natural waters.

Key words: flow injection analysis (FIA), ion exchange preconcentration, atomic absorption spectrometry, copper, lead, cadmium, manganese.

Study on the Seasonal Variations in the Atmospheric Particulate Nitrate and Sulfate Concentrations in the Yanshan District of Beijing. Li Xin, Guo Huajie et al. (Dept. of Technical Physics, Peking Univ., Beijing 100871); *Chin. J. Environ. Sci.*, **16**(5), 1995, pp. 57–60

The title study was carried out in summer and autumn, in which the seasonal variations were also related to the atmospheric concentration of ozone as a major photochemical oxidant. The results show that the concentrations of nitrate and sulfate in atmospheric particulates varied significantly with seasons, and were higher in summer than in