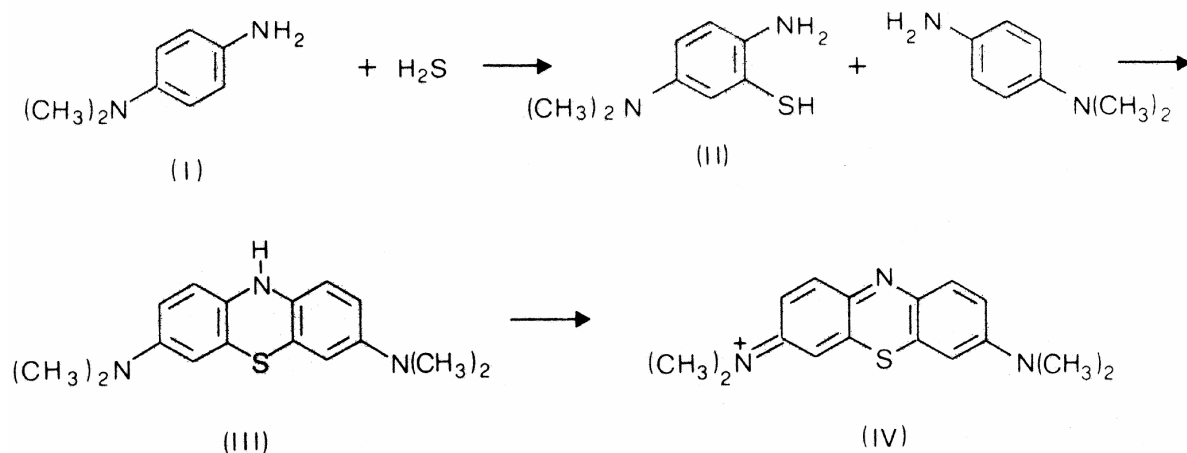


Sulfid quantitativ, kolorimetrisch

Prinzip

Die quantitative Sulfidbestimmung erfolgt nach der Methylenblaumethode (Cline, 1969; Gilboa-Garber, 1971). Analysiert werden die Gesamtmenge an in der Probe vorliegendem Sulfid, d. h. das gelöste Sulfid, Summe von Schwefelwasserstoff (H_2S), Hydrogensulfidion (HS^-), und Sulfidion S^{2-} , sowie das ungelöste säurelösliche Sulfid.

Reaktion: Schwefelwasserstoff reagiert mit N,N'-Dimethyl-1,4-phenylendiamin (DMPD, I) über die Zwischenverbindung 3-Mercapto-N,N'-Dimethyl-1,4-phenylendiamin (II) zum farblosen Leucomethylenblau (III), welches durch Fe^{3+} zu Methylenblau (IV) oxidiert wird. Methylenblau absorbiert Licht der Wellenlänge 665 nm.



Anwendungsbereich/Störungen

Daten zur Sulfideichkurve (nach Känel & Mez, 1992)

Anion	Sulfid
Eichgerade	$y = -2.0451 + 275.03x$ $R^2 = 0.984$
Gültigkeitsbereich (μM)	8.77-142
LQDC (μM)	2.52
Rel. Standardfehler <10% (μM)	Für Konz. von: 8.77-142
Rel. Standardfehler >10% (μM)	Für Konz. von: 2.52-8.77

LQDC lowest quantitatively determinable concentration

Die beschriebene Reaktion wird bei hohen Sulfidkonzentrationen gestört und bei sehr hohen (einige hundert Milligramm pro Liter) kann sie vollständig negativ ausfallen.

Reagenzien für Sulfidbestimmung

• Lösung 1

0.400 g N,N'-Dimethyl-1,4-phenyldiammoniumsulfat (4-Amino-N,N-dimethylanilinsulfat): giftig!

40 ml konzentrierte H_2SO_4 (Vorsicht!)

60 ml destilliertes H_2O

Salz in einem Messkolben in der Säure (im Eisbad) lösen, dann langsam destilliertes Wasser zugeben.

Die Lösung ist gekühlt und vor Licht geschützt einige Wochen haltbar.

• Lösung 2

2 g Ammoniumeisen(III)sulfat Dodecahydrat: $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$

98 ml destilliertes H_2O , 2 ml konzentrierte H_2SO_4 (Vorsicht!)

Die Lösung ist gekühlt und vor Licht geschützt einige Wochen haltbar.

• Lösung 3

Gleiche Volumina der Lösungen 1 und 2 mischen; das Reagens ist kühl und dunkel aufbewahrt nur wenige Stunden haltbar.

• Fixationsmittel (Zinkacetatreagens)

4% (w/v) Zinkacetat in 2% (v/v) Essigsäure:

40 g Zinkacetat in 20 ml konz. Essigsäure lösen (Zinkacetat-Reagens) und mit 980 ml gekochtem destilliertem Wasser auffüllen.

Reagenzien für iodometrische Titration**• Sulfid-Stammlösung**

0.15 g $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ waschen mit Papier trocknen und in 500 ml gekochtem, destilliertem Wasser lösen. Die Endkonzentration beträgt zirka 1.25 mM.

• Kaliumiodatlösung

1.07 g KIO_3 in 500 ml gekochtem destilliertem Wasser lösen.

• Mischsäurereagens

5 ml konzentrierte H_2SO_4 , 5 ml konzentrierte H_3PO_4 , 40 ml gekochtes destilliertes Wasser.

• Natriumthiosulfatlösung

0.02 M (0.1 N Titrisol-Lösung, fünfmal verdünnt)

• Stärke-Indikatorlösung

5 mg lösliche Stärke/ml in gekochtem destilliertem Wasser lösen.

• Probenkonservierung: 0.5 ml Fixationsmittel (Zinkacetat-Reagens) in Glasgewindefläschchen (Totalvolumen 3 ml) vorlegen.

Probenanalyse

• 2 ml Wasserprobe zupipettieren.

• Fixierte Probe gut mischen und bis zur Analyse bei 4°C aufbewahren.

• 0.5 ml Lösung III zur fixierten Probe hinzufügen.

• Glasgewindefläschchen verschliessen und Probe mischen.

• Reaktionsgemisch während 30 Minuten im Dunkeln inkubieren.

• Absorption bei 665 nm in einer 1 cm-Küvette bestimmen. Der blaue Farbkomplex ist ca. während 1 h stabil.

• Standards

Verschiedene Konzentrationen an Sulfid werden durch geeignete Verdünnung einer Sulfidstammlösung bekannter Konzentration mit destilliertem Wasser hergestellt. Die Eichkurve sollte mindestens 9 versch. Konzentrationen (ca. 0-80 μM) erfassen.

• Die effektive Konzentration der Sulfidstammlösung (Natriumsulfidhydrat ist nicht stöchiometrisch) mit einer iodometrischen Titration ermitteln.

Iodometrische Titration

• In 200 ml Enghals-Erlenmeyerkolben 25 ml Kaliumiodatlösung, 250 mg Kaliumiodid und 50 ml bzw. 25 ml bzw. 0 ml $\text{H}_2\text{O}_{\text{dest.}}$ geben. 0 ml bzw. 25 ml bzw. 50 ml Sulfidstammlösung zufügen (sh. Ansatzschema).

• 5 ml Mischsäurereagens in Erlenmeyerkolben zugeben, mit Uhrglas zudecken und ca. 1 Minute lang gut mischen \Rightarrow Iodfreisetzung.

• Mit Natriumthiosulfatlösung bis fast zum Verschwinden der gelben Iodfarbe titrieren.

• 5 ml Stärke-Indikatorlösung zugeben.

• Mit Natriumthiosulfatlösung bis zur vollständigen Entfärbung titrieren (milchig-reinweiss).

• Mit den übrigen 5 Ansätzen ebenso verfahren.

Ansatzschema

Stammlösung [ml]	0	0	25	25	50	50
H ₂ O dest. gekocht [ml]	50	50	25	25	0	0
verbrauchte Na ₂ S ₂ O ₃ ⁻	u ₁	u ₂	v ₁	v ₂	w ₁	w ₂
Lösung [ml]						

Berechnungen

Aus den verbrauchten Na₂S₂O₃-Volumina berechnet sich die effektive Konzentration der Stammlösung an Sulfid wie folgt:

$$u = \frac{u_1 + u_2}{2} [ml] \quad v = \frac{v_1 + v_2}{2} [ml] \quad w = \frac{w_1 + w_2}{2} [ml]$$

$$u - v = \Delta_1 [ml] \quad v - w = \Delta_2 [ml]$$

($\Delta_1 + \Delta_2$) entspricht dem Thiosulfatvolumen, welches für die Titration der in der unverdünnten Stammlösung vorhandenen Sulfidmenge nötig ist.

1 ml verbrauchtes 0.02 N Thiosulfat entspricht 320.6 $\mu\text{g S}^{2-}$ respektive 10 $\mu\text{mol S}^{2-}$.

Also: ($\Delta_1 + \Delta_2$) · 10 $\mu\text{mol S}^{2-}$ = x $\mu\text{mol S}^{2-}$ in 50 ml Stammlösung.

Hinweise

Die Reaktion wird in möglichst kleinen Gefäßen durchgeführt, um das Luftvolumen über der Probe gering zu halten und somit H₂S-Verlust durch Oxidation zu minimieren.

Bei der iodometrischen Titration wird hier in Konkurrenz zur Oxidation von Iodid Sulfid zu S⁰ oxidiert. Deshalb sinkt mit steigendem Sulfidgehalt im Ansatz der Thiosulfatverbrauch bei der Titration.

Literatur

- Cline J.D. 1969. Spectrophotometric determination of hydrogen sulfide in natural waters. *Limnol. Oceanogr.* 14: 454-458
- Gilboa-Garber N. 1971. Direct spectrophotometric determination of inorganic sulfide in biological material and in other complex mixtures. *Anal. Biochem.* 43: 129-133
- Känel B, Mez K. 1992. Vielfalt und Dynamik mikrobieller Stoffwechselaktivitäten in der Redoxtransitionszone des Lago di Cadagno. Diplomarbeit Universität Zürich