

In-Situ Measurement of the Dissolved S^{2-} in Seafloor Diffuse Flow System : Sensor Preparation and Calibration *

YE Ying^{1,2*}, HUANG Xia¹, HAN Chen-hua¹, ZHAO Wei², PAN Yi-wen^{1,2}
(1. Department of Earth Sciences, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China;
2. Ocean Center, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract : The preparation approach and calibration result of a novel type of Ion selective electrode (ISE), which is used to measure the total dissolved S^{2-} , is introduced. The novel Ag/Ag₂S electrode uses the silver wire as the substrate, which surrounded by electric polymer containing superfine silver powder. After the stabilization of the epoxy-resin, Ag₂S layer was then coated by chemical reaction approach. The newly made Ag/Ag₂S electrode combined with the commercial reference electrode Ag/AgCl (Accument Co.) can be used to measure dissolved S^{2-} . The correlation between the measured potentials and the logarithm of dissolved S^{2-} is found to be linear, within the range of the concentration of dissolved S^{2-} from 10^{-2} ~ 10^{-7} (mol/L). The slope of regression line between measured potential vs. logarithm of dissolved S^{2-} is about - 27.7, which agrees well with the theoretical Nernst value - 29.6. Furthermore, the performance of the novel Ag/Ag₂S electrode, such as the response time, sensitivity and stability, greatly outweigh the conventional Ag/Ag₂S electrode.

Key words : solid Ag/Ag₂S electrode; in-situ measurement; preparation approach; performance;

EEACC code : 7230L;7710D

海底热液扩散流溶解硫化物的原位观测： 电极的制备与性能标定 *

叶 瑛^{1,2*}, 黄 霞¹, 韩沉花¹, 赵 伟², 潘依雯^{1,2}
(1. 浙江大学地球科学系, 杭州 310027; 2. 浙江大学海洋研究院, 杭州 310027)

摘 要 : 介绍了一种用于测定溶解硫化物浓度的新型离子选择电极 (ISE) 的制备方法和性能标定结果。以银丝为基材, 用含超细银粉的导电聚合物作为中间层, 在环氧树脂固化后通过化学反应形成 Ag₂S 层。以新型 Ag/Ag₂S 为工作电极, 以 Accument 公司的 Ag/AgCl 为参比电极, 构成溶解硫离子/硫化氢传感器。性能标定结果显示, 这种新型固态传感器的响应电信号与硫离子浓度的对数呈线性关系, 线性范围为 10^{-2} ~ 10^{-7} (mol/L) 的硫离子。所测电压与硫离子浓度的对数之间斜率为 - 27.7, 与理论计算得到的能斯特斜率 $dE/d\log i$ (- 29.6 mV) 接近。它在响应速度、探测灵敏度和工作稳定性等方面均明显优于传统的 ISE 型传感器。

关键词 : 固态 Ag/Ag₂S 电极; 原位观测; 制备方法; 性能表征

中图分类号 : TP212.2

文献标识码 : A

文章编号 : 1004-1699(2008)01-0005-04

海底热液矿床是近年来颇为引人注目的海底矿产资源, 列入目前勘察重点的是热液硫化物矿床。国外在海底热液活动区的研究结果表明, 热液口喷出的流体温度可以高达 350 ~ 400 °C, 溶解有高浓度

的 H₂、H₂S 等组分^[1-3]。在热液与正常海水的混合带, 可以形成分布范围大几十公里的扩散流, 它具有温度、浊度、总溶解铁 (TDFe) 及总溶解锰 (TDMn) 异常^[4-5], 是寻找海底热液喷口的标志。海底热液扩

基金项目 : 国家自然科学基金重点项目资助 (40637037); 国家 863 项目资助 (2006AA09Z216)

收稿日期 : 2007-07-02 **修改日期 :** 2007-09-08

散流的化学组分的浓度、分布和通量在空间具有很大的变化范围,其温度通常介于几度至几十度^[6,7]。热液扩散流控制了喷口附近的生态环境^[8],也影响了洋壳孔隙流体的化学性质^[9],对于认识深海环境和左右海底成矿具有重要意义,本次工作研究的探测电极主要针对海底热液扩散流。

研究发现沿东太平洋洋隆(EPR)的岩浆和地震活动引起了 H₂S 浓度在时间和空间上的变化^[10],而总溶解硫化物的浓度是影响喷口附近生态环境和微生物群落状态的重要因素之一,因此, H₂S 浓度的变化可能是造成 EPR 沿线微生物组合多样性的原因之一。由此可见,对溶解 H₂S 和其它形式的硫阴离子的认识是认识自然环境和地质事件最主要的因素之一^[11]。不仅如此,对海底热液体系而言,由于存在某些种类的蠕虫对溶解硫化物,尤其是毒性 H₂S 的浓度敏感^[12],在管状蠕虫附近观察到的溶解硫化物亏损可能和生物消耗有关^[13]。

测定溶液中溶解硫化物的传统方法是采集样品后在实验室中分析。这很难保证样品的性质在分析之前保持不变,而且在许多场合需要对浓度进行连续观测。这些场合下原位观测比传统采样分析显示出更大的优越性^[14]。

用于测定溶解硫化物的商品离子选择电极一般都是液膜结构,即壳体为玻璃或塑料管,内有电解质溶液, Ag₂S 多晶嵌在电极的一端。它们对溶解硫化物十分敏感,但强度不能胜任对海底热液体系进行探测。检测溶解硫传感器固化的努力已持续了数十年^[15-16]。其中,镀膜银丝的固态 Ag/Ag₂S 电极,采用了将银丝浸入含硫离子的溶液,通过化学反应在银丝表面形成 Ag₂S 敏感层的工艺。这种电极的优点同样明显,它的优点在于制备简易且强度高,它的缺点则是响应慢、灵敏度低及寿命短^[17]。本文介绍了一种新型 Ag/Ag₂S 电极的制备方法以及它在实验室环境的性能。

1 实验

1.1 电极的制作

制作传统的 Ag/Ag₂S 电极,是将银丝的一端直接浸入 0.2 mol/L (NH₄)₂S 溶液中,4~6 min 后,在银丝的表面形成一层黑色的 Ag₂S 膜。本文所用的改进型 Ag/Ag₂S 电极采用银丝为基材,以上海合成树脂厂产的 PAD-54 型含超细银粉的环氧树脂为银层。制作步骤为:截取一段适当长度的银丝,将银丝一端(长约 0.8 cm)蘸取适量含银树脂,150 烘干 2h。涂有树脂的部分浸入事先配好的 0.2 mol/L

(NH₄)₂S 溶液中 2~6 min,取出后用蒸馏水冲洗。使用前将电极在蒸馏水中浸泡过夜。(NH₄)₂S 溶液必须随配随用。

实验室标定采用了 Accument 公司的 Ag/AgCl 参比电极,商品号为 13-620-45。对深海热液体系原位探测使用熔融法制作的 Ag/AgCl,它的性能好,制作方法可参考作者 2006 年文章^[18]。

1.2 Na₂S 溶液的配制

配制硫化钠溶液需考虑两方面的干扰因素。首先是硫离子水解产物的挥发性。在水溶液中硫离子有以下水解形式:



其中硫化氢具有较强挥发性,易从溶液中逸出。此外,溶液中的硫离子易于被氧化:



氧化形成的硫酸根不能被 Ag/Ag₂S 电极探测。为避免水解反应和氧化反应可能造成的影响,标定所用的 Na₂S 溶液采用 Thermo Orion 公司的 SAOB 溶液配置。每 500 mL SAOB 商品试剂中含有 40 g NaOH,33.5 g EDTA 和 17.5 g 抗坏血酸(Vc),其 pH 值约为 12.6。其中 NaOH 使体系保持足够的碱性,防止水解产物 H₂S 的生成和挥发;Vc 作为除氧剂,用于除去体系中的溶解氧,避免硫离子被氧化;EDTA 在配制标准溶液时是硫离子的提取配合剂,在电化学测定时又可做为掩蔽剂,掩蔽能干扰硫离子测定的一些金属离子^[19]。使用前将 SAOB 与含 7%NaCl 的去离子水按 1:1 比例(重量比)混合稀释,配制好的稀释液中含 3.5 wt% 的 NaCl,以使待测体系的电解质浓度接近于海水。

配制标准溶液用的硫化钠事先被制成 2 mol/L 浓度的储备液,置于棕色塑盖玻璃瓶中。操作时先用自动移液管吸取 0.2 mL 储备液到小塑料瓶中,在精密天平上称重后,加入 SAOB 稀释液,直至重量为原储备液 100 倍时为止,摇匀后得到浓度为 0.02 mol/L 的溶液。将此溶液逐级稀释,即得到标准溶液浓度系列。

1.3 电极性能测试

室内标定采用了 Keithley 公司 6517 型高阻抗电位计。将传统 Ag/Ag₂S 电极接在电位计第一频道(CH1)上,新型 Ag/Ag₂S 电极接在电位计的第二频道(CH2)上,它们共用同一参比电极。使用时用胶带将两种 Ag/Ag₂S 电极固定在参比电极的两侧,在电位计预热约半小时后,对待测溶液从高浓度往低浓度依次扫描,扫描时不使用搅拌器,以得出溶液中待测

组分靠扩散作用在电极表面建立平衡所需时间。

温度的影响按以下方法标定:将系列标准溶液放在冰箱中冷却到 $0 \sim 5$;将参比电极~传统 Ag/Ag₂S 电极接在电位计 CH1 上,参比电极~新

型 Ag/Ag₂S 电极接在电位计 CH2 上;在冰水浴中分别对不同浓度的溶液扫描,同时缓慢升温,达到室温后撤除水浴,并继续加热,记录升温过程中不同温度下的信号强度(mV)。

表1 电极与溶液建立电化学平衡所需时间

浓度 M	2×10^{-2}	2×10^{-3}	2×10^{-4}	2×10^{-5}	1×10^{-5}	5×10^{-6}	2.5×10^{-6}	1.25×10^{-6}	1.25×10^{-7}
CH1	< 10 Sec	< 10 Sec	3 min	6 min	9.5 min	N/A	N/A	N/A	N/A
CH2	< 10 Sec	< 10 Sec	0.5 min	2.5 min	3 min	3.5 min	5.5 min	5.5 min	16 min

2 结果与讨论

2.1 电化学反应建立平衡所需时间

图1是6571型高阻抗电位计扫描得到的响应信号与时间的关系图。信号跳跃式波动与更换样品的操作有关,曲线趋于平直代表电极和溶液之间建立了电化学平衡。可以看出每次更换溶液后,信号趋于稳定的时间与溶液的浓度有关。在 Na₂S 浓度大于 10^{-3} mol/L 时,信号在十秒之内稳定,而当溶液浓度降低时,建立电化学平衡所需时间逐渐延长(数据见表1)。在这里需指出,表1列出的是在静止条件下建立平衡所需的时间,在使用磁力搅拌仪进行搅拌的条件下,电极在低浓度溶液中得到稳定信号的时间明显缩短。

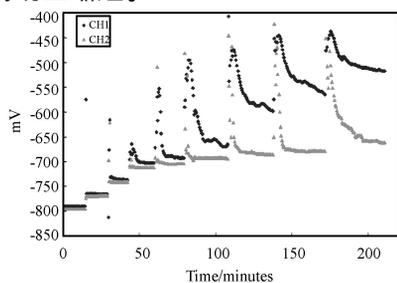


图1 响应信号对扫描时间的投影。从左往右依次为: 2×10^{-2} mol/L, 2×10^{-3} mol/L, 2×10^{-4} mol/L, 2×10^{-5} mol/L, 1×10^{-5} mol/L, 5×10^{-6} mol/L, 2.5×10^{-6} mol/L, 1.25×10^{-6} mol/L, 1.25×10^{-7} mol/L Na₂S 溶液

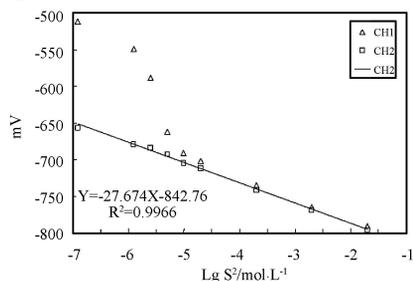


图2 响应信号与待测组分浓度(对数值)的投影关系

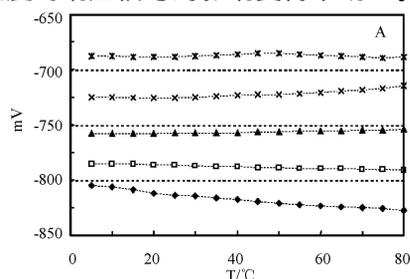
2.2 响应信号的线性范围

图2是响应信号与溶液中待测组分浓度对数值的投影。各投影点的信号强度,取自图1扫描曲线各浓度平台末8 min数据的平均值。

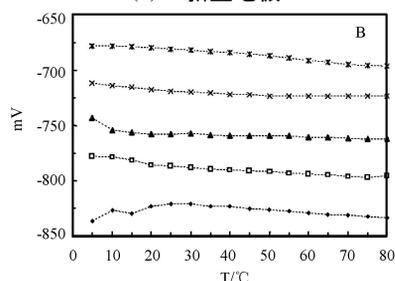
新型电极在 Na₂S 浓度为 $10^{-2} \sim 10^{-7}$ mol/L 的溶液中,响应信号强度与浓度之间有良好的对数线性关系: $Y = -27.7X - 842.8$, $R^2 = 0.9966$, 式中 X 为硫离子浓度的对数值。它的斜率 -27.7 与理论计算得到的能斯特斜率 $dE/dlg i$ (-29.6 mV) 二者接近。传统电极在浓度不低于 10^{-5} mol/L 的溶液中亦具有线性响应,线性关系式为: $Y = -30.42X - 845.11$, $R^2 = 0.9963$,但在浓度低于 10^{-5} mol/L 的溶液中,投影点明显偏离线性。这意味着新型电极的探测下限从 10^{-5} mol/L 量级扩大到了 10^{-7} mol/L 量级。

2.3 温度对响应信号的影响

图3是在升温过程中记录到的不同浓度溶液中响应信号与温度的关系。对新型电极而言(图3a),在高浓度溶液(0.02 mol/L)中,随着温度上升,参比电极与工作电极之间的电位差增加,响应信号(Y, mV)与温度(X, °C)之间呈线性关系: $Y = -0.2961X - 805.16$, $R^2 = 0.9729$ 。当溶液浓度降低时,温度对响应信号的影响变得不明显。



(a) 新型电极



(b) 传统电极

图3 标准溶液浓度系列在升温过程中电位差的变化 从上往下依次为: 2×10^{-2} mol/L, 2×10^{-3} mol/L, 2×10^{-4} mol/L, 2×10^{-5} mol/L, 2×10^{-6} mol/L Na₂S 溶液

对传统电极而言(图 3b),在温度低于 25 的环境中,响应信号有几毫伏至十几毫伏的波动,随着温度进一步升高,信号趋于稳定,且受温度影响不大。

3 结论

作为本文的结论,我们强调,和传统的 Ag/Ag₂S 电极相比,本次工作制备的新型 Ag/Ag₂S 电极具有以下优越性:

- 1) 响应迅速,尤其是在低浓度溶液中,电极表面活性膜经由扩散作用与溶液建立平衡所需时间较短;
- 2) 探测灵敏度高,响应信号的线性区间的下限从原先的 10^{-5} mol/L 降低到 10^{-7} mol/L;
- 3) 具有更好的低温性能,新型电极在温度低于 20 的环境中信号十分稳定;

4 致谢

本文主要实验工作在美国 Minnesota 大学地质与地球物理系完成,对 Seyfried 教授、丁抗研究员、张忠博士和有关同事提供的帮助表示衷心感谢。中国大洋矿产资源研究与开发协会,国家海洋局第二海洋研究所、第一海洋研究所为本项研究提供了多方面的支持与协助,在此一并致谢。

参考文献:

- [1] Ding K, Seyfried W E Jr. In-Situ Measurement of Dissolved H₂ in Aqueous Fluid at Elevated Temperatures and Pressures [J]. *Geochemica et Cosmochimica Acta*, 1995, 59(22): 4769-4773.
- [2] Ding K, Seyfried W E Jr. Direct pH Measurement of NaCl-Bearing Fluid with an in Situ Sensor at 400 and 40 Megapascals[J]. *Science*, 1996, 272(5268): 1634-1636.
- [3] Ding K, Seyfried W E Jr, Tivey M K, et al. In-Situ Measurement of Dissolved H₂ and H₂S in High Temperature Hydrothermal Vent Fluids at the Main Endeavour Field, Juan de Fuca Ridge[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2001, 186(3-4): 417-425.
- [4] Baker E T. Patterns of Event and Chronic Hydrothermal Venting Following a Magmatic Intrusion: New Perspectives from the 1996 Gorda Ridge Eruption. *Deep-Sea Research II* [J], 1998, 45 (12): 2599-2618.
- [5] Massoth GJ, Baker E T, Feely R A et al. Manganese and Iron in Hydrothermal Plumes Resulting from the 1996 Gorda Ridge Event. *Deep-Sea Research II* [J], 1998, 45 (12): 2683-2712.
- [6] Rubin K. Degassing of Metals and Metalloids from Erupting Seamount and Mid-Ocean Ridge Volcanoes: Observation and Predictions[J]. *Geochemica et Cosmochimica Acta*, 1997, 61(17): 3525-3542.
- [7] Bougault H, Aballea M, Radford-Knoery J, et al. FAMOUS and AMAR Segment on the Mid-Atlantic Ridge: Ubiquitous Hydrothermal Mn, CH₄, 3He Signals Along the Rift Valley Walls and Rift Offsets. *Earth and Planetary Science Letters* [J], 1998, 161 (1-4): 1-17.
- [8] Embley R W, Lupton J E, Massoth G, et al. Geological, Chemical, and Biological Evidence for Recent Volcanism at 17.5° S: East Pacific Rise[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1998, 163(1-4): 131-147.
- [9] Ishibashi J, Sato M, Sano Y, et al. Helium and Carbon Gas Geochemistry of Pore Fluids from the Sediment-Rich Hydrothermal System in Escanaba Trough[J]. *Applied Geochemistry*, 2002, 17(11): 1457-1466.
- [10] Seewald J, Cruse A, Saccocia P. Aqueous Volatiles in Hydrothermal Fluids from the Main Endeavour Field, Northern Juan de Fuca Ridge: Temporal Variability Following Earthquake Activity [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2003, 216(4), pp: 575-590.
- [11] Huber H, Stetter KO. Hydrothermophiles and Their Possible Potential in Biotechnology[J]. *Journal of Biotechnology*, 1998, 64(1): 39-52.
- [12] Urcuyo IA, Massoth GJ, Julian D, et al. Habitat, Growth and Physiological Ecology of a Basaltic Community of Ridgeia Piscesae from the Juan de Fuca Ridge[J]. *Deep Sea Research I*, 2003, 50(6): 763-780.
- [13] Bris NL, Sarradin PM, Caprais, J.C. Contrasted Sulphide Chemistries in the Environment of 13° N EPR Vent Fauna [J]. *Deep Sea research I*, 2003, 50(6): 737-747.
- [14] Eroglu AE, Volkan M, Ataman OY. Fiber Optic Sensors Using Novel Substrates for Hydrogen Sulfide Determination by Solid Surface Fluorescence [J]. *Talanta*, 2000, 53 (1): 89-101.
- [15] Beukema, VPT. In-Situ Characterization of Sediments Measurement of Oxygen and Sulfide Profiles with Novel Combined Needle Electrode[J]. *Limnol Oceanogr*, 1991, 36 (7): 1476-1480.
- [16] Revsbech NP, Blackburn TH, Cohen Y. Microelectrode Studies of the Photosynthesis and O₂, H₂S and pH Profiles of a Microbial mat[J]. *Limnol Oceanogr*, 1983, 28: 1062-1074.
- [17] Müller B, Stierli R, In Situ Determination of Sulfide Profiles in Sediment Porewaters with a Miniaturized Ag/Ag₂S Electrode[J]. *Analytica Chimica Acta*, 1999, 401 (1-2): 257-264.
- [18] 黄霞, 邬黛黛, 杨灿军, 等. 海底 pH 的原位探测: 镀 Nafion 膜的 Ir/ IrO₂ 电极[J]. *传感技术学报*. 2006, 19(6): 2505-2508.
- [19] 吴国琳. 阴极溶出法测定海洋沉积物中硫化物[J]. *海洋环境科学*, 1994, 13(1): 64-68.



叶 瑛(1957-), 教授, 博士生导师, 1985 年于南京大学地质系获理学博士学位, 此后任教于浙江大学, 现任浙江大学应用地质研究所副所长, 浙江大学海洋研究院副院长。曾在美国、英国、日本的著名大学留学。近年来主要从事地球化学、海洋地质、深海探测与采样技术研究, 获教育部和浙江省科技进步一等奖各一项, gsyeying @zju.edu.cn