

本电子版内容如与中国环境出版社出版的标准文本有出入，以中国环境出版社出版的文本为准。

HJ

中华人民共和国环境保护行业标准

HJ/T 200 2005

水质 硫化物的测定

气相分子吸收光谱法

Water quality—Determination of Sulfide
By Gas—phase molecular absorption spectrometry
(发布稿)

2005-11-09 发布

2006-01-01 实施

国家环境保护总局 发布

目 次

前言	
1 范围	1
2 引用标准	1
3 术语与定义	1
4 原理	1
5 试剂	1
6 仪器、装置及工作条件	3
7 水样的采集与保存	3
8 干扰的消除	4
9 步骤	4
10 结果的计算	4
11 精密度和准确度	5

前 言

本标准规定了地表水及污水中硫化物的气相分子吸收测定方法。

本标准为首次制订。

本标准由国家环境保护总局科技标准司提出。

本标准起草单位：上海宝钢工业检测公司宝钢环境监测站、苏州市环境监测中心站、上海市宝山区环境监测站、江苏省张家港市环境监测站、辽宁省庄河市环境监测站、杭州市环境监测中心暨淳安县环境监测站。

本标准国家环保总局 2005 年 11 月 9 日批准。

本标准自 2006 年 1 月 1 日起实施。

本标准由国家环境保护总局解释。

水质 硫化物的测定 气相分子吸收光谱法

1 范围

本标准适用于地表水、地下水、海水、饮用水、生活污水及工业污水中硫化物的测定。使用 202.6nm 波长，方法的检出限为 0.005mg/L，测定下限，0.020mg/L，测定上限 10mg/L；在 228.8nm 波长处，测定上限 500mg/L。

2 引用标准

下列文件中的条文通过本标准的引用而成为本标准的条文，与本标准同效。

GB/T 16489 1996 水质 硫化物的测定 对氨基二甲基苯胺光度法（亚甲蓝法）

当上述标准被修订时，应使用其最新版本。

3 术语与定义

下列定义适用于本标准。

3.1 气相分子吸收光谱法

在规定的分析条件下，将待测成分转变成气态分子载入测量系统，测定其对特征光谱吸收的方法。

4 原理

在 5%~10% 磷酸介质中将硫化物瞬间转变成 H_2S ，用空气将该气体载入气相分子吸收光谱仪的吸光管中，在 202.6nm 等波长处测得的吸光度与硫化物的浓度遵守比耳定律。

5 试剂

本标准所用试剂均为符合国家标准和分析纯化学试剂；实验用水，除配制硫化物标准用水外，均为电导率 $1\mu S/cm$ 的去离子水。

5.1 碱性除氧去离子水：将去离子水，加盖表面皿煮沸约 20min，冷却后，调至 pH=8~9。密塞，保存于聚乙烯瓶中。

5.2 硫酸： $C(H_2SO_4)=3mol/L$ 。

5.3 磷酸(H_3PO_4)：10% 水溶液。

5.4 过氧化氢(H_2O_2)：30%。

5.5 氢氧化钠溶液 $C(NaOH)=1mol/L$ ：称取 4g 氢氧化钠，溶解于水，稀释至 100ml，摇匀。

5.6 无水高氯酸镁($Mg(ClO_4)_2$)：8~10 目颗粒。

5.7 碘化钾(KI)：固体。

5.8 淀粉溶液，1%：称取 1g 可溶性淀粉于小烧杯中，用水调成糊状，加入沸水 100ml，搅拌均匀。

5.9 乙酸锌溶液 $C(Zn(Ac)_2)=1mol/L$ ：称取 220g 乙酸锌 ($Zn(Ac)_2 \cdot H_2O$)，溶于水，稀释至 1000ml，摇匀。

5.10 乙酸锌 + 乙酸钠固定液 称取 50g 乙酸锌($\text{Zn}(\text{Ac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)和 12.5g 乙酸钠($\text{NaAc} \cdot \text{H}_2\text{O}$) ,溶解于 1000ml HJ/T × × × —2005

水中,摇匀。

5.11 乙酸锌 $\text{Zn}(\text{Ac})_2$) +乙酸钠(NaAc)混合洗液:该洗液为含有 1% $\text{Zn}(\text{Ac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 及 0.3% $\text{NaAc} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的水溶液。

5.12 碳酸锌 (ZnCO_3) 絮凝剂:配制 3% $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 1.5% Na_2CO_3 水溶液,分别保存。用时以等体积混合。

5.13 乙酸铅棉:将脱脂棉浸泡在 10% $\text{Pb}(\text{Ac})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 溶液中 10min,取出晾干备用。

5.14 重铬酸钾标准溶液 $C(1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0.0500\text{mol/L}$:准确称取于 105 ~ 110 烘干 2 小时的基准或优级纯重铬酸钾($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)2.453g 溶解于水,移入 1000ml 容量瓶中,用水稀释至标线,摇匀。

5.15 硫代硫酸钠标准溶液 $C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0.05\text{mol/L}$:称取 12.40g 硫代硫酸钠 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 溶解于新煮沸 3~5min 并冷却至室温的水中,移入 1000ml 棕色容量瓶中,用水稀释至标线,摇匀。放置 5~7 天后标定其准确浓度。

标定方法:于 250ml 碘量瓶中,加入 1g 碘化钾 (5.7) 及 50ml 水,加入 10.00ml 重铬酸钾标准溶液 (5.14) 及 5ml 硫酸 (5.2),密塞混匀,置于暗处 5min,用待标定的硫代硫酸钠溶液 (5.15) 滴定至溶液呈淡黄色时,加入 1ml 淀粉溶液 (5.8),继续滴定至蓝色刚好消失,记录标准溶液的用量。同时做空白滴定。

硫代硫酸钠标准溶液的浓度由下式计算:

$$C = \frac{0.0500 \times 10.00}{V_1 - V_2}$$

式中: C ——硫代硫酸钠标准溶液的准确浓度(mol/L);

V_1 ——滴定重铬酸钾标准溶液时,硫代硫酸钠标准溶液的用量(ml);

V_2 ——滴定空白时,硫代硫酸钠标准溶液的用量(ml)。

5.16 碘标准溶液 $C(1/2\text{I}_2) = 0.05\text{mol/L}$:准确称取 6.400g 碘,于 250ml 烧杯中,加入 20g 碘化钾 (5.7),加入少量水溶解后,移入 1000ml 棕色容量瓶中,用水稀释至标线,摇匀,置荫凉避光处保存。

5.17 硫化钠标准原液:取 1~2g 结晶状硫化钠 ($\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$),置于布氏漏斗或小烧杯中,用水淋洗,除去表面杂质,用干滤纸仔细吸去水分后,称取 0.7g 溶解于少量水,转移至 100ml 棕色容量瓶中,用水稀释至标线,摇匀。该原液标定使用完毕后,应当舍弃,不能保存再进行标定使用。

标定方法:在 250ml 碘量瓶中,加入 10ml 1mol/L 乙酸锌溶液 (5.9) 10ml 待标定的硫化钠标准原液 (5.17) 及 20ml 0.1mol/L 的碘标准溶液 (5.16),用水稀释至 60ml,加入硫酸 (5.2) 5ml,密塞摇匀,于暗处放置 5min。用硫代硫酸钠标准溶液 (5.15) 滴定至溶液呈淡黄色时,加入 1ml 淀粉溶液 (5.8),继续滴定至蓝色刚好消失,记录标准溶液的用量。同时以 10ml 水代替硫化钠溶液做空白滴定。

按下式计算 1ml 硫化钠原液中硫的 mg 数:

$$\text{硫}(\text{mg/mL}) = \frac{(V_0 - V_1) \cdot C \times 16.03}{10.00}$$

式中: V_0 ——滴定空白时,硫代硫酸钠标准溶液的用量 (ml);

V_1 ——滴定硫化钠原液时,硫代硫酸钠标准溶液的用量 (ml);

C ——硫代硫酸钠标准溶液的浓度 (mol/L);

16.03—— $1/2\text{S}^{2-}$ 的摩尔质量 (g/mol)。

5.18 硫化物标准使用液 ($5.00\mu\text{g/ml}$):准确吸取一定量刚配制并经标定的标准原液,边摇边滴加到含

有 5ml 乙酸锌 ($\text{Zn}(\text{Ac})_2$) + 乙酸钠 (NaAc) 固定液 (5.10) 和 800ml 碱性除氧去离子水 (5.1) 的 1000ml
HJ/T × × × —2005

棕色容量瓶中,用碱性除氧去离子水 (5.1) 稀释至刻度,摇匀后,立即分取部分溶液于棕色试剂瓶中,作为日常使用的标准溶液。标准使用液常温下保存于暗处,可使用 6 个月。

6 仪器、装置及工作条件

6.1 仪器及装置

6.1.1 气相分子吸收光谱仪。

6.1.2 锌 (Zn) 空心阴极灯。

6.1.3 可调定量加液器:500ml 无色玻璃瓶,加液量 0~10ml,用硅胶软管连接定量加液器嘴与反应瓶盖的进液管。

6.1.4 具塞比色管,50ml。

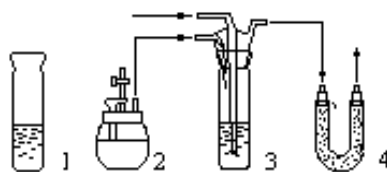
6.1.5 混合纤维素滤膜, 35mm, 孔径 $3\mu\text{m}$ 。

6.1.6 聚碳酸酯减压过滤器, 35mm。

6.1.7 水流减压抽滤泵及抽滤瓶。

6.1.8 医用不锈钢长柄镊子。

6.1.9 气液分离装置(见示意图):清洗瓶 1 及样品反应瓶 3 为容积 50ml 标准磨口玻璃瓶;干燥管 4 中装入无水高氯酸镁 (5.6)。将各部分用 PVC 软管连接于仪器 (6.1.1)。仪器 (6.1.1) 的收集器中装入乙酸铅棉 (5.13)。



气液分离装置示意图

1 - 清洗瓶; 2 - 定量加液器; 3 - 样品吹气反应瓶; 4 - 干燥器

6.2 参考工作条件

空心阴极灯电流:3~5mA;载气(空气)流量:0.5L/min;工作波长:202.6nm;光能量保持在 100%~117%范围内;测量方式:峰高或峰面积。

7 水样的采集与保存

水样采集在棕色玻璃瓶中,在现场及时固定,并防止曝气。采样前先向采样瓶中加入以每升水为 3~5ml 的乙酸锌+乙酸钠固定液 (5.10),注入水样后,用氢氧化钠 (5.5) 调至弱碱性。硫化物含量高时,酌情多加一些固定液,直至硫化物沉淀完全。水样应充满采样瓶,使瓶内无气泡,并立即密塞,运输途中避免阳光直射。采集的水样在 4℃ 冰箱保存,并在 24h 内测定。

8 干扰的消除

在磷酸介质中,水样中硫化物浓度为 0.5mg/L 时,加入 2 滴 H_2O_2 可消除 1500mg/L NO_2^- 、2000mg/L SO_3^{2-} 、1000mg/L $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 的干扰;对含 I^- 、 SCN^- 等基体复杂及存在产生吸收的挥发性有机物时,可采用沉淀过滤及酸化吹气的双重分离手段消除干扰。

9 步骤

9.1 测量系统的净化

每次测定之前,将反应瓶盖插入装有约 5ml 水的清洗瓶中,通入载气,净化测量系统,调整仪器零点。测定后,水洗反应瓶盖和砂芯。

9.2 校准曲线的绘制

逐个吸取 0.00、0.50、1.00、2.00、3.00、4.00ml 标准使用液(5.18)于样品反应瓶中,加水至 5ml,加 2 滴过氧化氢(5.4),将反应瓶盖与样品反应瓶密闭,用定量加液器(6.1.3)加入 5ml 磷酸(5.3),通入载气,依次测定各标准溶液吸光度,以吸光度与相对应的硫化物的量(μg)绘制校准曲线。

9.3 水样的测定

对于基体简单的水样,取 5ml(硫含量不大于 $20\mu\text{g}$)于样品反应瓶中,以下操作同 9.2 校准曲线的绘制。

对于基体特别复杂的水样,充分摇匀后,取 10~40ml(含硫量 $200\mu\text{g}$)于比色管(6.1.4)中,加入 2~10ml 碳酸锌絮凝剂(5.12),加水至标线摇匀,吸取 10ml 经滤膜(6.1.5)抽滤,用洗液(5.11)洗涤沉淀 5~6 次(含挥发性有机物洗涤 8~10 次)。用镊子(6.1.8)将滤膜,竖着放入样品反应瓶,无沉淀的一面贴住下部瓶壁,加入 2 滴过氧化氢(5.4),密闭反应瓶盖,用定量加液器(6.1.3)加入 10ml 磷酸(5.3),竖着旋转摇动反应瓶 1~2min,使滤膜上沉淀完全溶解脱落后,通入载气,测定吸光度。

测定水样前,测定空白样,进行空白校正。

10 结果的计算

硫化物的含量按下式计算:

$$\text{硫化物}(S, \text{mg/L}) = \frac{m - m_0}{V}$$

式中: m ——根据校准曲线计算出的水样中硫化物量(μg);

m_0 ——根据校准曲线计算出的空白量(μg);

V ——取样体积(ml)。

11 精密度和准确度

11.1 精密度

六个实验室对硫化物含量 $1.97\text{mg/L} \pm 0.09 \text{ mg/L}$ 的统一标样进行测定,重复性相对标准偏差为 1.7%,再现性相对标准偏差为 2.4%;对含 $2.42 \sim 7.53\text{mg/L}$ 的地表水、海水、生活污水和工业(化工、印染、制约、造纸)污水的实际样品进行测定($n=6$),相对标准偏差为 1.4%~3.3%。

11.2 准确度

六个实验室测定 $1.97\text{mg/L} \pm 0.09\text{mg/L}$ 的统一标样,测得平均值为 1.98mg/L ,相对误差为 0.5%;对硫化物含量 $0.24 \sim 12.87\mu\text{g}$ 的地表水、海水、生活污水和工业(化工、印染、造纸)污水的实际样品进行加标回收试验,加标量为 $0.50 \sim 10.00\mu\text{g}$,加标回收率在 92.0%~104%之间。