

中华人民共和国国家环境保护标准

HJ□□□-201□

水质 硫化物的测定
流动注射分析-分光光度法

Water quality-Determination of sulfide by flow injection analysis

(FIA) and spectrophotometric method

(征求意见稿)

201□-□□-□□发布

201□-□□-□□实施

环 境 保 护 部 发布

目 次

前 言	II
1 适用范围	1
2 规范性引用文件	1
3 术语和定义	1
4 方法原理	1
5 干扰和消除	2
6 试剂和材料	2
7 仪器和设备	4
8 样品	4
9 分析步骤	4
10 结果计算与表示	4
11 精密度和准确度	5
12 质量保证和质量控制	5
13 注意事项	5

前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》和《中华人民共和国水污染防治法》，保护环境，保障人体健康，规范水中硫化物的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定水中硫化物的流动注射分析-分光光度法。

本标准首次发布。

本标准由环境保护部科技标准司组织制订。

本标准主要起草单位：江苏省环境监测中心。

本标准验证单位：南京市环境监测中心站、淮安市环境监测中心站、扬州市环境监测中心站、常熟市环境监测站和江苏省疾病预防控制中心。

本标准环境保护部 201□年□□月□□日批准。

本标准自 201□年□□月□□日起实施。

本标准由环境保护部解释。

水质 硫化物的测定 流动注射分析-分光光度法

1 适用范围

本标准规定了测定水中硫化物的流动注射分析-分光光度法。

本标准适用于地表水、地下水、生活污水和工业废水中硫化物的测定。

本标准的方法检出限为 0.004mg/L（以 S²⁻计），测定下限为 0.016mg/L（以 S²⁻计）。

2 规范性引用文件

本标准内容引用了下列文件或其中的条款。凡是不注明日期的引用文件，其有效版本适用于本标准。

GB/T 16489	水质 硫化物的测定 亚甲基蓝分光光度法
HJ/T 91	地表水和污水监测技术规范
HJ/T 164	地下水环境监测技术规范

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

硫化物 sulfide

指水中溶解性无机硫化物和酸溶性金属硫化物的总和。

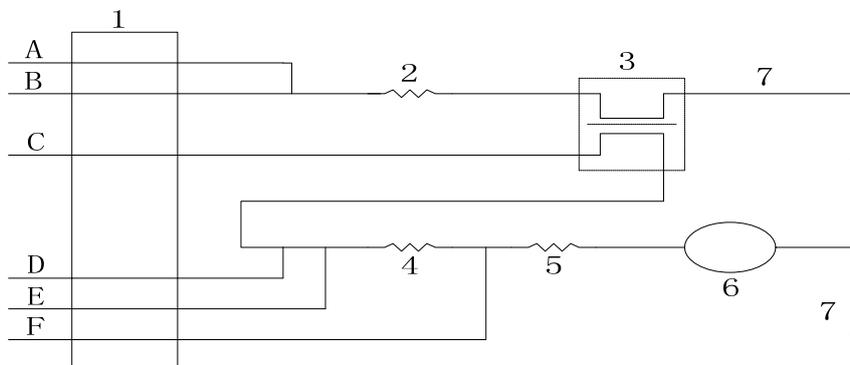
4 方法原理

4.1 流动注射分析仪工作原理

将一定体积的样品注射到一个流动的、无空气间隔的试剂溶液连续载流中，样品与试剂在分析模块中按选定的顺序和比例混合、反应，在非完全反应的条件下，进入流动检测池进行光度检测，定量测定样品中被测物质的含量。

4.2 化学反应原理

在酸化条件下，样品通过在线蒸馏释放的硫化氢气体被氢氧化钠溶液吸收。吸收液与对氨基二甲基苯胺和三氯化铁反应生成蓝色络合物亚甲基蓝，在 660nm 处比色测定，其响应值与水样中硫化物的浓度成正比。具体工作流程图，见图 1。



1—蠕动泵 2—加热块 3—扩散池 4—反应环 5—加热块 6—检测池（10mm） 7—废液
A—样品 B—磷酸溶液（6.8） C、D—氢氧化钠溶液（6.11）
E—对氨基二甲基苯胺溶液（6.13） F—三氯化铁溶液（6.12）

图 1 流动注射分析-分光光度法测定硫化物参考工作流程图

5 干扰和消除

本方法的主要干扰物为 SO_3^{2-} 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 、 SCN^- 、 NO_2^- 、 CN^- 、 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Hg^{2+} 。具体参见 GB/T 16489。

6 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准的分析纯试剂，实验用水为新制备的去离子水或蒸馏水。实验所用试剂和水均需用氦气或超声除气，具体方法：使用 140KPa 的氦气通过氦除气管 1min 除气；或使用超声波振荡 15min~30min 除气。

6.1 盐酸 (HCl)：优级纯， $\rho=1.19 \text{ g/ml}$ 。

6.2 磷酸 (H_3PO_4)：优级纯， $\rho=1.69 \text{ g/ml}$ 。

6.3 重铬酸钾 ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)：基准或优级纯
在 105°C 条件下烘干 2h 后，待用。

6.4 抗坏血酸。

6.5 硫酸溶液：1+5。

6.6 盐酸溶液： $c=3 \text{ mol/L}$

在 600ml 左右的水中，缓慢加入 248ml 盐酸 (6.1)，用水稀释至 1000 ml，混匀。

6.7 盐酸溶液： $c=0.20 \text{ mol/L}$

在 700ml 左右的水中，缓慢加入 16.5ml 盐酸 (6.1)，用水稀释至 1000 ml，混匀。

6.8 磷酸溶液：1+10。

6.9 氢氧化钠溶液： $c=15 \text{ mol/L}$

称取 60.0 g 氢氧化钠溶于适量水中，溶解后移至 100 ml 容量瓶中，用水定容至标线，混匀。

6.10 氢氧化钠溶液： $c=1 \text{ mol/L}$

称取 4.0 g 氢氧化钠溶于适量水中，溶解后移至 100 ml 容量瓶中，用水定容至标线，混匀。

6.11 氢氧化钠溶液： $c=0.025 \text{ mol/L}$

称取 1.0 g 氢氧化钠溶于适量水中，溶解后移至 1000 ml 容量瓶中，用水定容至标线，混匀。

6.12 三氯化铁溶液： $\rho = 13.3 \text{ g/L}$

称取 6.65g 六水三氯化铁 [$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$] 溶于适量盐酸溶液 (6.7)，溶解后移至 500 ml 容量瓶中，用盐酸溶液 (6.8) 定容至标线，混匀。

6.13 对氨基二甲基苯胺溶液： $\rho = 1.0 \text{ g/L}$

称取 0.50 g 对氨基二甲基苯胺 [$(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{NH}_2 \cdot 2\text{HCl}$] 溶于适量盐酸溶液 (6.6)，溶解后移至 500 ml 容量瓶中，用盐酸溶液 (6.6) 定容至标线，混匀。如果该溶液颜色变暗，应重新配制。

6.14 重铬酸钾标准溶液： $c=0.1000 \text{ mol/L}$

称取 2.4515g 重铬酸钾 (6.3) 溶于适量水中，溶解后移至 500 ml 容量瓶，用水定容至标线，混匀。

6.15 碘标准溶液： $c=0.1 \text{ mol/L}$

称取 6.35g 碘于 250ml 烧杯中，加入 20g 碘化钾和适量水，溶解后移至 500ml 棕色容量瓶中，用水定容至标线，混匀。

6.16 硫代硫酸钠标准溶液： $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0.1 \text{ mol/L}$

称取 12.25g 硫代硫酸钠 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 溶于煮沸放冷的水中，加入 0.1g 碳酸钠 (Na_2CO_3)，

移至 500 ml 容量瓶中，用水定容至标线，混匀。该溶液贮存于棕色瓶中。临用前用重铬酸钾溶液标定。

标定方法：于 250ml 碘量瓶中加入 1g 碘化钾、50ml 水、15.00ml 重铬酸钾标准溶液（6.14），振摇至完全溶解后加 5ml 硫酸溶液（6.5），立即密塞混匀。在暗处放置 5 min 后，用硫代硫酸钠溶液滴定至淡黄色，加入 1ml 淀粉溶液（6.20），继续滴定至蓝色刚好消失为终点，记录硫代硫酸钠溶液用量。同时做空白滴定试验。按照公式（1）计算硫代硫酸钠标准溶液的浓度。

$$c = \frac{0.1000 \times 15.00}{V_1 - V_2} \quad (1)$$

式中：

c ——硫代硫酸钠标准溶液的浓度，mol/L；

V_1 ——滴定重铬酸钾标准溶液时硫代硫酸钠溶液的用量，ml；

V_2 ——滴定空白溶液时硫代硫酸钠溶液的用量，ml；

0.1000——重铬酸钾标准溶液的浓度，mol/L。

6.17 乙酸锌-乙酸钠溶液

称取 25 g 乙酸锌（ $ZnAc_2 \cdot 2H_2O$ ）和 6.25 g 乙酸钠（ $NaAc \cdot 3H_2O$ ）溶于 500 ml 水中，混匀。

6.18 硫化钠标准贮备液： $\rho(S^{2-}) \approx 100mg/L$

称取 0.3746g 九水硫化钠（ $Na_2S \cdot 9H_2O$ ）溶于适量氢氧化钠溶液（6.11）中，移至 500ml 棕色容量瓶中，用氢氧化钠溶液（6.11）定容至标线，混匀。该溶液贮存于棕色容量瓶中，标定后使用。

于 250ml 碘量瓶中，加入 10 ml 乙酸锌-乙酸钠溶液（6.17）、10.00ml 待标定的硫化钠标准贮备液及 20.00 ml 碘标准溶液（6.15），加入 20 ml 水，再加入 5 ml 硫酸溶液（6.5），立即密塞摇匀。在暗处放置 5 min 后，用硫代硫酸钠标准溶液（6.16）滴定至呈淡黄色，加入 1 ml 淀粉溶液（6.20），继续滴定至蓝色刚好消失为终点，记录硫代硫酸钠标准溶液用量。同时，以 10.00ml 水代替硫化钠标准溶液做空白试验。按照公式（2）计算硫化钠标准溶液的浓度。

$$\rho = \frac{(V_0 - V_1) \times c \times 16.03 \times 1000}{10.00} \quad (2)$$

式中：

$\rho(S^{2-})$ ——硫化钠标准溶液的浓度，mg/L；

V_0 ——空白滴定时，硫代硫酸钠标准溶液用量，ml；

V_1 ——滴定硫化钠标准溶液时，硫代硫酸钠标准溶液用量，ml；

C ——硫代硫酸钠标准溶液的浓度，mol/L；

16.03—— $1/2 S^{2-}$ 的摩尔质量，g/mol。

6.19 硫化钠标准使用液： $\rho(S^{2-}) = 10.00 mg/L$

以氢氧化钠溶液（6.11）调节水 pH=10~12 后，取 200ml 于 250ml 棕色容量瓶中，加入 1~2ml 乙酸锌-乙酸钠溶液（6.17），混匀。量取一定量刚标定过的硫化钠标准贮备液（6.18）边振荡边滴入上述棕色容量瓶中，再用已调 pH=10~12 的水稀释至标线，充分摇匀。此溶液在室温下可保存半年。每次使用时，应在充分摇匀后取用。

6.20 淀粉溶液： $\rho = 10 g/L$

称取 1g 可溶性淀粉，用少量水调成糊状，缓慢加入 100ml 沸水，冷却后贮存于试剂瓶中，临用现配。

7 仪器和设备

7.1 流动注射分析仪：自动进样器、化学反应模块（预处理通道、注入泵、反应通道及流动检测池）、蠕动泵、数据处理系统。

7.2 分析天平：精度为 0.0001g。

7.3 一般实验室常用仪器和设备。

8 样品

按照 HJ/T 91 和 HJ/T 164 的相关规定进行水样的采集。采样前向样品瓶中加入氢氧化钠溶液（6.9）和 4 g 抗坏血酸（6.4），以每升水样中加入 5 ml 氢氧化钠溶液（6.9）和 4 g 抗坏血酸（6.4），使样品的 pH ≥ 11。样品应尽快分析，常温避光保存 24h。

注：采用不带有在线蒸馏的方法模块进行分析时，样品的保存方法和预处理参照 GB/T 16489 中的规定进行。

9 分析步骤

9.1 仪器的调试与校准

安装分析系统，按照仪器说明书给出的最佳工作参数进行仪器的调试。仪器开机待加热器达到规定温度后，所有管路泵入水，检查整个分析流路的密闭性及液体流动的顺畅性。约 20 min 后，系统加热均衡，开始泵入试剂，等基线走稳后，开始校准和测定。

9.2 校准

9.2.1 标准系列的制备

于一组容量瓶中分别量取适量的硫化钠标准使用液（6.19），用氢氧化钠溶液（6.11）稀释至标线并混匀，制备 6 个浓度点的标准系列，硫化物质量浓度（以 S²⁻计）分别为：0.00mg/L、0.10mg/L、0.20mg/L、0.50mg/L、1.00mg/L、2.00mg/L。

9.2.2 初始校准曲线的绘制

移取约 10ml 标准系列溶液（9.2.1）分别置于样品杯中，从低浓度到高浓度依次取样分析，得到不同浓度硫化物的信号值（峰面积）。以信号值（峰面积）为纵坐标，对应的硫化物质量浓度（以 S²⁻计，mg/L）为横坐标，绘制校准曲线。

9.3 测定

按照与绘制校准曲线相同测定条件，量取约 10ml 待测样品进行测定，记录信号值（峰面积）。

9.4 空白试验

用 10ml 水代替样品，按照与样品分析相同步骤进行测定，记录信号值（峰面积）。

10 结果计算与表示

10.1 结果计算

样品中的硫化物浓度（以 S²⁻计，mg/L），按照公式（3）进行计算。

$$\rho = \rho_1 \times f \quad (3)$$

式中：

ρ ——样品中的硫化物浓度，mg/L；

ρ_1 ——由校准曲线计算出的硫化物浓度，mg/L；

f——样品稀释比。

10.2 结果表示

当测定结果小于1mg/L时，保留小数点后两位，测定结果大于等于1mg/L时，保留三位有效数字。

11 精密度和准确度

11.1 精密度

4家实验室分别对硫化物质量浓度为0.20mg/L、1.00mg/L、1.80 mg/L的统一样品进行了测定，实验室内相对标准偏差为：1.92%~2.13%、1.04%~2.31%、0.28%~1.69%；实验室间相对标准偏差为：1.03%、1.02%、0.41%；重复性限为：0.011 mg/L、0.047 mg/L、0.050 mg/L；再现性限为：0.012 mg/L、3.17 mg/L、5.81 mg/L。

11.2 准确度

4家实验室分别对硫化物质量浓度为（0.317±0.026）mg/L、（0.713±0.062）mg/L的有证标准物质进行了测定，相对误差分别为：-6.5%~-5.4%、-1.9%~-1.3%；相对误差最终值分别为：（-4.86±4.56）%、（-1.55±0.60）%。

4家实验室分别对地表水、工业废水3种实际样品进行了加标分析测定，加标回收率分别为：91.4%~104.9%、87.1%~96.0%、88.8%~98.6%。

12 质量保证和质量控制

12.1 校准曲线的相关系数 $\gamma \geq 0.999$ 。

12.2 每批样品应至少做一个全程序空白，测定空白值不得超过方法检出限。

12.3 每10个样品应分析一个校准曲线的中间点浓度标准溶液，其测定结果与最近一次校准曲线该点浓度的相对偏差应小于等于10%。

12.4 每批样品应至少测定10%的平行双样，样品数量少于10个时，应至少测定一个平行双样，两次平行测定结果的相对偏差应小于等于20%。

12.5 每批样品应至少测定10%的加标样品，样品数量少于10个时，应至少测定一个加标样品，加标回收率应在80~120%之间。

12.6 分析有证标准物质或实验室自行配制的质控样时，有证标准物质测试结果应控制在95%~105%，实验室自行配制的质控样测试结果应控制在90%~110%。实验室自行配制的质控样应注意与国家有证标准物质的比对。

13 注意事项

13.1 对氨基二甲基苯胺试剂开封后应尽量贮存在干燥器中。

13.2 如果在分析过程中连续出现毛刺峰，应更换脱气管；如果出现双峰或肩形峰，应更换扩散池的膜。