

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 Sulfi de  
By Gas—phase molecular absorpti on 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( $Zn(Ac)_2 \cdot H_2O$ )和 12.5g 乙酸钠( $NaAc \cdot H_2O$ ) 溶解于 1000ml HJ/T × × —2005

水中, 摇匀。

5.11 乙酸锌  $Zn(Ac)_2$  + 乙酸钠( $NaAc$ )混合洗液: 该洗液为含有 1%  $Zn(Ac)_2 \cdot H_2O$  及 0.3%  $NaAc \cdot H_2O$  的水溶液。

5.12 碳酸锌 ( $ZnCO_3$ ) 絮凝剂: 配制 3%  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  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%  $Pb(Ac)_2 \cdot 3H_2O$  溶液中 10min, 取出晾干备用。

5.14 重铬酸钾标准溶液  $C(1/6K_2Cr_2O_7) = 0.0500mol/L$ : 准确称取于 105 ~ 110 烘干 2 小时的基准或优级纯重铬酸钾( $K_2Cr_2O_7$ )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  $C(Na_2S_2O_3) = 0.05mol/L$ : 称取 12.40g 硫代硫酸钠 ( $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ ) 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/mL);

$V_1$ ——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  $C(1/2 I_2) = 0.05mol/L$ : 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 ( $Na_2S \cdot 9H_2O$ ), 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:

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

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—— $1/2 S^{2-}$  的摩尔质量 (g/mol)。

5.18 硫化物标准使用液 (5.00 $\mu$ 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 (Zn(Ac)<sub>2</sub>) + 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。

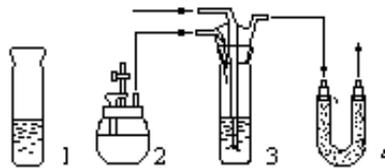
6.1.5 混合纤维素滤膜,35mm,孔径 3μm。

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<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 可消除 1500mg/L NO<sub>2</sub><sup>-</sup>、2000mg/L SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>、1000mg/L S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup> 的干扰;对含 I<sup>-</sup>、SCN<sup>-</sup> 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( $\mu\text{g}$ )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( $\mu\text{g}$ );

$m_0$ ——根据校准曲线计算出的空白量( $\mu\text{g}$ );

$V$ ——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  $1.98\text{mg}/L$ ,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。