

中华人民共和国国家环境保护标准

HJ 824-2017

水质 硫化物的测定 流动注射-亚甲基蓝分光光度法

Water quality—Determination of sulfide—Flow injection analysis

(FIA) and methylene blue spectrophotometric method

(发布稿)

2017-03-30 发布

2017-05-01 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.....	2
6 试剂和材料.....	2
7 仪器和设备.....	5
8 样品.....	5
9 分析步骤.....	5
10 结果计算与表示.....	5
11 精密度和准确度.....	6
12 质量保证和质量控制.....	6
13 废物处理.....	7
14 注意事项.....	7

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。

本标准规定了测定地表水、地下水、生活污水和工业废水中硫化物的流动注射-亚甲基蓝分光光度法。

本标准为首次发布。

本标准由环境保护部环境监测司、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、江苏省疾病预防控制中心和江苏省环境监测中心。

本标准环境保护部 2017 年 3 月 30 日批准。

本标准自 2017 年 5 月 1 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-亚甲基蓝分光光度法

1 适用范围

本标准规定了测定水中硫化物的流动注射-亚甲基蓝分光光度法。

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。

当检测光程为 10 mm 时，本标准的方法检出限为 0.004 mg/L（以 S^{2-} 计），测定范围为 0.016 mg/L~2.00 mg/L（以 S^{2-} 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。包括溶解性的 H_2S 、 HS^- 、 S^{2-} ，以及存在于悬浮物中可溶性硫化物和酸可溶性金属硫化物。

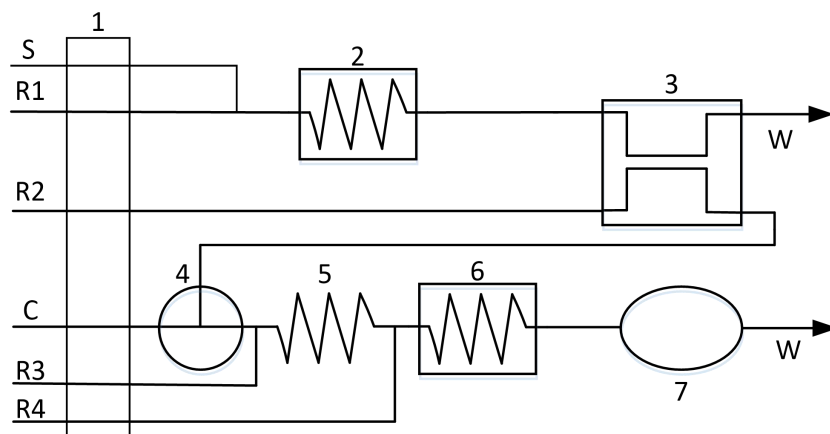
4 方法原理

4.1 流动注射分析仪工作原理

在封闭的管路中，将一定体积的试样注入连续流动的载液中，试样与试剂在化学反应模块中按特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。

4.2 化学反应原理

在酸性介质下，样品通过 $65^{\circ}C \pm 2^{\circ}C$ 在线加热释放的硫化氢气体被氢氧化钠溶液吸收。吸收液中硫离子与对氨基二甲基苯胺和三氯化铁反应生成亚甲基蓝，于 660 nm 波长处测量吸光度。具体工作流程见图 1。



1. 蠕动泵；2. 加热池（ $65^{\circ}C$ ）；3. 扩散池；4. 注入阀；5. 反应环；6. 加热池（ $30^{\circ}C$ ）；7. 检测池 10mm，660nm；

R1. 磷酸溶液 (6.20); R2. 氢氧化钠溶液 (6.23); R3. 对氨基二甲基苯胺溶液 (6.25); R4. 三氯化铁溶液 (6.24);
C. 载液 (氢氧化钠溶液, 6.23); S. 试样; W. 废液

图 1 流动注射-分光光度法测定硫化物参考工作流程图

5 干扰

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+} 。硫化物含量为 0.50mg/L 时, 样品中干扰物质的最高允许含量分别为 20 mg/L SO_3^{2-} 、240 mg/L $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 、400 mg/L SCN^- 、65 mg/L NO_2^- 、200 mg/L NO_3^- 、400 mg/L I^- 、5 mg/L CN^- 、2 mg/L Cu^{2+} 、25 mg/L Pb^{2+} 和 4 mg/L Hg^{2+} 。

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。实验用水为新鲜制备的去离子水或蒸馏水。除标准溶液外, 其他溶液和实验用水均用氦气 (6.33) 或超声 (7.3) 除气。

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

6.2 磷酸: $\rho(\text{H}_3\text{PO}_4) = 1.69 \text{ g/ml}$, 优级纯。

6.3 硫酸: $\rho(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1.84 \text{ g/ml}$, 优级纯。

6.4 氢氧化钠 (NaOH): 优级纯。

6.5 三氯化铁 [$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$]。

6.6 对氨基二甲基苯胺 [$(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{NH}_2 \cdot 2\text{HCl}$]。

6.7 硫代硫酸钠 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)。

6.8 硫化钠 ($\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)。

6.9 碳酸钠 (Na_2CO_3)。

6.10 碘化钾 (KI)。

6.11 乙酸锌 ($\text{ZnAc}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)。

6.12 乙酸钠 ($\text{NaAc} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)。

6.13 碘 (I_2)。

6.14 淀粉 ($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$)_n。

6.15 重铬酸钾 ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$): 基准或优级纯。

在 105℃ 条件下烘干 2h 后, 待用。

6.16 抗坏血酸 ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$)。

6.17 硫酸溶液: 1+5。

硫酸 (6.3) 与水的体积比为 1:5。

6.18 盐酸溶液: $c(\text{HCl}) = 3 \text{ mol/L}$ 。

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

6.19 盐酸溶液: $c(\text{HCl}) = 0.20 \text{ mol/L}$ 。

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

6.20 磷酸溶液: 1+10。

磷酸（6.2）与水的体积比为 1:10。

6.21 氢氧化钠溶液： $c(\text{NaOH}) = 15 \text{ mol/L}$ 。

称取 60.0 g 氢氧化钠（6.4）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。

6.22 氢氧化钠溶液： $c(\text{NaOH}) = 1 \text{ mol/L}$ 。

称取 4.0 g 氢氧化钠（6.4）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。

6.23 氢氧化钠溶液： $c(\text{NaOH}) = 0.025 \text{ mol/L}$ 。

称取 1.0 g 氢氧化钠（6.4）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。

6.24 三氯化铁溶液

称取 6.65 g 三氯化铁（6.5）溶于适量盐酸溶液（6.18），溶解后移至 500 ml 容量瓶中，用盐酸溶液（6.18）定容至标线，混匀。

6.25 对氨基二甲基苯胺溶液

称取 0.50 g 对氨基二甲基苯胺（6.6）溶于适量盐酸溶液（6.18），溶解后移至 500 ml 容量瓶中，用盐酸溶液（6.18）定容至标线，混匀。如果该溶液颜色变暗，应重新配制。

6.26 重铬酸钾标准溶液： $c\left(\frac{1}{6} \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\right) = 0.1000 \text{ mol/L}$ 。

称取 2.4515 g 重铬酸钾（6.15）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。

6.27 碘溶液： $c\left(\frac{1}{2} \text{I}_2\right) = 0.100 \text{ mol/L}$ 。

称取 6.35 g 碘（6.13）于 250 ml 烧杯中，加入 20 g 碘化钾（6.10）和适量水，溶解后移至 500 ml 棕色容量瓶中，用水定容至标线，混匀。

6.28 硫代硫酸钠标准溶液： $c\left(\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3\right) \approx 0.1 \text{ mol/L}$ 。

称取 12.25 g 硫代硫酸钠（6.7）溶于煮沸放冷的水中，加入 0.1 g 碳酸钠（6.9），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（6.26）标定。

标定方法：于 250 ml 碘量瓶中加入 1 g 碘化钾（6.10）、50 ml 水、15.00 ml 重铬酸钾标准溶液（6.26），振摇至完全溶解后加 5 ml 硫酸溶液（6.17），立即密塞混匀。在暗处放置 5 min 后，用硫代硫酸钠溶液（6.28）滴定至淡黄色，加入 1 ml 淀粉溶液（6.32），继续滴定至蓝色刚好消失为终点，记录硫代硫酸钠溶液（6.28）用量。同时做空白滴定试验。

硫代硫酸钠标准溶液（6.28）的浓度按式（1）计算。

$$c = \frac{0.1000 \times 15.00}{V_1 - V_0} \quad (1)$$

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_0 ——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。

6.29 乙酸锌-乙酸钠溶液。

称取 25 g 乙酸锌（6.11）和 6.26 g 乙酸钠（6.12）溶于 500 ml 水中，混匀。

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

称取 0.375 g 硫化钠（6.8）溶于适量氢氧化钠溶液（6.22）中，移至 500 ml 棕色容量瓶中，用氢氧化钠溶液（6.23）定容至标线，混匀。该溶液贮存于棕色容量瓶中，标定后使用。或购买有证标准溶液。

于 250 ml 碘量瓶中，加入 10 ml 乙酸锌-乙酸钠溶液（6.29）、10.00 ml 待标定的硫化钠标准贮备液（6.28）及 20.00 ml 碘溶液（6.27），加入 20 ml 水，再加入 5 ml 硫酸溶液（6.17），立即密塞摇匀。在暗处放置 5 min 后，用硫代硫酸钠标准溶液（6.28）滴定至呈淡黄色，加入 1 ml 淀粉溶液（6.32），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（6.28）用量。同时，以 10.00 ml 水代替硫化钠标准溶液做空白试验。

硫化钠标准溶液的浓度按式（2）计算。

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

式中： ρ ——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—— $1/2 \text{ S}^{2-}$ 的摩尔质量，g/mol。

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

用氢氧化钠溶液（6.22）调节水 pH=10~12 后，取 150 ml 于 200 ml 棕色容量瓶中，加入 1~2 ml 乙酸锌-乙酸钠溶液（6.29），混匀。量取一定量刚标定过的硫化钠标准贮备液（6.30）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。此溶液存放在棕色瓶中室温下可保存半年。每次使用时，应充分摇匀后取用。

6.32 淀粉溶液： $\rho = 10 \text{ g/L}$ 。

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

6.33 氦气：纯度 $\geq 99.99\%$ 。

7 仪器和设备

7.1 流动注射仪：包括自动进样器、化学反应模块（预处理通道、注入泵、反应通道及流通检测池）、蠕动泵、数据处理系统。

7.2 分析天平：精度为 0.1 mg。

7.3 超声波仪：频率 40 kHz。

7.4 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和抗坏血酸，每升水样中加入5 ml氢氧化钠溶液（6.21）和4 g抗坏血酸（6.16），使样品的pH ≥ 11 。样品应尽快分析，常温避光保存不超过24 h。

注：采用不带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

按照仪器说明书安装分析系统、调试仪器及设定工作参数。按仪器规定的顺序开机后，以纯水代替所有试剂，检查整个分析流路的密闭性及液体流动的顺畅性。待基线稳定后（约 20 min），系统开始泵入试剂，待基线再次稳定后，按 9.2~9.4 进行操作。

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（6.31），用氢氧化钠溶液（6.23）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 S^{2-} 计）分别为：0.00 mg/L、0.10 mg/L、0.20 mg/L、0.50 mg/L、1.00 mg/L、2.00 mg/L。

9.2.2 校准曲线的绘制

移取约 10 ml 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 S^{2-} 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的测定条件，量取约10 ml待测样品进行测定，记录信号值（峰面积）。如果浓度高于标准曲线最高点，要对样品进行适当稀释。

9.4 空白试验

用10 ml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。

$$\rho = \frac{y - a}{b} \times f \quad (3)$$

式中： ρ ——样品中硫化物的质量浓度，mg/L；

y ——测定信号值（峰面积）；

a ——校准曲线方法的截距；

b ——校准曲线方法的斜率；

f ——稀释倍数。

10.2 结果表示

当测定结果小于1.00 mg/L时，保留至小数点后三位，测定结果大于或等于1.00 mg/L时，保留三位有效数字。

11 精密度和准确度

11.1 精密度

6家实验室分别对硫化物质量浓度为0.20 mg/L、1.00 mg/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1.9%~3.4%、1.0%~5.0%、0.3%~5.0%；实验室间相对标准偏差为1.0%、1.0%、0.5%；重复性限为0.013 mg/L、0.045 mg/L、0.048 mg/L；再现性限为0.013 mg/L、0.050 mg/L、0.050 mg/L。

11.2 准确度

6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（-4.9±4.6）%、（-1.6±0.6）%。

6家实验室分别对硫化物质量浓度为0.001 mg/L~0.003 mg/L、0.068 mg/L~1.59 mg/L、0.143 mg/L~1.29 mg/L的地表水、工业废水等实际样品进行了加标分析测定，加标回收率分别为91.4%~105%、87.1%~97.4%、88.8%~98.6%。加标回收率最终值分别为（99.1±10.0）%、（93.3±9.1）%、（93.4±8.0）%。

12 质量保证和质量控制

12.1 空白试验

每批样品须至少测定2个实验室空白，空白值不得超过方法检出限。否则应查明原因，重新分析直至合格之后才能测定样品。

12.2 校准有效性检查

每批样品分析均须绘制校准曲线，校准曲线的相关系数 $r \geq 0.995$ 。

每分析10个样品需用一个校准曲线的中间浓度校准溶液进行校准核查，其测定结果与最近一次校准曲线该点浓度的相对偏差应 $\leq \pm 10\%$ ，否则应重新绘制校准曲线。

12.3 全程序空白

每批样品至少测定 1 个全程序空白，空白值不得超过方法测定下限。否则应查明原因，重新分析直至合格之后才能测定样品。

12.4 精密度控制

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 $\leq \pm 20\%$ 。

12.5 准确度控制

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 70%~120% 之间。

必要时，每批样品至少分析一个有证标准物质或实验室自行配制的质控样，有证标准物质测定结果应在其给出的不确定范围内，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 废物处理

分析过程中产生的废液应集中回收，交有资质的废弃物专业处理公司处理。

14 注意事项

14.1 对氨基二甲基苯胺试剂开封后应尽量贮存在干燥器中。若固体粉末颜色变为深黄色，则停止使用。

14.2 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。

14.3 有明显颗粒物或沉淀的样品应用超声仪超声粉碎后进样。
