

# 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  
Gas-phase molecular absorption spectrometry

2005 - 11 - 09 发布

2006 - 01 - 01 实施

---

国家环境保护总局 发布

# HJ/ T 200—2005

中华人民共和国环境保护  
行业标准  
水质 硫化物的测定 气相分子吸收光谱法  
HJ/T 200—2005

\*

中国环境科学出版社出版发行  
(100062 北京崇文区广渠门内大街16号)  
网址: <http://www.cesp.cn>  
电子信箱: [bianji4@cesp.cn](mailto:bianji4@cesp.cn)  
电话: 010—67112738 传真: 010—67112738  
印刷厂印刷  
版权专有 违者必究

\*

2006年1月第1版 开本 880×1230 1/16  
2006年1月第1次印刷 印张 0.75  
印数 1—2000 字数 40千字

统一书号: 1380209·033

定价: 10.00元

# 国家环境保护总局 公 告

2005 年 第 51 号

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》，保护环境，保障人体健康，促进科技进步，提高环境管理水平，我局批准《环境空气质量自动监测技术规范》等 8 项标准为环境保护行业标准，现予发布。

标准名称、编号如下：

- 一、环境空气质量自动监测技术规范（HJ/T 193—2005）
- 二、环境空气质量手工监测技术规范（HJ/T 194—2005）
- 三、水质 氨氮的测定 气相分子吸收光谱法（HJ/T 195—2005）
- 四、水质 凯氏氮的测定 气相分子吸收光谱法（HJ/T 196—2005）
- 五、水质 亚硝酸盐氮的测定 气相分子吸收光谱法（HJ/T 197—2005）
- 六、水质 硝酸盐氮的测定 气相分子吸收光谱法（HJ/T 198—2005）
- 七、水质 总氮的测定 气相分子吸收光谱法（HJ/T 199—2005）
- 八、水质 硫化物的测定 气相分子吸收光谱法（HJ/T 200—2005）

以上标准为推荐性标准，自 2006 年 1 月 1 日起实施，由中国环境科学出版社出版，标准内容可在国家环保总局网站（[www. sepa. gov. cn](http://www.sepa.gov.cn)）查询。

特此公告。

2005 年 11 月 9 日



## 目 次

前言 .....	iv
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 .....	2
7 水样的采集与保存 .....	3
8 干扰的消除 .....	3
9 步骤 .....	3
10 结果的计算 .....	4
11 精密度和准确度 .....	4

## 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 202.6 nm 波长，方法的检出限为 0.005 mg/L，测定下限，0.020 mg/L，测定上限 10 mg/L；在 228.8 nm 波长处，测定上限 500 mg/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。

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 202.6 nm 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的分析纯化学试剂；实验用水，除配制硫化物标准用水外，均为电导率  $\leq 1 \mu S/cm$  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 20 min，冷却后，调至 pH = 8 ~ 9。密塞，保存于聚乙烯瓶中。

5.2 硫酸： $c(H_2SO_4) = 3 \text{ mol/L}$ 。

5.3 磷酸 ( $H_3PO_4$ )：10% 水溶液。

5.4 过氧化氢 ( $H_2O_2$ )：原液，含量 30%。

5.5 氢氧化钠溶液  $c(NaOH) = 1 \text{ mol/L}$ ：称取 4 g 氢氧化钠，溶解于水，稀释至 100 ml，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 1 g 可溶性淀粉于小烧杯中，用水调成糊状，加入沸水 100 ml，搅拌均匀。

5.9 乙酸锌溶液  $c(Zn(Ac)_2) = 1 \text{ mol/L}$ ：称取 220 g 乙酸锌 ( $Zn(Ac)_2 \cdot H_2O$ )，溶于水，稀释至 1 000 ml，摇匀。

5.10 乙酸锌 + 乙酸钠固定液：称取 50 g 乙酸锌 ( $Zn(Ac)_2 \cdot H_2O$ ) 和 12.5 g 乙酸钠 ( $NaAc \cdot H_2O$ )，溶解于 1 000 ml 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



· H<sub>2</sub>O 的水溶液。

5.12 碳酸锌 (ZnCO<sub>3</sub>) 絮凝剂: 配制 3% Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O 和 1.5% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 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)<sub>2</sub> · 3H<sub>2</sub>O 溶液中 10 min, 取出晾干备用。

5.14 重铬酸钾标准溶液  $c(1/6K_2Cr_2O_7) = 0.0500 \text{ mol/L}$ : 准确称取于 105 ~ 110℃ 烘干 2 h 的基准或优级纯重铬酸钾 (K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) 2.453 g 溶解于水, 移入 1 000 ml 容量瓶中, 用水稀释至标线, 摇匀。

5.15 硫代硫酸钠标准溶液  $c(Na_2S_2O_3) \approx 0.05 \text{ mol/L}$ : 称取 12.40 g 硫代硫酸钠 (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 5H<sub>2</sub>O) 溶解于新煮沸 3 ~ 5 min 并冷却至室温的水中, 移入 1 000 ml 棕色容量瓶中, 用水稀释至标线, 摇匀。放置 5 ~ 7 d 后标定其准确浓度。

标定方法: 于 250 ml 碘量瓶中, 加入 1 g 碘化钾 (5.7) 及 50 ml 水, 加入 10.00 ml 重铬酸钾标准溶液 (5.14) 及 5 ml 硫酸 (5.2), 密塞混匀, 置于暗处 5 min, 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 1 ml 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  $c(1/2 I_2) = 0.05 \text{ mol/L}$ : 准确称取 6.400 g 碘, 于 250 ml 烧杯中, 加入 20 g 碘化钾 (5.7) 及少量水溶解后, 移入 1000 ml 棕色容量瓶中, 用水稀释至标线, 摇匀, 置阴凉避光处保存。

5.17 硫化钠标准原液: 取 1 ~ 2 g 结晶状硫化钠 (Na<sub>2</sub>S · 9H<sub>2</sub>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 0.7 g 溶解于少量水, 转移至 100 ml 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 250 ml 碘量瓶中, 加入 10 ml 1 mol/L 乙酸锌溶液 (5.9)、10 ml 待标定的硫化钠标准原液 (5.17) 及 20 ml 0.1 mol/L 的碘标准溶液 (5.16), 用水稀释至 60 ml, 加入硫酸 (5.2) 5 ml, 密塞摇匀, 于暗处放置 5 min。用硫代硫酸钠标准溶液 (5.15) 滴定至溶液呈淡黄色时, 加入 1 ml 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 10 ml 水代替硫化钠溶液做空白滴定。

按下式计算 1 ml 硫化钠原液中硫的毫克数 (mg/ml):

$$\text{硫} = \frac{(V_0 - V_1) \cdot c \times 16.03}{10.00}$$

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;

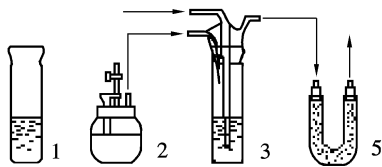
16.03——1/2 S<sup>2-</sup> 的摩尔质量, g/mol。

5.18 硫化物标准使用液 (5.00 μg/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 5 ml 乙酸锌 (Zn(Ac)<sub>2</sub>) + 乙酸钠 (NaAc) 固定液 (5.10) 和 800 ml 碱性除氧去离子水 (5.1) 的 1000 ml 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：500 ml 无色玻璃瓶，加液量 0 ~ 10 ml，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，50 ml。
- 6.1.5 混合纤维素滤膜， $\phi 35$  mm，孔径 3  $\mu\text{m}$ 。
- 6.1.6 聚碳酸酯减压过滤器， $\phi 35$  mm。
- 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（见图 1）：清洗瓶 1 及样品反应瓶 3 为容积 50 ml 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）。



1—清洗瓶；2—定量加液器；  
3—样品吹气反应瓶；4—干燥器

图 1 气液分离装置示意图

## 6.2 参考工作条件

空心阴极灯电流：3 ~ 5 mA；载气（空气）流量：0.5 L/min；工作波长：202.6 nm；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 ~ 5 ml 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 24 h 内测定。

## 8 干扰的消除

本法主要干扰成分有  $\text{SO}_3^{2-}$ 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  及产生吸收的挥发性有机物气体。水样中  $\text{SO}_3^{2-}$ 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  分别大于硫化物含量 5 倍和 20 倍时，加入  $\text{H}_2\text{O}_2$  将其氧化成  $\text{SO}_4^{2-}$ ，干扰可消除；若同时含有较高  $\text{I}^-$ 、 $\text{SCN}^-$  或水样含有产生吸收的有机物时，可用沉淀分离手段消除影响。

## 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 5 ml 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、4.00 ml 标准使用液（5.18）于样品反应瓶中，加水至 5 ml，将反应瓶盖与样品反应瓶密闭，用定量加液器（6.1.3）加入 5 ml 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

大多数水样，取样 5 ml（硫含量 $\leq 20 \mu\text{g}$ ）于样品反应瓶中，以下操作同 9.2 校准曲线的绘制。

对含有产生吸收的有机物气体等特别复杂的个别水样，取适量（含硫量 $\leq 200 \mu\text{g}$ ）于比色管（6.1.4）中，加入 2~10 ml 絮凝剂（5.12），加水至标线，摇匀，吸取 10 ml 于滤膜（6.1.5）中央抽滤，用洗液（5.11）洗涤沉淀 5~8 次。用镊子（6.1.8）将滤膜放入样品反应瓶下部，无沉淀的一面贴住瓶壁，加入 2 滴  $\text{H}_2\text{O}_2$ （5.4），密闭反应瓶盖，用定量加液器（6.1.3）加入 10 ml 磷酸（5.3）后，竖着旋摇反应瓶 1~2 min，沉淀溶解后，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（以 S 计）的含量（ $\text{mg/L}$ ）按下式计算：

$$\text{硫化物} = \frac{m - m_0}{V}$$

式中： $m$ ——根据校准曲线计算出水样中硫化物量， $\mu\text{g}$ ；

$m_0$ ——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 2.42~7.53  $\text{mg/L}$  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 0.24~12.87  $\mu\text{g}$  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 0.50~10.00  $\mu\text{g}$ ，加标回收率在 92%~104% 之间。