

HZ-HJ-SZ-0098

水质—硫化物的测定—亚甲基蓝分光光度法

1 范围

本方法规定了测定水中硫化物的亚甲基蓝分光光度法。

本方法适用于地面水、地下水、生活污水和工业废水中硫化物的测定。

试料体积为 100mL，使用光程为 1cm 的比色皿时，方法的检出限为 0.005mg/L，测定上限为 0.700mg/L。对硫化物含量较高的水样，可适当减少取样量或将样品稀释后测定。

主要干扰物为 SO_3^{2-} 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 、 SCN^- 、 NO_2^- 、 NO_3^- 、 CN^- 和部分重金属离子。硫化物含量为 0.500mg/L 时，样品中干扰物质的最高允许含量分别为 SO_3^{2-} 20mg/L、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 240mg/L、 SCN^- 400mg/L、 NO_2^- 65mg/L、 NO_3^- 200mg/L、 I^- 400 mg/L、 CN^- 5mg/L、 Cu^{2+} 2mg/L、 Pb^{2+} 25mg/L 和 Hg^{2+} 4mg/L。

2 定义

本方法采用下列定义。

硫化物指水中溶解性无机硫化物和酸溶性金属硫化物，包括溶解性的 H_2S 、 HS^- 、 S^{2-} ，以及存在于悬浮物中的可溶性硫化物和酸可溶性金属硫化物。

3 原理

样品经酸化，硫化物转化成硫化氢，用氮气将硫化氢吹出，转移到盛乙酸锌—乙酸钠溶液的吸收显色管中，与 N，N—二甲基对苯二胺和硫酸铁铵反应生成蓝色的络合物亚甲基蓝，在 665 nm 波长处测定。

4 试剂

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准的分析纯试剂和去离子除氧水。

4.1 去离子除氧水：将蒸馏水通过离子交换柱制得去离子水，通过氮气至饱和（以 200~300mL/min 的速度通氮气约 20min），以除去水中溶解氧，制得的去离子除氧水应立即盖严，并存放于玻璃瓶内。

4.2 氮气：纯度 >99.99%。

4.3 硫酸（ H_2SO_4 ）： $\rho=1.84\text{g/mL}$ 。

4.4 磷酸（ H_3PO_4 ）： $\rho=1.69\text{g/mL}$ 。

4.5 N，N—二甲基对苯二胺(对氨基二甲基苯胺)溶液：称取 2g N，N—二甲基对苯二胺盐酸盐 $[\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2 \cdot 2\text{HCl}]$ 于 200 mL 水中，缓缓加入 200mL 浓硫酸，冷却后用水稀释至 1000mL，摇匀。此溶液室温下贮存于密闭的棕色瓶内，可稳定三个月。

4.6 硫酸铁铵溶液：称取 25g 硫酸铁铵 $[\text{Fe}(\text{NH}_4)(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]$ 溶于含有 5mL 浓硫酸的水中，用水稀释至 250mL，摇匀。溶液如出现不溶物或浑浊，应过滤后使用。

4.7 磷酸溶液：1+1。

4.8 抗氧化剂溶液：称取 2g 抗坏血酸($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$)、0.1g 二乙胺四乙酸二钠(EDTA)和 0.5g 氢氧化钠(NaOH)溶于 100mL 水中，摇匀并贮存在棕色瓶内。本溶液应在使用当天配制。

4.9 乙酸锌—乙酸钠溶液：称取 50g 乙酸锌($\text{ZnAc}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)和 12.5g 乙酸钠($\text{NaAc} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)溶于 1000mL 水中，摇匀。

4.10 硫酸溶液：1+5。

4.11 氢氧化钠溶液：4g/100mL：称取 4g 氢氧化钠溶于 100mL 水中，摇匀。

4.12 淀粉溶液：1g/100mL：称取 1g 可溶性淀粉，用少量水调成糊状，慢慢倒入 10mL 沸水，继续煮沸至溶液澄清，冷却后贮存于试剂瓶中。临用现配。

4.13 碘标准溶液： $c(1/2\text{I}_2) = 0.10\text{mol/L}$ ：准确称取 6.345g 碘(I_2)于烧杯中，加入 20g 碘化钾(KI)和 10mL 水，搅拌至完全溶解，用水稀释至 500mL，摇匀并贮存于棕色瓶中，

4.14 重铬酸钾标准溶液： $c(1/6K_2Cr_2O_7)=0.1000\text{ mol/L}$ ：准确称取 4.9030g 重铬酸钾，优级纯，经 110°C 干燥 2h) 溶于水，移入 1000mL 容量瓶，用水稀释至标线，摇匀。

4.15 硫代硫酸钠标准溶液： $c(Na_2S_2O_3)=0.1\text{mol/L}$ ；称取 24.8g 硫代硫酸钠 ($Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$) 溶于水，加 1g 无水碳酸钠，移入 1000mL 棕色容量瓶，用水稀释至标线，摇匀。放置一周后标定其准确浓度。溶液如呈现浑浊，必须过滤。

标定方法：在 250mL 碘量瓶中，加 1g 碘化钾和水，加 15.00mL 重铬酸钾标准溶液(4.14)，振摇至完全溶解后，加 5mL 硫酸溶液(4.10)，立即密塞摇匀。于暗处放置 5min 后，用待标定的硫代硫酸钠标准溶液滴定至溶液呈淡黄色时，加 1mL 淀粉溶液(4.12)，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的用量，同时作空白滴定。

硫代硫酸钠标准溶液的准确浓度 $c(\text{mol/L})$ 按式(1)计算：

$$c(Na_2S_2O_3) = \frac{0.1000 \times 15.00}{V_1 - V_2} \dots\dots\dots (1)$$

式中： V_1 —滴定重铬酸钾标准溶液消耗硫代硫酸钠标准溶液的体积，mL；

V_2 —滴定空白溶液消耗硫代硫酸钠标准溶液的体积，mL。

4.16 硫化钠标准溶液：取一定量结晶状硫化钠($Na_2S \cdot 9H_2O$)于布氏漏斗或小烧杯中，用水淋洗除去表面杂质，用干滤纸吸去水份后，称取约 0.75g 溶于少量水，移入 100mL 棕色容量瓶，用水稀释至标线，摇匀后标定其准确浓度。每次配制硫化钠标准使用液之前，均应标定硫化钠标准溶液的浓度。

标定方法：在 250mL 碘量瓶中，加 10mL 乙酸锌—乙酸钠溶液(4.9)、10.00mL 待标定的硫化钠标准溶液和 20.00mL 碘标准溶液(4.13)，用水稀释至约 60mL，加 5mL 硫酸溶液(4.10)，立即密塞摇匀。于暗处放置 5min 后，用硫代硫酸钠标准溶液(4.15)滴定至溶液呈淡黄色时，加 1mL 淀粉溶液(4.12)，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(4.15)的用量，同时以 10mL 水代替硫化钠标准溶液，作空白滴定。

硫化钠标准溶液中硫化物的含量按式(2)计算：

$$\text{硫化物 (mg / mL)} = \frac{(V_0 - V_1) \times c_{Na_2S_2O_3} \times 16.03}{10.00} \dots\dots\dots (2)$$

式中： V_1 —滴定硫化钠标准溶液消耗硫代硫酸钠标准溶液的体积，mL；

V_0 —滴定空白溶液消耗硫代硫酸钠标准溶液的体积，mL；

$c_{Na_2S_2O_3}$ —硫代硫酸钠标准溶液的浓度，mol/L；

16.03—硫化物的摩尔质量。

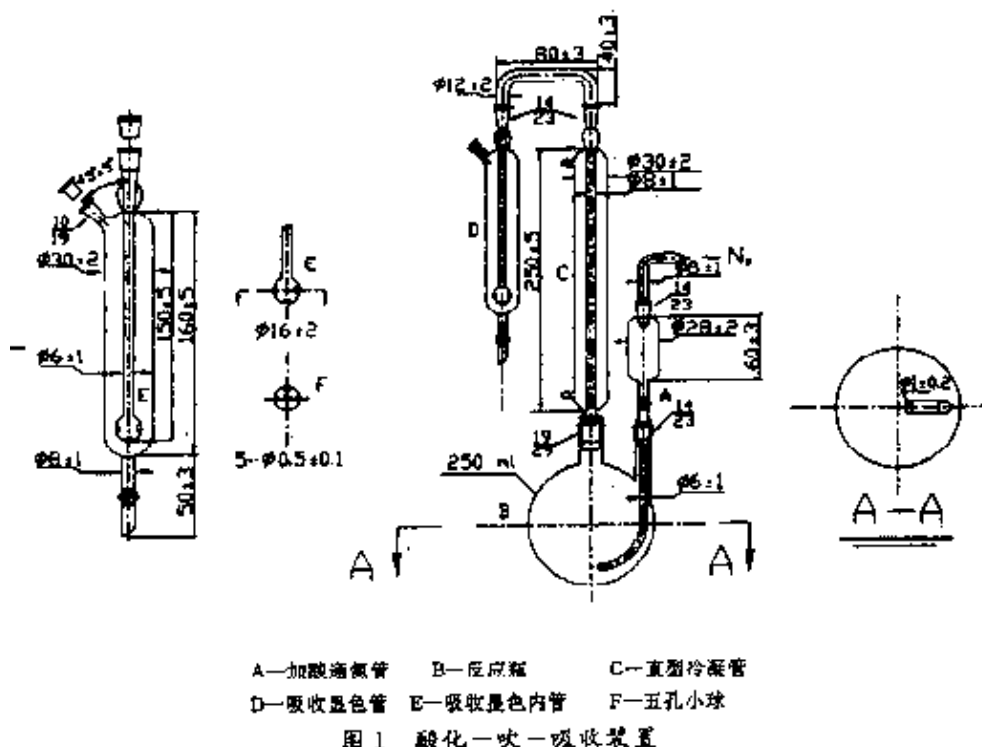
4.17 硫化钠标准使用液：以新配制的氢氧化钠溶液(4.11)调节去离子除氧水 $\text{pH}=10\sim12$ 后，取约 400 mL 水中 500mL 棕色容量瓶内，加 1~2mL 乙酸锌—乙酸钠溶液(4.9)，混匀。吸取一定量刚标定过的硫化钠标准溶液(4.16)，移入上述棕色瓶，注意边振荡边成滴状加入，然后加已调 $\text{pH}=10\sim12$ 的水稀释至标线，充分摇匀，使之成均匀含硫离子(S^{2-})浓度为 10.00 g/mL 的硫化锌混悬液。本标准使用液在室温下保存可稳定半年。每次使用时，应在充分摇匀后取用。

5 仪器和装置

5.1 酸化—吹入—吸收装置：装置的尺寸见图 1。

5.2 氮气流量计：测量范围 $0\sim500\text{mL/min}$ 。

5.3 分光光度计。



5.4 碘量瓶：250mL。

5.5 容量瓶：100 mL、250mL、500 mL、1000 mL。

5.6 具塞比色管：100 mL。

6 采样和样品保存

6.1 采样

由于硫离子很容易被氧化，硫化氢易从水样中逸出，因此在采样时应防止暴气，并加适量的氢氧化钠溶液和乙酸锌—乙酸钠溶液，使水样呈碱性并形成硫化锌沉淀。采样时应先加乙酸锌—乙酸钠溶液，再加水样。通常氢氧化钠溶液(4.11)的加入量为每升中性水样加 1mL，乙酸锌—乙酸钠溶液(4.9)的加入量为每升水样加 2mL，硫化物含量较高时应酌情多加直至沉淀完全。水样应充满瓶，瓶塞下不留空气。

6.2 样品保存

现场采集并固定的水样应贮存在棕色瓶内，保存时间为一周。

7 操作步骤

7.1 校准曲线的绘制

取九支 100mL 具塞比色管，各加 20mL 乙酸锌—乙酸钠溶液(4.9)，分别取 0, 0.50, 1.00, 2.00, 3.00, 4.00, 5.00, 6.00 和 7.00mL 硫化钠标准使用液(4.17)移入各比色管，加水至约 60mL，沿比色管壁缓慢加入 10mL N，N—二甲基对苯二胺溶液(4.5)，立即密塞并缓慢倒转一次，加 1mL 硫酸铁铵溶液(4.6)，立即密塞并充分摇匀。放置 10min 后，用水稀释至标线，摇匀。使用 1cm 比色皿，以水作参比，在波长 665nm 处测量吸光度，同时作空白试验。

以测定的各标准溶液扣除空白试验的吸光度为纵坐标，对应的标准溶液中硫离子的含量(μg)为横坐标绘制校准曲线。

7.2 样品测定

7.2.1 沉淀分离法

对于无色、透明、不含悬浮物的清洁水样，采用沉淀分离法测定。

取一定体积现场采集并固定的水样于分液漏斗中(样品应确保硫化物沉淀完全，取样时应充分摇匀)，静置，待沉淀与溶液分层后将沉淀部分放入 100mL 具塞比色管，加水至约 60mL，以下按 7.1 中有关步骤进行测定。测定的吸光度值扣除空白试验的吸光度后，在校准曲线上查出硫化物的含量。

7.2.2 酸化—吹气—吸收法

对于含悬浮物、浑浊度较高、有色、不透明的水样，采用酸化—吹气—吸收法测定。

7.2.2.1 按图 1 连接酸化—吹气—吸收装置，通过氮气检查装置的气密性后，关闭气源。

7.2.2.2 取 20mL 乙酸锌—乙酸钠溶液(4.9)，从侧向玻璃接口处加入吸收显色管。

7.2.2.3 取一定体积、采样现场已固定并混匀的水样，加 5mL 抗氧化剂溶液(4.8)。取出加酸通氮管，将水样移入反应瓶，加水至总体积 200mL。重装加酸通氮管，接通氮气，以 200~300mL/min 的速度预吹气 2~3min 后，关闭气源。

7.2.2.4 关闭加酸通氮管活塞，取出顶部接管，向加酸通氮管内加 10mL 磷酸溶液(4.7)后，重接顶部接管。

7.2.2.5 缓慢旋开加酸通氮管活塞，接通氮气，以 300mL/min 的速度连接吹气 30min。吹气速度和吹气时间的改变均会影响测定结果，必要时可通过测定硫化钠标准使用液的回收率进行检验。

7.2.2.6 取下吸收显色管，关闭气源，以少量水冲洗吸收显色管各接口，加水至约 60mL，由侧向玻璃接口处缓慢加入 10mL N，N—二甲基对苯二胺溶液(4.5)，立即密塞并将溶液缓慢倒转一次，再从侧向玻璃接口处加入 1mL 硫酸铁铵溶液(4.6)，立即密塞并充分振荡，放置 10min。

7.2.2.7 将溶液移入 100mL 具塞比色管，用水冲洗吸收显色管，冲洗液并入比色管，用水稀释至标线，摇匀。使用 1cm 比色皿，以水作参比，在波长为 665nm 处测量吸光度。测得的吸光度值扣除空白试验的吸光度后，在校准曲线上查出硫化物的含量。

7.3 空白试验

以水代替试验，按 7.2 进行空白试验，并加入与测定时相同体积的试剂。

8 结果计算

硫化物的含量 $c(\text{mg/L})$ 按式(3)计算：

$$c = m/V \dots\dots\dots (3)$$

式中： m —由校准曲线上查得的试料中含硫化物量， μg ；

V —试料体积， mL 。

9 精密度和准确度

10 个实验室对硫化物含量为 0.148、0.300、0.436、0.600mg/L 的四个统一样品进行测定，方法的精密度及准确度试验结果见下表。

样品 序号	实验室 数目	删除 实验室 数目	配制值 mg/L	测定 平均值 mg/L	重复性 mg/L	重复测定 相对标准 偏差%	再现性 mg/L	再现测定 标准偏差 %	准确度 (相对误差) mg/L
1	10	0	0.148	0.1634	0.0097	2.14	0.0515	11.26	10.46
2	10	2	0.436	0.4667	0.0072	0.56	0.0673	5.14	7.04
3	10	0	0.300	0.3128	0.0199	2.27	0.0653	7.45	4.27
4	10	1	0.600	0.6141	0.0213	1.24	0.0967	5.62	2.35

注：重复性=2.8×重复测定标准偏差；再现性=2.8×再现测定标准偏差。

九个实验室分别对硫化物含量范围为 0.017~0.171mg/L 的地面水(河水)、石油和化工废水进行加标回收试验，当加标量为 0.100~0.500mg/L 时，硫化物测定的回收率为 92%~103%。

10 参考文献

GB/T 16489-1996。