

HZ-HJ-SZ-0099

水质—硫化物的测定—直接显色分光光度法

1 范围

本方法适用于地面水、地下水及生活污水、造纸废水、石油化工废水、炼焦废水与印染废水等中的溶解性的 H_2S 、 HS^- 、 S^{2-} 以及存在于颗粒物中的可溶性硫化物、酸溶性的金属硫化物。

当取样体积为 250mL，用 5.0mL “硫化氢吸收显色剂”，1cm 比色皿测定，硫化物的最低检出限为 0.004mg/L，测定浓度范围为 0.008~25mg/L。

2 原理

本方法是利用硫化物在常温、负压、低酸度下转化生成的气态硫化氢，被“硫化氢吸收显色剂”完全吸收的同时，发生显色反应。生成一种较稳定而清亮的黄棕色溶液，在 400nm 处有最大吸收特性，进行分光光度测定。

3 试剂

本方法所用试剂除另有说明外，均为分析纯试剂，所用水为去离子水。

3.1 氢氧化钠溶液： $c=1.5\text{mol/L}$ 。

3.2 硫酸溶液： $c(\text{H}_2\text{SO}_4)=9\text{mol/L}$ 。

3.3 硫酸溶液： $c(\text{H}_2\text{SO}_4)=3\text{mol/L}$ 。

3.4 硝酸溶液： $c(\text{HNO}_3)=7.5\text{mol/L}$ 。

3.5 淀粉溶液：10g/L。

3.6 不含结晶水的固体硫化物(Na_2S)：指除含负二价硫外，不含其他硫化物，试剂贮存于干燥器内。

3.7 硫标准稀释稳定剂

3.8 硫化氢吸收显色剂：放置阴凉避光处，使用前上、下充分振荡 3~5 次。

3.9 乙酸锌溶液： $c[\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]=1\text{mol/L}$ 。称取 220 g 乙酸锌溶于水中，用水稀释至 1000mL，摇匀。

3.10 弱碱性水溶液：约取 500mL 水，用氢氧化钠溶液(3.1)与硫酸溶液(3.3)调至 pH8~10。

3.11 碘标准溶液： $c(1/2\text{I}_2)=0.05\text{mol/L}$ ，称取 6.400g 碘于 250 mL 烧杯中，加入 20g 碘化钾，以少量水溶解后移入 1000mL 棕色容量瓶内，用水稀释至刻度，摇匀，放置阴凉避光处。

3.12 重铬酸钾溶液： $c(1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)=0.0500\text{mol/L}$ 。准确称取经 105~110℃ 烘干 2 小时，冷却至室温的重铬酸钾 2.4530g 溶于水中，移入 1000mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

3.13 硫代硫酸钠标准溶液： $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)=0.05\text{mol/L}$ 。称取 12.40g 硫代硫酸钠($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)溶于新煮沸 3~5 分钟后，冷却至室温的水中，移入 1000mL 容量瓶内，用水稀释至刻度，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、50mL 水，加入 10.00mL 重铬酸钾标准溶液(3.12)和 5mL 硫酸(3.3)，密塞摇匀，暗处静置 5 分钟。用待标定的硫代硫酸钠标准溶液(3.13)滴定至溶液呈淡黄色时，加入 1mL 淀粉溶液(3.5)，继续滴定至蓝色刚好消失为终点。记下硫代硫酸钠标准溶液(3.13)用量，同时作空白试验。

硫代硫酸钠标准溶液准确浓度按下式计算：

$$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = \frac{0.0500 \times 10.00}{V_1 - V_2}$$

式中： c —硫代硫酸钠标准溶液的准确浓度 (mol/L)。

V_1 、 V_2 分别为滴定重铬酸钾溶液和空白溶液所消耗的硫代硫酸钠标准溶液的体积 (mL)。

3.14 硫化钠标准贮备液:称取 0.2g 硫化钠(3.6)溶于 100mL 弱碱性水(3.10)中,用直径 9cm 中速定量滤纸干过滤于 100mL 容量瓶中,摇匀,待标定。

标定方法:于 250mL 碘量瓶中,按顺序加入 10mL 乙酸锌溶液(3.9), 10.00mL 待标定的硫化钠标准贮备液摇匀。再加入 20.00mL 碘标准溶液(3.11),用水稀释至 60mL,加入 5mL 硫酸(3.3),密塞摇匀,暗处静置 5 分钟。用硫代硫酸钠标准溶液(3.13)滴定至溶液呈淡黄色时,加入 1mL 淀粉溶液(3.5),继续滴定至蓝色刚好消失为终点。记下硫代硫酸钠标准溶液(3.13)用量,同时作空白试验。

硫化钠标准贮备液准确浓度按下式计算:

$$\text{硫化物 } (S^{2-}, \text{mg/L}) = \frac{(V_0 - V_1) \times c_{Na_2S_2O_3} \times 16.03}{10.00}$$

式中: V_0 、 V_1 分别为滴定硫化钠标准溶液及空白溶液时,所用硫代硫酸钠标准溶液的体积 (mL);

c —硫代硫酸钠标准溶液浓度 (mol/L)。

16.03— $1/2S^{2-}$ 摩尔质量 (g/mol)。

3.15 硫化物标准使用液:准确吸取(准确至 $\pm 0.05\text{mL}$)一定量标定后的硫化钠标准贮备液,放入已盛有约 150mL “硫标准稀释稳定剂”(3.7)的 200mL 容量瓶内,边加入边振荡,最后用“硫标准稀释稳定剂”稀释至刻度,摇匀。使配制的标准溶液呈均匀的乳状液。所配制的硫化物标准使用液浓度应为 $10.0\text{gS}^{2-}/\text{mL}$,使用前上、下振摇 3~5 次,用完后放回 $1\sim 15^\circ\text{C}$ 冰箱内保存,可稳定 3~4 年不变。

4 仪器及材料

4.1 分光光度计, 1cm 比色皿。

4.2 大气采样器(流量为 $0.2\sim 2.0\text{L}/\text{min}$)

4.3 硫化氢生成反应瓶(容积为 350mL)

4.4 气泡吸收管(容积为 $15\sim 20\text{mL}$)

4.5 硫化氢反应—吸收装置

4.6 气体分离管制作:

a. AB 混合液:称取 1.5g 二乙氨基二硫代甲酸银($\text{C}_5\text{H}_{10}\text{S}_2\text{NAg}$)溶于 100mL 乙酸(36%)中为 A 溶液,另取 10g 乙酸铅溶于 100mL 水中为 B 溶液。将 A、B 溶液以等体积混合均匀备用。

b. 取 10g 脱脂棉浸泡于 AB 混合液中,约 30min 分钟后取出,于阴凉处晾干备用。

c. 取长度为 $50\sim 55\text{mm}$,内径约为 6mm 的玻璃管,将处理后的脱脂棉均匀填满管内,棉柱长约为 40mm,棉重约 $0.09 \pm 0.01\text{g}$ 。

5 采样与样品

水样应在现场固定,一般加入 1mL 1mol/L 乙酸锌(3.9)固定剂于 500mL 塑料瓶(或玻璃瓶)内,用要采集的水样注满瓶,塞紧盖后,将瓶上、下轻微颠倒 2~3 次。运输途中避免阳光直射,样品应在 24 小时内测定,分取水样测定时,应将水样摇匀,尽量减少误差。

6 操作步骤

6.1 干扰及排除

6.1.1 水样中硫化物浓度为 0.32mg/L ,每升水样中干扰物质容许量分别为 4mg 吡啶 (99.0%)、乙醇 (99.7%)、甲醛 (99.7%)、苯 (99.8%)、乙醚 (99.5%)、乙酸乙酯 (99.0%)、丙酮 (99.5%)。20000mg 以下的氯根 (Cl^-)、400mg 硫脲 (H_2NCSNH_2)、 SO_3^{2-} 、 F^- 、 Br^- , 200mg CNS^- 、 $\text{S}_2\text{O}_5^{2-}$ 、 NO_3^- 、 I^- , 120mg $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 、50mg WO_4^{2-} 、20mg MoO_4^{2-} 、 Cr^{3+} 、 Mn^{2+} 、15mg Pb^{2+} 、1.5mg Hg^{2+} 、,

$$1\text{mgCu}^{2+}, 0.1\text{mgMnO}_4^-, \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}。$$

6.1.2 在本标准方法测定条件下,空气中氧不干扰测定。100mgNO₂, 10mgSO₂ 无影响。环境空气中的气态硫化氢与氯气的干扰,用气体分离管(4.6)能排除约 3.5mg 硫化氢,1.5mg 氯气的干扰。

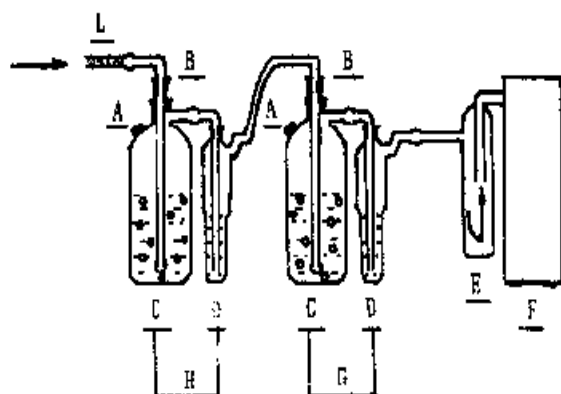
当气体分离管内棉柱变成灰黑色时，则需更换棉柱。

6.2 校准曲线

6.2.1 取 7 只反应瓶(4.3), 从每只反应瓶 A 处加入 5 mL 硫酸(3.2)和 250mL 水, 盖上具塞 A。取 7 只吸收管(4.4), 每只管中加入 5.00mL “硫化氢吸收显色剂”, 以单个反应瓶的出气口与吸收管的进气口相连为一组。

6.2.2 启动大气采样器，检查采样器运转是否正常，起动流量一般控制在 0.3~0.5L/min。

6.2.3 将第一组吸收管的出气口与缓冲瓶及大气采样器(4.2)的进气口串联好, 如下图所示。



硫化氢反应——吸收装置

图中: A—加样品; B—进气、加标、加脱口; C—反应瓶; D—吸收管;

E—缓冲瓶, P—大气压计, C、H—分别第一组、第二组, L—气体分离管

6.2.4 加硫化物标准使用液(3.15)前, 先启动采样器检查是否有漏气现象, 调节抽气量为 0.3~0.5L/min, 从第一组反应瓶 B 处加入定量硫化物标准使用液(3.15), 用 1~2mL 水冲洗一下 B 处内壁, 接着将第二组的吸收管出气口与第一组反应瓶的进气口串联好, 从第二组反应瓶 B 处加入不同量的硫化物标准液(3.15)后, 每次均用 1~2mL 水冲洗 B 处内壁。以同样方式串联第三、第四组(视采样器抽气功率大小, 一次可同时串联 1~6 组)。绘制校准曲线时, 加入硫化物标准使用液的量分别为: 0, 0.50, 1.00, 1.50, 2.00, 3.00, 4.00mL (10.0i g/mL)。

6.2.5 待最后一组硫化物标准使用液加完、冲洗后,将反应瓶进气口 B 处接上气体分离管(4.6),调节采样器抽气流量至 0.5L/min,并开始计时。待反应、吸收、显色 15 分钟后,降低采样器抽气流量至 0.2L/min 左右,先取下气体分离管,再从后往前逐组取下吸收管与反应瓶,最后取下第一组。

6.2.6 测量：以“硫化物吸收显色剂”作参比，用 1cm 比色皿，于 400nm 处测量吸收显色液的吸光度。以吸光度为纵坐标，硫化物标准量为横坐标绘制校准曲线，或以最小二乘法原理求出直线回归方程 $Y=bX+a$ ，再进行计算。

6.3 样品分析

6.3.1 当水样中硫化物含量分别为 0.1mg/L 以下, 0.10~1.0mg/L、1.0~10.0mg/L、10.0~25.0mg/L 时, 相应分取水样量为 250mL、250~25.0mL、25.0~3.0mL、3.0~1.0mL 均匀水样。从反应瓶 (4.3)A 处加入瓶内。不足 250 mL 水样时, 用去离子水补充至 250 mL, 盖上具塞 A。

6.3.2 当硫化物含量范围在 25~50mg/L、50~75mg/L、75~100mg/L 时，用弱碱性水(3.10)分别稀释 10 倍、25 倍、50 倍。测定时分别吸取稀释后的水样 5.0mL、5.0mL、10.0mL 加入反应瓶(4.3)中，用去离子水补充至 250mL，盖上具塞 A。

6.3.3 于吸收管(4.4)中加入 5.00mL “硫化氢吸收显色剂”，以反应瓶的出气口与吸收管的进气口相连为一组。将第一组吸收管的出气口与缓冲瓶及大气采样器(4.2)的进气口连接好。

6.3.4 加酸前，先启动采样器检查是否有漏气现象，调节抽气流量 0.3~0.5L/min，从第一组反应瓶 B 处加入 5mL 硫酸(3.2)，用 1~2mL 水冲洗反应瓶 B 处内壁。接着将第二组吸收管的出气口与第一组反应瓶的进气口串联好，从第二组反应瓶 B 处加入 5mL 硫酸(3.2)，用 1~2 mL 水冲反应瓶 B 处内壁。以同样方式进行第三、第四个水样测定。

6.3.5 待最后一组加入硫酸(3.2)、冲洗后，将反应瓶进气口 B 处接上气体分离管，调节采样器的抽气流量为 0.5L/min，并开始计时。待反应、吸收、显色 15 分钟后，降低抽气量至 0.2L/min 左右，先取下气体分离管，再从后往前逐组取下吸收管与反应瓶，最后取下第一组。

6.3.6 吸收显色后的显色液的测定条件同 6.2.6，将测出的吸光度从校准曲线上查出相应的硫化物量或以直线回归方程计算出相应的硫化物量。

6.3.7 空白试验，本方法的空白试验与校准曲线绘制(6.2)同，空白值即为校准曲线中硫化物标准量为“0”时的测定值。

6.3.8 测定完后，吸收管、比色皿需用硝酸(3.4)浸泡 5~10 分钟，再用去离子水冲洗 3~4 次，晾干备用。

7 结果计算

$$c = m/V$$

式中： c —水样中硫化物浓度 (mg/L)；

m —由校准曲线查出或回归方程算出水样中含硫化物量 (g)；

V —水样体积 (mL)。

8 精密度与准确度

8.1 精密度

五个实验室对硫化物含量为 0.29~54.59mg/L 的 5 种不同类型水样的统一样品进行测定。重复性相对标准偏差为 0.1%~4.4%，再现性相对标准偏差为 6.8%~17.0%。

8.2 准确度

五个实验室分别对硫化物含量范围为 0.29~54.59mg/L 的统一样品(生活污水、造纸废水、石油化工废水、炼焦废水和印染废水)进行加标回收试验。硫化物加标回收率一般在 90.0%~108%。

五个实验室的加标回收率的相对误差为 0.63%~6.6%。

9 参考文献

GB/T 17133-1997。