

ICS

CCS

T/CHES

中国水利学会标准

T/CHES XXXX—XXXX

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

发布日期：XXXX 年 XX 月 XX 日

中国水利学会发布

全国团体标准信息平台

全国团体标准信息平台

中国水利学会（CHES）是由水利科学技术工作者和团体自愿组成，依法登记成立的全国性、学术性、非营利性社会团体，她是由我国近代水利科学先驱李仪祉先生为代表的一批学者，以“联络水利工程同志、研究水利技术、促进水利建设”为宗旨，于1931年倡议成立的，是我国历史上第一个水利学术团体。

经过84年的风雨历程，中国水利学会已发展成为拥有8万余会员、47个分支机构、135个单位会员，以及36个省级和计划单列市水利学会的大型科技社团，是发展我国水利科技事业的一支重要社会力量。

多年来，在中国科协、水利部的领导下，在有关方面的大力支持下，积极发挥自身优势，围绕水利中心工作，大力开展学术交流、科学普及、期刊编辑、科技奖励、成果评价、标准化、人才举荐、职称考试、专业认证、展览展示、会员服务等工作，学会工作不断取得新成效。制定中国水利学会标准（以下简称：学会标准），满足行业发展需要，推动涉水行业标准化工作，也是中国水利学会的工作内容之一。有意向的社团组织、企事业单位和个人，均可提出制修订学会标准的建议并参与有关工作。

学会标准按《中国水利学会标准管理办法》（试行）进行制定和管理。

学会标准草案经向社会公开征求意见，并得到参加审定会议的75%以上的专家、成员的投票赞同，方可作为学会标准予以发布。

在本标准实施过程中，如发现需要修改或补充之处，请将意见和有关资料寄给中国水利学会，以便修订时参考。

该标准为中国水利学会组织编制，其版权为中国水利学会所有。除了用于国家法律或事先得到中国水利学会的许可外，不许以任何形式再复制该标准。

中国水利学会地址：北京市西城区白广路二条16号中国水务大厦三层

邮政编码：100053 电话：010-63204533 传 真：010-63203239

网 址：<http://www.ches.org.cn/> 电子信箱：[jgli@mwr.gov.cn](mailto:jgli@mwr.gov.cn)

全国团体标准信息平台

全国团体标准信息平台

# 中国水利学会标准公告

20 年 第 号 (总第 号)

全国团体标准信息平台

经理事会批准，决定发布《水质 硫化物的测定 气相分子吸收光谱法》  
(T/CHES XXXX—XXXX) 标准，现予以公布。

中国水利学会

年 月 日

全国团体标准信息平台

全国团体标准信息平台

全国团体标准信息平台

## 目 次

1	范围 .....	1
2	规范性引用文件 .....	1
3	术语和定义 .....	1
3.1	气相分子吸收光谱法 .....	1
4	方法原理 .....	1
4.1	气相分子吸收光谱仪工作原理 .....	1
4.2	化学反应原理 .....	1
5	干扰和消除 .....	2
6	试剂和材料 .....	2
7	仪器设备 .....	3
8	样品 .....	3
8.1	样品的采集 .....	3
8.2	样品的保存 .....	4
9	试验步骤 .....	4
9.1	仪器参考条件 .....	4
9.2	校准 .....	4
9.3	校准曲线的绘制 .....	4
9.3.1	单样品法校准曲线的绘制 .....	4
9.3.2	多样品法校准曲线的绘制 .....	4
9.4	样品的测定 .....	5
9.5	空白试验 .....	5
10	试验数据处理 .....	5
11	精密度和准确度 .....	5
11.1	精密度 .....	5
11.2	准确度 .....	6
12	质量保证和质量控制 .....	6
13	注意事项 .....	6

全国团体标准信息平台

全国团体标准信息平台

## 前 言

本标准依据 GB/T 1.1-2009《标准化工作导则 第1部分：标准的结构和编写》和 GB/T 20001.4-2015《标准编写规则 第4部分：试验方法标准》的规则起草。

本标准首次发布。

本标准主要起草单位：上海安杰环保科技股份有限公司。

本标准主要起草人：臧平安、郝俊、孙璐、刘丰奎、曾祥丽、丁文彬、牛军、谢东花、刘忠强、宋凤义。

本标准验证单位：北京师范大学地表过程与资源生态国家重点实验室、北京市城市排水监测总站有限公司、国家环境测试分析中心、中国农业科学院农业环境与可持续发展研究所、中国水利水电科学研究院水环境研究所、黄河流域水环境监测中心。

全国团体标准信息平台

全国团体标准信息平台

# 水质 硫化物的测定 气相分子吸收光谱法

警告：试验中所用试剂、标准品、尾气均为有毒有害化合物，操作时应按规定要求使用适当的防护设备（如通风橱、防护服、耐溶剂手套等），减少实验人员对这些化合物的暴露。

## 1 范围

本标准规定了利用气相分子吸收光谱法测定水中的硫化物。

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。

本方法的最低检出限为 0.005 mg/L（以 S 计），测定下限为 0.020 mg/L，使用自动稀释功能时，测定上限为 250 mg/L。

## 2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB 3838 地表水环境质量标准

SL 219 水环境监测规范

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

HJ/T 200 水质 硫化物的测定 气相分子吸收光谱法

## 3 术语和定义

### 3.1 气相分子吸收光谱法 gas-phase molecular absorption spectrometry

在规定的分析条件下，将待测成分转变成气体分子载入测量系统，测定其对特征光谱吸收的方法。

## 4 方法原理

### 4.1 气相分子吸收光谱仪工作原理

在规定的分析条件下，将一定体积的试样和试剂在化学反应器中混合、反应，用载气将生成的硫化氢（H<sub>2</sub>S）气体载入吸光管进行吸光度检测。

### 4.2 化学反应原理

硫化物被强酸（3 mol/L 的盐酸）酸化生成H<sub>2</sub>S气体，用载气将该气体载入气相分子吸收光谱仪的吸光管中，测得的吸光度与硫化物的浓度遵守朗伯比耳定律。

## 5 干扰和消除

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 $\text{SO}_4^{2-}$ ，可消除干扰；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。

## 6 试剂和材料

- 6.1 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（6.2）。
- 6.2 去离子除氧水：将蒸馏水通过离子交换柱制得去离子水，通入氮气至饱和（以200~300 mL/min的速度通氮气约20 min），以除去水中溶解氧。制得的去离子除氧水应立即密闭，并存放于玻璃瓶内。
- 6.3 盐酸溶液： $c(\text{HCl}) = 3 \text{ mol/L}$ 。
- 6.4 硫酸： $\rho(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1.84 \text{ g/mL}$ 。
- 6.5 硫酸溶液：1+5硫酸。量取1体积的硫酸（6.4）和5体积的水（6.2）配制，搅拌均匀。
- 6.6 氢氧化钠溶液： $\rho(\text{NaOH}) = 40 \text{ g/L}$ 。称取4.0 g氢氧化钠，溶解于水，冷却至室温后，稀释至100 mL摇匀，于聚乙烯瓶中密闭保存。
- 6.7 载流液：盐酸溶液（6.3）。
- 6.8 乙酸铅溶液： $\rho(\text{PbAc}_2) = 200 \text{ g/L}$ 。称取20.0 g的乙酸铅（ $\text{PbAc}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ），溶解于100 mL水中，摇匀。
- 6.9 乙酸铅棉花：将脱脂棉浸泡在乙酸铅溶液（6.8）中10 min，取出晾干，置于棕色瓶中备用。
- 6.10 乙酸锌·乙酸钠溶液：称取50.0 g的乙酸锌（ $\text{ZnAc}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ）和12.5 g的乙酸钠（ $\text{NaAc} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ），溶解于1000 mL水中，摇匀。
- 6.11 淀粉溶液（10 g/L）：称取1.0 g可溶性淀粉，用少量水调成糊状，慢慢倒入100 mL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。
- 6.12 碘标准溶液： $c(\frac{1}{2}\text{I}_2) = 0.10 \text{ mol/L}$ 。准确称取6.34 g碘（ $\text{I}_2$ ）于烧杯中，加入20 g碘化钾（KI）和10 mL水，搅拌至完全溶解，用水定容至500 mL，摇匀并贮存于棕色瓶中。
- 6.13 重铬酸钾标准溶液： $c(\frac{1}{6}\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0.10 \text{ mol/L}$ 。准确称取4.90 g重铬酸钾（ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ，优级纯，经110 °C干燥2 h）溶于水，移入1000 mL容量瓶，用水稀释至标线，摇匀。
- 6.14 硫代硫酸钠标准溶液： $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0.10 \text{ mol/L}$ 。称取24.8 g硫代硫酸钠（ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ）溶于水，加1 g无水碳酸钠（ $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ），移入1000 mL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，应过滤。

标定方法：在250 mL碘量瓶中，加1 g碘化钾（KI）和50 mL水，加15.00 mL重铬酸钾标准溶液（6.13），振摇至完全溶解后，加5 mL的硫酸溶液（6.5），立即密塞摇匀。于暗处放置5 min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1 mL淀粉溶液（6.11），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，同时做空白滴定。

硫代硫酸钠标准溶液的准确浓度 $c_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$  (mol/L)按式（1）计算：

$$c_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = \frac{0.10 \times 15.00}{V_1 - V_2} \dots\dots\dots (1)$$

式中：

$V_1$ ——滴定重铬酸甲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。

6.15 硫化钠标准溶液：取一定量结晶状硫化钠（ $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ）于布氏漏斗或小烧杯中，用水淋洗除去表面杂质，用干滤纸吸去水分后，称取 0.75g 溶于少量水，移入 100 mL 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前，均应标定硫化钠标准溶液的浓度。

标定方法：在 250 mL 碘量瓶中，加 10 mL 乙酸锌·乙酸钠溶液（6.10）、10.00 mL 待标定的硫化钠标准溶液和 20.00 mL 碘标准溶液（6.12），用水稀释至约 60 mL，加 5 mL 硫酸溶液（6.5），立即密塞摇匀。于暗处放置 5 min 后，用硫代硫酸钠标准溶液（6.14）滴定至溶液呈淡黄色时，加 1 mL 淀粉溶液（6.11），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（6.14）的用量，同时以 10 mL 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：

$$\text{硫化物 (mg/mL)} = \frac{(V_0 - V_1) \times c_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \times 16.03}{10.00} \dots\dots\dots (2)$$

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。

$c_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$  ——硫代硫酸钠标准溶液的浓度，mol/L

6.16 硫化钠标准使用液：以新配制的氢氧化钠溶液（5.6）调节去离子除氧水  $\text{pH}=10\sim 12$  后，取约 400 mL 水于 500 mL 棕色容量瓶内，加 1~2 mL 乙酸锌·乙酸钠溶液（6.10），混匀，吸取 2~3 mL 刚标定过的硫化钠标准溶液（6.15），移入上述棕色瓶，注意边振荡边成滴状加入，然后加已调  $\text{pH}=10\sim 12$  的水稀释至标线，充分摇匀，使之成均匀含硫离子（ $\text{S}^{2-}$ ）浓度为 5.00 mg/L 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。也可直接购买市售有证标准溶液稀释，并按 8.1.2 方法进行固定。

## 7 仪器设备

7.1 带自动进样器和自动样品稀释功能的气相分子吸收光谱仪。

7.2 分析天平：感量为 0.1 mg。

## 8 样品

### 8.1 样品的采集

8.1.1 水样的采集执行 GB 3838、SL 219、HJ/T 91 以及 HJ/T 164 的相关规定。

8.1.2 根据不同的水体，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·乙酸钠溶液（6.10），注入水样后，用氢氧化钠溶液调至弱碱性。硫化物含量高时，酌情多加一些固定液，直至硫化物形成絮状沉淀。

## 8.2 样品的保存

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。

## 9 试验步骤

### 9.1 仪器参考条件

9.1.1 光源：氘灯光源；

9.1.2 工作条件：工作波长 200.0 nm；

9.1.3 测定方式：峰高或峰面积；

9.1.4 载气：空气或氮气；

9.1.5 载气流量：0.1~0.5 L/min；

9.1.6 灯电流：200~300 mA。

### 9.2 校准

按照仪器操作规程正确连接带自动进样器和自动样品稀释功能的气相分子吸收光谱仪（7.1）的管路和线路，将仪器的尾气输出接口连接填充乙酸铅棉花（6.9）的导管，或将尾气导入氢氧化钠溶液，以对尾气中含有的剧毒 $H_2S$ 气体进行吸收处理；设置样品检测参数；清洗管路 2~3 次，待（约 15 min）吸光度基线稳定（1min 内基线漂移 $\leq \pm 0.0005Abs$ ）后，进行 9.3~9.5。

### 9.3 校准曲线的绘制

#### 9.3.1 单样品法校准曲线的绘制

使用硫化钠标准溶液（6.15）按硫化钠标准使用液（6.16）配制方法准确配制“标准样品曲线设置”中所对应的单标准浓度，如 5.00 mg/L，放置于自动进样器的进样盘上；将试验用水接入气相分子吸收光谱仪（7.1）的稀释液接口，将载流液（6.7）接入气相分子吸收光谱仪的载流液接口。

按 0.00 mg/L、0.25 mg/L、0.50 mg/L、1.00 mg/L、2.50 mg/L 以及 5.00 mg/L 的顺序设置系列标准使用液。设置好标样测试参数后，启动测试。由仪器从自动进样器吸取硫化钠标准使用液样品和试验用水，自动稀释为设置的各标准浓度溶液，然后送入气相分子吸收光谱仪测定吸光度，以吸光度为纵坐标，相对应的硫化物浓度为横坐标，绘制出校准曲线。

#### 9.3.2 多样品法校准曲线的绘制

使用硫化钠标准溶液（6.15）按硫化钠标准使用液（6.16）配制方法准确配制“标准样品曲线设置”中所对应的标准点浓度，吸取该系列硫化钠标准使用液各 15 mL，按顺序放置于自动进样器的进样盘上；将试验用水接入气相分子吸收光谱仪（7.1）的稀释液接口，将载流液（6.7）接入气相分子吸收光谱仪的载流液接口。

按 9.3.1 设置好标样测试参数，启动测试，由仪器从自动进样器吸取各浓度硫化物标样，送入气相分子吸收光谱仪测定各标样的吸光度，以吸光度为纵坐标，相对应的硫化物浓度为横坐标，绘制出校准曲线。

#### 9.4 样品的测定

将待测样品放置在自动进样器样品盘上，按照与绘制校准曲线（9.3）相同的条件，进行试样（8）的测定。若试样硫化物浓度超出校准曲线检测范围 40 倍，应取适量试样稀释后上机测定。

#### 9.5 空白试验

用同批次试验用水代替试样，按照 9.4 步骤进行空白试验。

### 10 试验数据处理

样品中硫化物的含量以硫化物的质量分数 $\rho$ 计，单位为毫克每升（mg/L），按照公式（1）进行计算。

$$\rho = \frac{y - b}{k} \times f \quad (1)$$

式中：

$y$ ——测定信号值（峰高或峰面积）；

$b$ ——校准曲线方程的截距；

$k$ ——校准曲线方程的斜率；

$f$ ——稀释倍数。

当计算结果小于 1.00 mg/L 时，保留两位小数；大于等于 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

11.1.1 硫化物含量为 3.0585 mg/L 的地表水样品，实验室内相对标准偏差为 0.11%~1.16%，实验室间相对标准偏差为 0.93%。

11.1.2 硫化物含量为 99.9382 mg/L 的地下水样品，实验室内相对标准偏差为 0.91%~1.78%，实验室间相对标准偏差为 1.59%。

11.1.3 硫化物含量为 2.0288 mg/L 的废水样品，实验室内相对标准偏差为 0.51%~2.01%，实验室间相对标准偏差为 1.88%。

注：11.1.1~11.1.3 均为本标准“前言”中前六家验证单位实验室 7 次重复测定的结果。

## 11.2 准确度

11.2.1 硫化物含量  $3.09 \pm 0.20$  mg/L 的有证标准样品，相对误差为  $-1.8\% \sim 0.1\%$ 。

11.2.2 硫化物含量  $100 \pm 5$  mg/L 的有证标准样品，相对误差为  $-2.1\% \sim 1.9\%$ 。

11.2.3 硫化物含量  $2.04 \pm 0.16$  mg/L 的有证标准样品，相对误差为  $-2.2\% \sim 1.0\%$ 。

11.2.4 地表水样品加标回收率测试，加标回收率为  $96.56\% \sim 100.73\%$ ，加标回收率最终值为  $99.14\% \pm 3.28\%$ ；地下水样品加标回收率测试，加标回收率为  $95.49\% \sim 103.20\%$ ，加标回收率最终值为  $98.39\% \pm 6.92\%$ ；废水样品加标回收率测试，加标回收率为  $98.68\% \sim 102.67\%$ ，加标回收率最终值为  $98.68\% \pm 2.22\%$ 。

注：11.2.1~11.2.4 均为本标准“前言”中六家验证单位实验室的测量结果。

## 12 质量保证和质量控制

12.1 校准曲线相关系数  $\gamma$  应  $\geq 0.999$ 。否则，需重新绘制校准曲线。

12.2 每批样品应至少做一个空白试验，空白试验的吸光度应小于  $0.0030$  Abs。超过该值时应检查实验用水、试剂纯度以及器皿的污染状况。

12.3 每批样品应至少测定 10% 的平行样，样品数量少于 10 个时，应至少测定一个平行样。当样品硫化物含量  $\leq 1.00$  mg/L 时，测定结果相对偏差应  $\leq 10\%$ ；当样品硫化物含量  $> 1.00$  mg/L 时，测定结果相对偏差应  $\leq 5\%$ 。测定结果以平行样的平均值报出。

12.4 每批样品应测定一个校准曲线中间点浓度的标准溶液，其测定结果与校准曲线该点浓度的相对误差应  $\leq 10\%$ 。否则，需重新绘制校准曲线。

12.5 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  $90\% \sim 110\%$  之间。

## 13 注意事项

13.1 气相分子吸收光谱仪的吸光管应清洁、干燥。

13.2 实验室环境应清洁，避免 VOC（挥发性有机化合物）对测试的干扰。

13.3 硫化物标准使用液的配制和标定参照 HJ/T 200。标定好的标准母液不能保存起来再行标定使用，应当丢弃。

13.4 长时间测定，吸光管及反应气输送管等残留少量的硫化物，使空白增高，吸光度不稳定，应使用载流液（6.7）清洗气相分子吸收光谱仪的吸光管和自动进样器输送管等，并用水洗净，干燥备用。

13.5 测定硫化物的气相分子吸收光谱仪吸光管、反应气输送管，在测定其他项目前应按 13.4 要求彻底清洗。

13.6 测试样品现场需要现场固定成絮状物,测定时可根据样品的絮状物沉淀情况酌情开启均质搅拌功能。

---

全国团体标准信息平台

全国团体标准信息平台