T/NMRJ

内蒙古认证和检验检测协会团体标准

T/NMRJ 031—2025

水质 硫化物的测定 连续流动注射分析-分光光度法

Water quality - Determination of sulfide - Continuous flow injection
analysis-spectrophotometry

(征求意见稿)

在提交反馈意见时，请将您知道的相关专利连同支持性文件一并附上。

2025 - XX - XX 发布

2025 - XX - XX 实施

内蒙古认证和检验检测协会 发布

目 次

前 言	II
1 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 干扰和消除	1
6 试剂和材料	2
7 仪器设备	4
8 样品	4
9 分析步骤	4
10 结果计算与表示	5
11 精密度和准确度	5
12 质量保证和质量控制	6
13 废物处理	7

前 言

本文件按照GB/T 1.1—2020《标准化工作导则第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由内蒙古自治区环境监测总站赤峰分站提出。

本文件由内蒙古自治区检验检测标准化技术委员会（SAM/TC 61）归口。

本文件起草单位：内蒙古自治区环境监测总站赤峰分站、内蒙古自治区环境监测总站鄂尔多斯分站、赤峰水文水资源分中心、鄂尔多斯市生态环境监测监控中心乌审旗站、鄂尔多斯市生态环境监测监控中心准格尔旗站、宜春市袁州生态环境监测站、鄂尔多斯市生态环境局综合保障中心、北京宝德仪器有限公司。

本文件主要起草人：郭伟楠、孟祥鹏、耿桐、刘瑞国、塔拉、仪明媛、祝颖、王薇薇、阿拉木斯、李晓艳、张蒙、刘昕蕊、郝培峰、马燕、王宇佳、王海杰、刘其楠、刘朝晖、曹效军、钱凤珍、焦玲。

水质 硫化物的测定 连续流动注射分析-分光光度法

警告：实验中所用部分试剂为有害物质，操作时应按规定要求使用防护设备，如通风橱、防护服、抗溶剂手套等，减少实验人员与这些化合物的接触。

1 范围

本文件规定了采用连续流动注射-分光光度法测定水中硫化物的方法。

本文件适用于地表水、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 50 mm 时，本标准的方法检出限为 0.010 mg/L，测定范围为 0.040 mg/L~2.00 mg/L。对于浓度高于方法测定上限的样品，可经适当稀释后进行测定。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；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/T 6379.2 测量方法与结果的准确度（正确度与精密度） 第 2 部分：确定标准测量方法重复性与再现性的基本方法

GB/T 6379.4 测量方法与结果的准确度（正确度与精密度） 第 4 部分：确定标准测量方法正确度的基本方法

GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定

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文件。

硫化物 **volatile phenolic compounds**

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。

4 方法原理

样品中的硫化物经酸化、加热氮吹或蒸馏后，产生的硫化氢用氢氧化钠溶液吸收，生成的硫离子在硫酸铁铵酸性溶液中与 N,N-二甲基对苯二胺反应，生成亚甲基蓝，于 660 nm 波长处测定其吸光度，硫化物含量与吸光度值成正比。

5 干扰和消除

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 0.50 mg/L 时，

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

6 试剂和材料

- 6.1 盐酸: $\rho(\text{HCl}) = 1.19 \text{ g/ml}$, 优级纯。
- 6.2 硫酸: $\rho(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1.84 \text{ g/ml}$, 优级纯。
- 6.3 氢氧化钠 (NaOH): 优级纯。
- 6.4 三氯化铁 [$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$]。
- 6.5 对氨基二甲基苯胺 [$(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{NH}_2 \cdot 2\text{HCl}$]。
- 6.6 硫代硫酸钠 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)。
- 6.7 硫化钠 ($\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)。
- 6.8 碳酸钠 (Na_2CO_3)。
- 6.9 碘化钾 (KI)。
- 6.10 乙酸锌 ($\text{ZnAc}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)。
- 6.11 乙酸钠 ($\text{NaAc} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)。
- 6.12 碘 (I_2)。
- 6.13 淀粉 ($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$)_n。
- 6.14 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 2 h 后, 待用。

- 6.15 抗坏血酸 ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$)。
- 6.16 硫酸溶液: 1+5。

硫酸 (6.2) 与水的体积比为 1:5。

6.17 盐酸溶液

在 500 ml 左右的水中, 缓慢加入 125 ml 盐酸 (6.1), 用水稀释至 2500 ml, 混匀。

6.18 盐酸溶液

在 500 ml 左右的水中, 缓慢加入 100 ml 盐酸 (6.1), 用水稀释至 1000 ml, 混匀。

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

称取 60.0 g 氢氧化钠 (6.3) 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。

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

称取 4.0 g 氢氧化钠 (6.3) 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。

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

称取 1.0 g 氢氧化钠 (6.3) 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。

6.22 三氯化铁溶液

称取 6.65 g 三氯化铁 (6.4) 溶于适量盐酸溶液 (6.17), 溶解后移至 500 ml 容量瓶中, 用盐酸溶液

(6.17) 定容至标线，混匀。

6.23 对氨基二甲基苯胺溶液

称取 0.50 g 对氨基二甲基苯胺 (6.5) 溶于适量盐酸溶液 (6.17)，溶解后移至 500 ml 容量瓶中，用盐酸溶液 (6.17) 定容至标线，混匀。如果该溶液颜色变暗，应重新配制

6.24 重铬酸钾标准溶液： $c(\frac{1}{6} K_2Cr_2O_7) = 0.1000 \text{ mol/L}$ 。

称取 2.4515 g 重铬酸钾 (6.14) 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。

6.25 碘溶液： $c(\frac{1}{2} I_2) = 0.100 \text{ mol/L}$ 。

称取 6.35 g 碘 (6.12) 于 250 ml 烧杯中，加入 20 g 碘化钾 (6.9) 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。

6.26 硫代硫酸钠标准溶液： $c(\frac{1}{2} Na_2S_2O_3) \approx 0.1 \text{ mol/L}$ 。

称取 12.25 g 硫代硫酸钠 (6.6) 溶于煮沸放冷的水中，加入 0.1 g 碳酸钠 (6.8)，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 (6.24) 标定。

标定方法：于 250 ml 碘量瓶中加入 1 g 碘化钾 (6.9)、50 ml 水、15.00 ml 重铬酸钾标准溶液 (6.24)，振摇至完全溶解后加 5 ml 硫酸溶液 (6.16)，立即密塞混匀。在暗处放置 5 min 后，用硫代硫酸钠溶液 (6.26) 滴定至淡黄色，加入 1 ml 淀粉溶液 (6.30)，继续滴定至蓝色刚好消失为终点，记录硫代硫酸钠溶液 (6.26) 用量。同时做空白滴定试验。

硫代硫酸钠标准溶液 (6.26) 的浓度按式 (1) 计算。

$$c = \frac{0.100 \times 15.00}{V_1 - V_2} \quad (1)$$

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 苯酚标准贮备液： $\rho \approx 500 \text{ mg/L}$ 。

6.27 乙酸锌-乙酸钠溶液

称取 25 g 乙酸锌 (6.10) 和 6.26 g 乙酸钠 (6.11) 溶于 500 ml 水中，混匀。

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

称取 0.375 g 硫化钠 (6.7) 溶于适量氢氧化钠溶液 (6.20) 中，移至 500 ml 棕色容量瓶中，用氢氧化钠溶液 (6.20) 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 (6.27)、10.00 ml 待标定的硫化钠标准贮备液 (6.26) 及 20.00 ml 碘溶液 (6.25)，加入 20 ml 水，再加入 5 ml 硫酸溶液 (6.16)，立即密塞摇匀。在暗处放置 5 min 后，用硫代硫酸钠标准溶液 (6.26) 滴定至呈淡黄色，加入 1 ml 淀粉溶液 (6.30)，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 (6.26) 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。

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

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—— $1/2 S_2^{2-}$ 的摩尔质量，g/mol。

6.29 硫化钠标准使用液： $\rho(S_2^{2-}) = 10.00 \text{ mg/L}$ 。

用氢氧化钠溶液（6.20）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（6.27），混匀。量取一定量刚标定过的硫化钠标准贮备液（6.28）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。

6.30 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。

7 仪器设备

7.1 一般实验室常用仪器和设备，分析时应使用符合国家 A 级标准玻璃量器。有另行规定的除外。

7.2 连续流动分析仪：自动进样器，整流单元，化学反应模块，检测单元，数据处理单元。监测单元配 10 mm~50 mm 比色池，配备 505 nm 滤光片。

7.3 pH 计：精度为 0.01。

7.4 天平：精度为 0.0001 g。

7.5 超声波清洗仪：超声频率 40 kHz，超声功率 500 W。

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（6.19）和 4 g 抗坏血酸（6.15），使样品的 pH $\geq$ 11。样品应尽快分析，常温避光保存不超过 24 h。

9 分析步骤

9.1 仪器的调试与校准

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，以实验用水代替所有试剂，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（6.29），用氢氧化钠溶液（6.21）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S²⁻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

量取适量标准系列溶液（9.2.1）分别置于样品杯中，由进样器依次从低浓度到高浓度取样分析，得到不同浓度硫化物的信号值（峰高）。以信号值（峰高）为纵坐标，对应的硫化物质量浓度（以S²⁻计，mg/L）为横坐标，绘制校准曲线。

9.3 试样的测定

按照与绘制校准曲线相同测定条件，量取适量待测样品进行测定，记录信号值（峰高）。如果浓度高于标准曲线最高点，要对样品进行稀释。

9.4 空白实验。

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（峰高）。

10 结果计算与表示

10.1 结果计算

样品中硫化物的浓度（以 S²⁻计，mg/L），按照公式（1）进行计算：

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

式中：

ρ ——样品中硫化物的质量浓度，mg/L；

y ——测定信号值（峰高）；

a ——校准曲线方法的截距；

b ——校准曲线方法的斜率；

f ——试样稀释倍数。

10.2 结果表示

当测定结果小于 1.00 mg/L 时，保留小数点后三位，测定结果大于等于 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

3家实验室对硫化物质量浓度为0.10 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分别为0.97%~1.13%、0.59%~1.20%、0.43%~0.70%；实验室间相对标准偏差为0.66%、3.18%、2.75%；重复性限为0.003 mg/L、0.024 mg/L、0.032 mg/L；再现性限为：0.331 mg/L、3.275 mg/L、5.843 mg/L。

11.2 准确度

4家实验室对硫化物质量浓度为 1.12 ± 0.16 mg/L、 1.42 ± 0.17 mg/L、 2.90 ± 0.22 mg/L的有证标准物质进行了测定，相对误差分别为0.01%~2.20%、0.19%~4.18%、-0.21%~6.49%，相对误差最终值分别为： $0.93 \pm 2.09\%$ 、 $2.19 \pm 3.67\%$ 、 $3.95 \pm 5.32\%$ 。

4家实验室对地下水、地表水、生活污水、生产废水进行了加标分析测定，加标回收率分别为96.5%~104.6%、95.5%~117.4%、97.0%~105.9%、99.6%~107.9%。

12 质量保证和质量控制

12.1 空白检查

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 $\gamma \geq 0.999$ 。

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。