

前 言

为配合《污水综合排放标准》(GB 8978—1996)的实施,制定本标准。

本标准规定了测定水和废水中硫化物的碘量法。

本标准为首次制定。

本标准由国家环境保护总局科技标准司提出。

本标准由中国环境监测总站负责起草。

本标准由国家环境保护总局负责解释。

水质 硫化物的测定
碘量法

Water quality—Determination of sulfides—Iodometric method

1 主题内容和适用范围

1.1 主题内容

本标准规定了测定水和废水中硫化物的碘量法。本标准规定的硫化物是指水和废水中溶解性的无机硫化物和酸溶性金属硫化物的总称。

1.2 适用范围

1.2.1 本标准适用于测定水和废水中的硫化物。

1.2.2 试样体积 200mL,用 0.01mol/L 硫代硫酸钠溶液滴定时,本方法适用于含硫化物在 0.40mg/L 以上的水和废水测定。

1.2.3 共存物的干扰与消除:试样中含有硫代硫酸盐、亚硫酸盐等能与碘反应的还原性物质产生正干扰,悬浮物、色度、浊度及部分重金属离子也干扰测定,硫化物含量为 2.00mg/L 时,样品中干扰物的最高允许含量分别为 $S_2O_3^{2-}$ 30mg/L、 NO_2^- 2mg/L、 SCN^- 80mg/L、 Cu^{2+} 2mg/L、 Pb^{2+} 5mg/L 和 Hg^{2+} 1mg/L;经酸化-吹气-吸收预处理后,悬浮物、色度、浊度不干扰测定,但 SO_3^{2-} 分离不完全,会产生干扰。采用硫化锌沉淀过滤分离 SO_3^{2-} ,可有效消除 30mg/L SO_3^{2-} 的干扰。

2 原理

在酸性条件下,硫化物与过量的碘作用,剩余的碘用硫代硫酸钠滴定。由硫代硫酸钠溶液所消耗的量,间接求出硫化物的含量。

3 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,去离子水或同等纯度的水。

3.1 盐酸(HCl): $\rho=1.19g/mL$ 。

3.2 磷酸(H_3PO_4): $\rho=1.69g/mL$ 。

3.3 乙酸(CH_3COOH): $\rho=1.05g/mL$ 。

3.4 载气:高纯氮,纯度不低于 99.99%。

3.5 盐酸溶液:1+1,用盐酸(3.1)配制。

3.6 磷酸溶液:1+1,用磷酸(3.2)配制。

3.7 乙酸溶液:1+1,用乙酸(3.3)配制。

3.8 氢氧化钠溶液: $c(NaOH)=1 mol/L$ 。将 40g 氢氧化钠(NaOH)溶于 500mL 水中,冷至室温,稀释至 1 000mL。

3.9 乙酸锌溶液: $c[Zn(CH_3COO)_2]=1 mol/L$ 。称取 220g 乙酸锌 $[Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O]$,溶于水并稀释至 1 000mL。

3.10 重铬酸钾标准溶液: $c(1/6K_2Cr_2O_7)=0.1000mol/L$ 。称取 105℃烘干 2h 的基准或优级纯重铬酸

钾 4.903 0g 溶于水中, 稀释至 1 000mL。

3.11 淀粉指示液: 1%。称取 1g 可溶性淀粉用少量水调成糊状, 再用刚煮沸水冲稀至 100mL。

3.12 碘化钾。

3.13 硫代硫酸钠标准溶液: $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0.1\text{mol/L}$ 。

3.13.1 配制: 称取 24.5g 五水合硫代硫酸钠 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 和 0.2g 无水碳酸钠 (Na_2CO_3) 溶于水中, 转移到 1 000mL 棕色容量瓶中, 稀释至标线, 摇匀。

3.13.2 标定: 于 250mL 碘量瓶内, 加入 1g 碘化钾 (3.12) 及 50mL 水, 加入重铬酸钾标准溶液 (3.10) 15.00mL, 加入盐酸溶液 (3.5) 5mL, 密塞混匀, 置暗处静置 5min, 用待标定的硫代硫酸钠溶液 (3.13) 滴定至溶液呈淡黄色时, 加入 1mL 淀粉指示液 (3.11), 继续滴定至蓝色刚好消失, 记录标准溶液用量, 同时作空白滴定。

硫代硫酸钠浓度 $c(\text{mol/L})$ 由式 (1) 求出:

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

式中: V_1 ——滴定重铬酸钾标准溶液时硫代硫酸钠标准溶液用量, mL;

V_2 ——滴定空白溶液时硫代硫酸钠标准溶液用量, mL;

0.1000——重铬酸钾标准溶液 (3.10) 的浓度, mol/L。

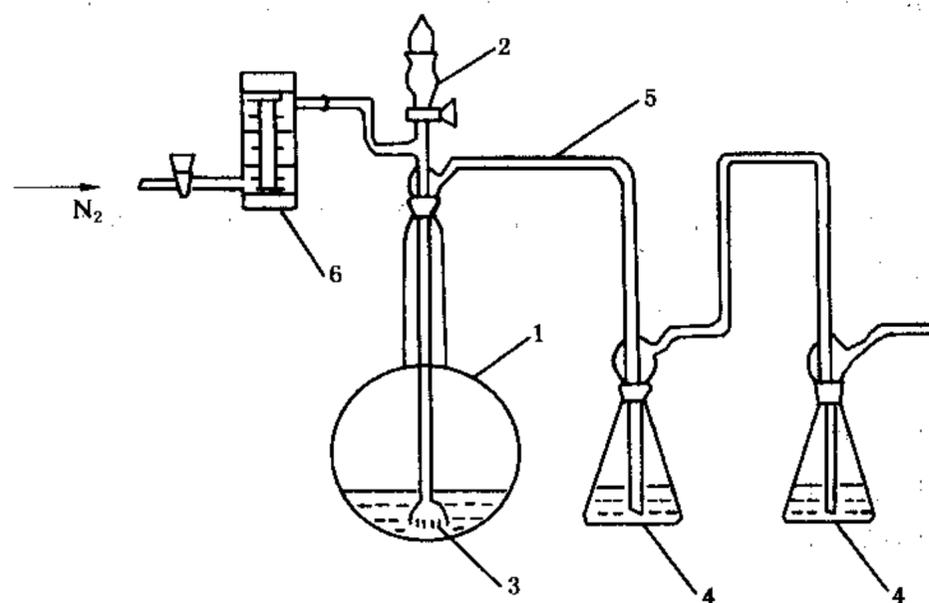
3.14 硫代硫酸钠标准滴定液: $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0.01\text{mol/L}$ 。移取 10.00mL 刚标定过的硫代硫酸钠标准溶液 (3.13) 于 100mL 棕色容量瓶中, 用水稀释至标线, 摇匀, 使用时配制。

3.15 碘标准溶液: $c(1/2\text{I}_2) = 0.1\text{mol/L}$ 。称取 12.70g 碘于 500mL 烧杯中, 加入 40g 碘化钾 (3.12), 加适量水溶解后, 转移至 1 000mL 棕色容量瓶中, 稀释至标线, 摇匀。

3.16 碘标准溶液: $c(1/2\text{I}_2) = 0.01\text{mol/L}$ 。移取 10.00mL 碘标准溶液 (3.15) 于 100mL 棕色容量瓶中, 用水稀释至标线, 摇匀, 使用前配制。

4 仪器和设备

4.1 酸化-吹气-吸收装置如图 1 所示。



1—500mL 圆底反应瓶; 2—加酸漏斗; 3—多孔砂芯片;
4—150mL 锥形吸收瓶, 亦用作碘量瓶, 直接用于碘量法滴定;
5—玻璃连接管, 各接口均为标准玻璃磨口; 6—流量计

图 1 碘量法测定硫化物的吹气装置图

4.2 恒温水浴, $0 \sim 100^\circ\text{C}$ 。

4.3 150mL 或 250mL 碘量瓶。

4.4 25mL 或 50mL 棕色滴定管。

5 采样和保存

采样时,先在采样瓶中加入一定量的乙酸锌溶液,再加水样,然后滴加适量的氢氧化钠溶液,使呈碱性并生成硫化锌沉淀。通常情况下,每 100mL 水样加 0.3mL 1mol/L 的乙酸锌溶液(3.9)和 0.6mL 1mol/L 的氢氧化钠溶液(3.8),使水样的 pH 值在 10~12 之间。遇碱性水样时,应先小心滴加乙酸溶液(3.7)调至中性,再如上操作。硫化物含量高时,可酌情多加固定剂,直至沉淀完全。水样充满后立即密塞保存,注意不留气泡,然后倒转,充分混匀,固定硫化物。样品采集后应立即分析,否则应在 4℃ 闭光保存,尽快分析。

6 分析步骤

6.1 试样的预处理

6.1.1 按图连接好酸化-吹气-吸收装置,通载气检查各部位气密性。

6.1.2 分取 2.5mL 乙酸锌溶液(3.9)于两个吸收瓶中,用水稀释至 50mL。

6.1.3 取 200mL 现场已固定并混匀的水样于反应瓶中,放入恒温水浴内,装好导气管、加酸漏斗和吸收瓶。开启气源,以 400mL/min 的流速连续吹氮气 5min 驱除装置内空气,关闭气源。

6.1.4 向加酸漏斗加入 1+1 磷酸(3.6)20mL,待磷酸接近全部流入反应瓶后,迅速关闭活塞。

6.1.5 开启气源,水浴温度控制在 60~70℃ 时,以 75~100mL/min 的流速吹气 20min,以 300mL/min 流速吹气 10min,再以 400mL/min 流速吹气 5min,赶尽最后残留在装置中的硫化氢气体。关闭气源,按下述碘量法操作步骤分别测定两个吸收瓶中硫化物含量。

注

1 上述吹气速度仅供参考,必要时可通过硫化物标准溶液的回收率测定,以确定合适的载气速度。

2 若水样 SO_3^{2-} 浓度较高,需将现场采集且已固定的水样用中速定量滤纸过滤,并将硫化物沉淀连同滤纸转入反应瓶中,用玻璃棒捣碎,加水 200mL,其余操作同 6.1 步骤。

6.2 测定

将 6.1 所制备的两试样各加入 10.00mL 0.01 mol/L 碘标准溶液(3.16),再加 5mL 盐酸溶液(3.5),密塞混匀。在暗处放置 10min,用 0.01mol/L 硫代硫酸钠标准溶液(3.14)滴定至溶液呈淡黄色时,加入 1mL 淀粉指示液(3.11),继续滴定至蓝色刚好消失为止。

6.3 空白试验

以水代替试样,加入与测定时相同体积的试剂,按 6.1 和 6.2 所述步骤进行空白试验。

7 结果表示

7.1 预处理(6.1)二级吸收的硫化物含量 c_i (mg/L)按式(2)计算:

$$c_i = \frac{(V_0 - V_i)c \times 16.03 \times 1000}{V} \quad (i=1,2) \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中: V_0 ——空白试验中,硫代硫酸钠标准溶液用量, mL;

V_i ——滴定二级吸收硫化物含量时,硫代硫酸钠标准溶液用量, mL;

V ——试样体积, mL;

16.03——硫离子($1/2\text{S}^{2-}$)摩尔质量, g/mol;

c ——硫代硫酸钠标准溶液浓度, mol/L。

7.2 试样中硫化物含量 c (mg/L)按式(3)计算:

$$c = c_1 + c_2 \quad \dots\dots\dots (3)$$

式中: c_1 ——一级吸收硫化物含量, mg/L;

c_2 ——二级吸收硫化物含量, mg/L。

8 精密度和准确度

四个实验室分析含硫(S^{2-})12.5mg/L 的统一样品,其重复性相对标准偏差为 3.20%,再现性相对标准偏差为 3.92%,加标回收率为 92.4%~96.6%。
