

# 中华人民共和国国家标准

## 水质 硫化物的测定 亚甲基蓝分光光度法

GB/T 16489—1996

Water quality—Determination of sulfide—  
Methylene blue spectrophotometric method

### 1 范围

#### 1.1 主题内容

本标准规定了测定水中硫化物的亚甲基蓝分光光度法。

#### 1.2 适用范围

本标准适用于地面水、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。

#### 1.3 干扰

主要干扰物为  $\text{SO}_3^{2-}$ 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 、 $\text{SCN}^-$ 、 $\text{NO}_2^-$ 、 $\text{CN}^-$  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  $\text{SO}_3^{2-}$  20mg/L、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  240mg/L、 $\text{SCN}^-$  400mg/L、 $\text{NO}_2^-$  65mg/L、 $\text{NO}_3^-$  200mg/L、 $\text{I}^-$  400mg/L、 $\text{CN}^-$  5mg/L、 $\text{Cu}^{2+}$  2mg/L、 $\text{Pb}^{2+}$  25mg/L 和  $\text{Hg}^{2+}$  4mg/L。

### 2 定义

本标准采用下列定义。

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  $\text{H}_2\text{S}$ 、 $\text{HS}^-$ 、 $\text{S}^{2-}$ ,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 665nm 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和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,通入氮气至饱和(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( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ): $\rho=1.84\text{g/ml}$ 。

4.4 磷酸( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ): $\rho=1.69\text{g/ml}$ 。

4.5 N,N-二甲基对苯二胺(对氨基二甲基苯胺)溶液:称取 2gN,N-二甲基对苯二胺盐酸盐

国家环境保护局 1996-04-26 批准

1997-01-01 实施

[ $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2 \cdot 2\text{HCl}$ ]溶于200ml水中,缓缓加入200ml浓硫酸,冷却后用水稀释至1 000ml,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乙二胺四乙酸二钠(EDTA,  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_8\text{N}_2\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )和0.5g氢氧化钠( $\text{NaOH}$ )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1 000ml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( $\text{NaOH}$ )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( $\text{I}_2$ )于烧杯中,加入20g碘化钾( $\text{KI}$ )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,  $c(1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0.1000\text{mol/L}$ :准确称取4.9030g重铬酸钾( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , 优级纯,经110℃干燥2h)溶于水,移入1 000ml容量瓶,用水稀释至标线,摇匀。

4.15 硫代硫酸钠标准溶液,  $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0.1\text{mol/L}$ :称取24.8g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1g无水碳酸钠( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ),移入1 000ml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( $\text{KI}$ )和50ml水,加15.00ml重铬酸钾标准溶液(4.14),振荡至完全溶解后,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  $c_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$  (mol/L)按式(1)计算:

$$c_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = \frac{0.1000 \times 15.00}{V_1 - V_2} \dots\dots\dots (1)$$

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( $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ )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:

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

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;

5.1 酸化—吹气—吸收装置, 装置的尺寸见图 1。



- 5.2 氮气流量计:测量范围 0~500ml/min。  
5.3 分光光度计。  
5.4 碘量瓶:250ml。  
5.5 容量瓶:100ml、250ml、500ml、1 000ml。  
5.6 具塞比色管:100ml。

## 6.1 采样

625

## 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 分析步骤

### 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 0.00,0.50,1.00,2.00,3.00,4.00,5.00,6.00 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 10mlN,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,在波长为 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( $\mu\text{g}$ )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,加水至总体积约 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 的速度连续吹气 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 10mlN,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

以水代替试料,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:

$$c = \frac{m}{V} \dots\dots\dots (3)$$

式中:  $m$ ——由校准曲线上查得的试料中含硫化物量,  $\mu\text{g}$ ;

$V$ ——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0.148mg/L、0.300mg/L、0.436mg/L和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表1。

表1 方法的精密度和准确度

| 统一<br>样品                            | 参加实验<br>室数目<br>个 | 删除实验<br>室数目<br>个 | 配制值<br>mg/L | 测定<br>平均值<br>mg/L | 重复性<br>mg/L | 重复测定相<br>对标准偏差<br>% | 再现性<br>mg/L | 再现测定相<br>对标准偏差<br>% | 准确度<br>(相对误差)<br>% |
|-------------------------------------|------------------|------------------|-------------|-------------------|-------------|---------------------|-------------|---------------------|--------------------|
| 9401                                | 10               | 0                | 0.148       | 0.1634            | 0.0097      | 2.14                | 0.0515      | 11.26               | 10.46              |
| 9402                                | 10               | 2                | 0.436       | 0.4667            | 0.0072      | 0.56                | 0.0673      | 5.14                | 7.04               |
| 9403                                | 10               | 0                | 0.300       | 0.3128            | 0.0199      | 2.27                | 0.0653      | 7.45                | 4.27               |
| 9404                                | 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%。

### 附加说明:

本标准由国家环保局科技标准司提出并归口。

本标准由中国石油化工总公司环境监测总站负责起草。

本标准主要起草人:文志明、申开莲、林大泉。

本标准委托中国环境监测总站负责解释。