

水质 硫化物的测定 气相分子吸收光谱法 (HJ/T 200 2005)

1 范围

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。使用202.6nm波长,方法的检出限为0.005mg/L,测定下限,0.020mg/L,测定上限10mg/L;在228.8nm波长处,测定上限500mg/L。

2 引用标准

下列文件中的条文通过本标准的引用而成为本标准的条文,与本标准同效。

GB/T 16489 1996水质 硫化物的测定 对氨基二甲基苯胺光度法(亚甲蓝法)

当上述标准被修订时,应使用其最新版本。

3 术语与定义

下列定义适用于本标准。

3.1 气相分子吸收光谱法

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

4 原理

在5%~10%磷酸介质中将硫化物瞬间转变成 H_2S ,用空气将该气体载入气相分子吸收光谱仪的吸光管中,在202.6nm等波长处测得的吸光度与硫化物的浓度遵守比耳定律。

5 试剂

本标准所用试剂均为符合国家标准分析纯化学试剂;实验用水,除配制硫化物标准用水外,均为电导率 $1\mu\text{S}/\text{cm}$ 的去离子水。

5.1 碱性除氧去离子水:将去离子水,加盖表面皿煮沸约20min,冷却后,调至 $\text{pH}=8\sim 9$ 。密塞,保存于聚乙烯瓶中。

5.2 硫酸: $\text{C}(\text{H}_2\text{SO}_4)=3\text{mol}/\text{L}$ 。

5.3 磷酸(H_3PO_4):10%水溶液。

5.4 过氧化氢(H_2O_2):30%。

5.5 氢氧化钠溶液 $\text{C}(\text{NaOH})=1\text{mol}/\text{L}$:称取4g氢氧化钠,溶解于水,稀释至100ml,摇匀。

5.6 无水高氯酸镁($\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$):8~10目颗粒。

5.7 碘化钾(KI):固体。

5.8 淀粉溶液,1%:称取1g可溶性淀粉于小烧杯中,用水调成糊状,加入沸水100ml,搅拌均匀。

5.9 乙酸锌溶液 $\text{C}(\text{Zn}(\text{Ac})_2)=1\text{mol}/\text{L}$:称取220g乙酸锌($\text{Zn}(\text{Ac})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$),溶于水,稀释至1000ml,摇匀。

5.10 乙酸锌+乙酸钠固定液:称取50g乙酸锌($\text{Zn}(\text{Ac})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$)和12.5g乙酸钠($\text{NaAc}\cdot\text{H}_2\text{O}$),溶解于1000ml水中,摇匀。

5.11 乙酸锌 $Zn(Ac)_2$ + 乙酸钠(NaAc)混合洗液: 该洗液为含有1% $Zn(Ac)_2 \cdot H_2O$ 及0.3% $NaAc \cdot H_2O$ 的水溶液。

5.12 碳酸锌($ZnCO_3$)絮凝剂: 配制3% $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 和1.5% Na_2CO_3 水溶液, 分别保存。用时以等体积混合。

5.13 乙酸铅棉: 将脱脂棉浸泡在10% $Pb(AC)_2 \cdot 3H_2O$ 溶液中10min, 取出晾干备用。

5.14 重铬酸钾标准溶液 $C(1/6K_2Cr_2O_7)$
)=0.0500mol/L: 准确称取于105 ~ 110

烘干2小时的基准或优级纯重铬酸钾($K_2Cr_2O_7$)2.453g溶解于水, 移入1000ml容量瓶中, 用水稀释至标线, 摇匀。

5.15 硫代硫酸钠标准溶液 $C(Na_2S_2O_3)$

) 0.05mol/L: 称取12.40g硫代硫酸钠($Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$)

溶解于新煮沸3~5min并冷却至室温的水中, 移入1000ml棕色容量瓶中, 用水稀释至标线, 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(5.7)及50ml水, 加入10.00ml重铬酸钾标准溶液(5.14)及5ml硫酸(5.2), 密塞混匀, 置于暗处5min, 用待标定的硫代硫酸钠溶液(5.15)滴定至溶液呈淡黄色时, 加入1ml淀粉溶液(5.8), 继续滴定至蓝色刚好消失, 记录标准溶液的用量。同时做空白滴定。

硫代硫酸钠标准溶液的浓度由下式计算:

$$C = \frac{0.0500 \times 10.00}{V_1 - V_2}$$

式中: C ——硫代硫酸钠标准溶液的准确浓度(mol/mL);

V_1 ——滴定重铬酸钾标准溶液时, 硫代硫酸钠标准溶液的用量(mL);

V_2 ——滴定空白时, 硫代硫酸钠标准溶液的用量(mL)。

5.16 碘标准溶液 $C(1/2I_2)$ =0.05mol/L: 准确称取6.400g碘, 于250ml烧杯中, 加入20g碘化钾(5.7), 加入少量水溶解后, 移入1000ml棕色容量瓶中, 用水稀释至标线, 摇匀, 置荫凉避光处保存。

5.17 硫化钠标准原液: 取1~2g结晶状硫化钠($Na_2S \cdot 9H_2O$)

置于布氏漏斗或小烧杯中, 用水淋洗, 除去表面杂质, 用干滤纸仔细吸去水分后, 称取0.7g溶解于少量水, 转移至100ml棕色容量瓶中, 用水稀释至标线, 摇匀。该原液标定使用完毕后, 应当舍弃, 不能保存再进行标定使用。

标定方法: 在250ml碘量瓶中, 加入10ml1mol/L乙酸锌溶液(5.9)、10ml待标定的硫化钠标准原液(5.17)及20ml0.1mol/L的碘标准溶液(5.16), 用水稀释至60ml, 加入硫酸(5.2)5ml, 密塞摇匀, 于暗处放置5min。用硫代硫酸钠标准溶液(5.15)滴定至溶液呈淡黄色时, 加入1ml淀粉溶液(5.8), 继续滴定至蓝色刚好消失, 记录标准溶液的用量。同时以10ml水代替硫化钠溶液做空白滴定。

按下式计算1ml硫化钠原液中硫的mg数:

$$\text{硫}(mg/mL) = \frac{(V_0 - V_1) \cdot C \times 16.03}{10.00}$$

式中: V_0 ——滴定空白时, 硫代硫酸钠标准溶液的用量(mL);

V_1 ——滴定硫化钠原液时, 硫代硫酸钠标准溶液的用量(mL);

C ——硫代硫酸钠标准溶液的浓度(mol/L);

16.03—— $1/2 S^{2-}$ 的摩尔质量(g/mol)。

5.18 硫化物标准使用液(5.00 $\mu g/ml$): 准确吸取一定量刚配制并经标定的标准原液, 边摇边滴加到含有5ml乙酸锌($Zn(Ac)_2$) + 乙酸钠(NaAc)固定液(5.10)和800ml碱性除氧去离子水(5.1)的1000ml棕色容量瓶中, 用碱性除氧去离子水(

5.1) 稀释至刻度, 摇匀后, 立即分取部分溶液于棕色试剂瓶中, 作为日常使用的标准溶液。标准使用液常温下保存于暗处, 可使用6个月。

6 仪器、装置及工作条件

6.1 仪器及装置

6.1.1 气相分子吸收光谱仪。

6.1.2 锌 (Zn) 空心阴极灯。

6.1.3 可调定量加液器: 500ml 无色玻璃瓶, 加液量 0 ~ 10ml, 用硅胶软管连接定量加液器嘴与反应瓶盖的进液管。

6.1.4 具塞比色管, 50ml。

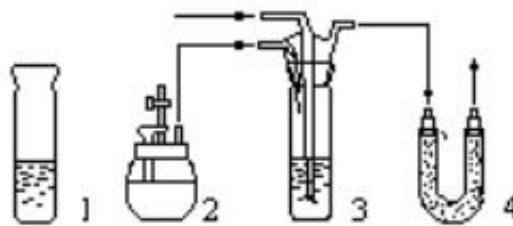
6.1.5 混合纤维素滤膜, 35mm, 孔径 3 μm。

6.1.6 聚碳酸酯减压过滤器, 35mm。

6.1.7 水流减压抽滤泵及抽滤瓶。

6.1.8 医用不锈钢长柄镊子。

6.1.9 气液分离装置(见示意图): 清洗瓶1及样品反应瓶3为容积50ml标准磨口玻璃瓶; 干燥管4中装入无水高氯酸镁(5.6)。将各部分用PVC软管连接于仪器(6.1.1)。仪器(6.1.1)的收集器中装入乙酸铅棉(5.13)。



气液分离装置示意图

1—清洗瓶; 2—定量加液器; 3—样品吹气反应瓶; 4—干燥器

6.2 参考工作条件

空心阴极灯电流: 3 ~ 5mA; 载气(空气)流量: 0.5L/min; 工作波长: 202.6nm; 光能量保持在100% ~ 117%范围内; 测量方式: 峰高或峰面积。

7 水样的采集与保存

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 ~ 5ml的乙酸锌+乙酸钠固定液(5.10), 注入水样后, 用氢氧化钠(5.5)调至弱碱性。硫化物含量高时, 酌情多加一些固定液, 直至硫化物沉淀完全。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 °C冰箱保存, 并在24h内测定。

8 干扰的消除

在磷酸介质中,水样中硫化物浓度为0.5mg/L时,加入2滴H₂O₂可消除1500mg/L NO₂⁻、2000mg/L SO₃²⁻、1000mg/L S₂O₃²⁻的干扰;对含I⁻、SCN⁻等基体复杂及存在产生吸收的挥发性有机物时,可采用沉淀过滤及酸化吹气的双重分离手段消除干扰。

9步骤

9.1测量系统的净化

每次测定之前,将反应瓶盖插入装有约5ml水的清洗瓶中,通入载气,净化测量系统,调整仪器零点。测定后,水洗反应瓶盖和砂芯。

9.2校准曲线的绘制

逐个吸取0.00、0.50、1.00、2.00、3.00、4.00ml标准使用液(5.18)于样品反应瓶中,加水至5ml,加2滴过氧化氢(5.4),将反应瓶盖与样品反应瓶密闭,用定量加液器(6.1.3)加入5ml磷酸(5.3),通入载气,依次测定各标准溶液吸光度,以吸光度与相对应的硫化物的量(μg)绘制校准曲线。

9.3水样的测定

对于基体简单的水样,取5ml(硫含量不大于20μg)于样品反应瓶中,以下操作同9.2校准曲线的绘制。

对于基体特别复杂的水样,充分摇匀后,取10~40ml(含硫量200μg)于比色管(6.1.4)中,加入2~10ml碳酸锌絮凝剂(5.12),加水至标线摇匀,吸取10ml经滤膜(6.1.5)抽滤,用洗液(5.11)洗涤沉淀5~6次(含挥发性有机物洗涤8~10次)。用镊子(6.1.8)将滤膜,竖着放入样品反应瓶,无沉淀的一面贴住下部瓶壁,加入2滴过氧化氢(5.4),密闭反应瓶盖,用定量加液器(6.1.3)加入10ml磷酸(5.3),竖着旋转摇动反应瓶1~2min,使滤膜上沉淀完全溶解脱落后,通入载气,测定吸光度。

测定水样前,测定空白样,进行空白校正。

10结果的计算

硫化物的含量按下式计算:

$$\text{硫化物}(S, \text{mg} / \text{L}) = \frac{m - m_0}{V}$$

式中: m ——根据校准曲线计算出的水样中硫化物量(μg);

m_0 ——根据校准曲线计算出的空白量(μg);

V ——取样体积(ml)。

11精密度和准确度

11.1精密度

六个实验室对硫化物含量1.97mg/L ± 0.09mg/L的统一标样进行测定,重复性相对标准偏差为1.7%,再现性相对标准偏差为2.4%;对含2.42~7.53mg/L的地表水、海水、生活污水和工业(化工、印染、制约、造纸)污水的实际样品进行测定(n=6),相对标准偏差为1.4%~3.3%。

11.2准确度

六个实验室测定1.97mg/L ± 0.09mg/L的统一标样,测得平均值为1.98mg/L,相对误差为0.5%;对硫化物含量0.24~12.

87 μg 的地表水、海水、生活污水和工业(化工、印染、造纸)污水的实际样品进行加标回收试验,加标量为0.50 ~ 10.00 μg ,加标回收率在92.0% ~ 104%之间。

原文地址: <http://www.china-nengyuan.com/tech/98065.html>