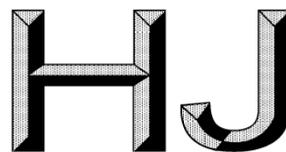


附件6



中华人民共和国国家生态环境标准

HJ □□□—202□

代替 HJ/T 200-2005

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**

(征求意见稿)

202□-□□-□□发布

202□-□□-□□实施

生态环境部 发布

目 次

前 言.....	ii
1 适用范围.....	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.....	2
6 试剂和材料.....	2
7 仪器和设备.....	4
8 样品.....	4
9 分析步骤.....	5
10 结果计算与表示.....	6
11 准确度.....	6
12 质量保证和质量控制.....	8
13 废物处置.....	8
14 注意事项.....	8
附录 A（规范性附录） 样品预处理方法.....	9

前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》《中华人民共和国水污染防治法》和《中华人民共和国海洋环境保护法》，防治生态环境污染，改善生态环境质量，规范水中硫化物的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定地表水、地下水、生活污水、工业废水和海水中硫化物的气相分子吸收光谱法。

本标准是对《水质 硫化物的测定 气相分子吸收光谱法》（HJ/T 200-2005）的修订。

《水质 硫化物的测定 气相分子吸收光谱法》（HJ/T 200-2005）首次发布于2005年，起草单位为上海宝钢工业检测公司宝钢环境监测站、苏州市环境监测中心站、上海市宝山区环境监测站、江苏省张家港市环境监测站、杭州市环境监测中心暨淳安县环境监测站。本次为第一次修订。主要修订内容如下：

——增加了硫化物的术语和定义、质量保证和质量控制、废物处置；

——删除了适用范围中的“饮用水”、气相分子吸收光谱法的术语和定义、气液分离装置；

——修订了样品的采集与保存、絮凝沉淀分离法、载流液（酸化剂）的配制、计算公式；

——完善了干扰和消除、光源类型、载气类型、校准曲线的建立、结果与表示。

自本标准实施之日起，原国家环境保护总局2005年11月9日批准并发布的《水质 硫化物的测定 气相分子吸收光谱法》（HJ/T 200-2005）废止。

本标准的附录A为规范性附录。

本标准由生态环境部生态环境监测司、法规与标准司组织制订。

本标准主要起草单位：江西省生态环境监测中心、辽宁省大连生态环境监测中心、重庆市生态环境监测中心。

本标准验证单位：安徽省生态环境监测中心、山西省生态环境监测和应急保障中心、湖北省生态环境监测中心站、甘肃省酒泉生态环境监测中心、广东省汕头生态环境监测中心站、辽宁省抚顺生态环境监测中心。

本标准生态环境部202□年□□月□□日批准。

本标准自202□年□□月□□日起实施。

本标准由生态环境部解释。

水质 硫化物的测定 气相分子吸收光谱法

警告：实验中所使用的硫酸、盐酸等均具有一定的腐蚀性，硫化物标准样品及尾气等具有一定的毒性，其溶液配制应在通风橱中进行，操作时应按规定要求佩戴防护器具，避免接触皮肤和衣物。

1 适用范围

本标准规定了测定水中硫化物的气相分子吸收光谱法。

本标准适用于地表水、地下水、生活污水、工业废水和海水中硫化物的测定。

方法的检出限为 0.005 mg/L，测定下限为 0.020 mg/L。

2 规范性引用文件

本标准引用了下列文件或其中的条款。凡是注明日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本标准。凡是未注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本标准。

GB 17378.3 海洋监测规范 第3部分：样品采集、贮存与运输

HJ 91.1 污水监测技术规范

HJ 91.2 地表水环境质量监测技术规范

HJ 164 地下水环境监测技术规范

HJ 442.3 近岸海域环境监测技术规范 第三部分 近岸海域水质监测

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

3.1

硫化物 sulfide

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

水样中的硫化物经乙酸锌溶液固定后转化成硫化锌沉淀，被盐酸转变成 H_2S ，用载气将该气体(H_2S)载入气相分子吸收光谱仪的吸光管中，在 202.6 nm 波长处测得的吸光度与硫化物的浓度之间的关系符合朗伯-比耳定律。

5 干扰和消除

5.1 当硫化物浓度为 0.5 mg/L 时, 2.5 mg/L 以上的 SO_3^{2-} 、1000 mg/L 以上的 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 以及在紫外区有吸收的挥发性有机物可产生正干扰。于 250 ml 已固定好的样品中加入 1 ml~2 ml 过氧化氢可消除 SO_3^{2-} 和 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 的干扰; 通过絮凝沉淀分离法可消除挥发性有机物的干扰, 操作步骤见附录 A.1。

5.2 当硫化物浓度为 0.5 mg/L 时, 500 mg/L 以上的 SCN^- 和 5.0 mg/L 以上的 NO_2^- (以 N 计) 可产生负干扰。通过絮凝沉淀分离法可消除 SCN^- 的干扰, 操作步骤见附录 A.1。

5.3 样品基体复杂、沉淀较多时, 无法用絮凝沉淀分离法消除干扰, 可通过“酸化-吹气-吸收法”或“酸化-蒸馏-吸收法”消除, 操作步骤见附录 A.2 或 A.3。

6 试剂和材料

除非另有说明, 分析时均使用符合国家标准和分析纯试剂。实验用水为新制备的超纯水, 配制硫化钠溶液时, 也可使用碱性除氧去离子水。

6.1 碱性除氧去离子水: 将去离子水, 加盖表面皿煮沸约 20 min, 冷却后, 调至 pH=8~9。密塞, 保存于聚乙烯瓶中。

6.2 硫酸 (H_2SO_4): $\rho=1.84 \text{ g/ml}$, $w=95\%\sim 98\%$ 。

6.3 盐酸 (HCl): $\rho=1.18 \text{ g/ml}$, $w=36\%\sim 38\%$ 。

6.4 过氧化氢 (H_2O_2)。

6.5 乙酸锌 [$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$]。

6.6 硫化钠 ($\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)。

6.7 重铬酸钾 ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$): 基准试剂。

取适量重铬酸钾于称量瓶中, 置于 105 °C 烘箱中干燥 2 h 后, 于干燥器内冷却, 备用。

6.8 硫代硫酸钠 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)。

6.9 碘 (I_2)。

6.10 可溶性淀粉 [$(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$]。

6.11 抗坏血酸 ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$)。

6.12 氢氧化钠 (NaOH)。

6.13 乙二胺四乙酸二钠 ($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_8 \text{N}_2\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)。

6.14 乙酸铅棉。

6.15 碘化钾 (KI)。

6.16 无水碳酸钠 (Na_2CO_3)。

6.17 硫酸溶液: $c(\text{H}_2\text{SO}_4) \approx 3 \text{ mol/L}$ 。

量取 20.0 ml 硫酸 (6.2) 缓慢加入到 100 ml 水中, 冷却。

6.18 载流液。

用盐酸 (6.3) 和水按 1:3 的体积比混合, 摇匀, 备用。4 °C 冷藏保存 90 d。

6.19 氢氧化钠溶液: $\rho(\text{NaOH})=10 \text{ g/L}$ 。

称取 10.0 g 氢氧化钠 (6.12) 溶于水中, 定容至 1000 ml, 摇匀, 贮存于聚乙烯瓶中。

6.20 抗氧化剂溶液。

称取 4.0 g 抗坏血酸 (6.11)、0.2 g 乙二胺四乙酸二钠 (6.13)、0.6 g 氢氧化钠 (6.12) 溶于 100 ml 水中, 摇匀并贮存于棕色试剂瓶中。临用现配。

6.21 乙酸锌溶液: $c[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2]=1 \text{ mol/L}$ 。

称取 220 g 乙酸锌 (6.5), 溶于水并稀释至 1000 ml, 若浑浊应过滤后使用。

6.22 淀粉溶液: $\rho=10 \text{ g/L}$ 。

称取 1.0 g 可溶性淀粉 (6.10), 用少量水调成糊状, 缓慢倒入 50 ml 沸水, 继续煮沸至溶液澄清, 定容至 100 ml, 冷却后贮存于试剂瓶中。临用现制。

6.23 重铬酸钾标准溶液: $c(1/6 \text{ K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)=0.1000 \text{ mol/L}$ 。

准确称取重铬酸钾 (6.7) 4.9032 g 溶解于 100 ml 水中, 移入 1000 ml 容量瓶, 用水定容至标线, 摇匀。

6.24 硫代硫酸钠标准溶液: $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)\approx 0.10 \text{ mol/L}$ 。

称取 24.8 g 硫代硫酸钠 (6.8) 溶解于水中, 加入 1 g 无水碳酸钠 (6.16), 移入 1000 ml 棕色容量瓶中, 用水定容至标线, 摇匀。放置一周后标定其准确浓度。溶液如出现浑浊, 应过滤。也可购买市售有证标准物质。

标定方法: 于 250 ml 碘量瓶中, 加入 1 g 碘化钾 (6.15) 及 50 ml 水, 加入 15.00 ml 重铬酸钾标准溶液 (6.23) 及 5 ml 硫酸溶液 (6.17), 密塞混匀, 置于暗处 5 min, 用待标定的硫代硫酸钠标准溶液 (6.24) 滴定至溶液呈淡黄色时, 加入 1 ml 淀粉溶液 (6.22), 继续滴定至蓝色刚好消失, 记录标准溶液的用量。同时做空白测定。

硫代硫酸钠标准溶液的摩尔浓度按公式 (1) 计算:

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

式中: $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ ——硫代硫酸钠标准溶液的摩尔浓度, mol/L;

0.1000——重铬酸钾标准溶液的摩尔浓度, mol/L;

15.00——重铬酸钾标准溶液体积, ml;

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。

6.25 硫代硫酸钠标准滴定溶液: $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)\approx 0.01 \text{ mol/L}$ 。

准确吸取 10.00 ml 硫代硫酸钠标准溶液 (6.24) 于 100 ml 棕色容量瓶中, 稀释后定容至标线, 摇匀。临用现配。

6.26 碘标准溶液 $c(1/2 \text{ I}_2)=0.01 \text{ mol/L}$ 。

准确称取 1.27 g 碘 (6.9), 于 250 ml 烧杯中, 加入 10.0 g 碘化钾 (6.15) 及少量水溶解后, 移入 1000 ml 棕色容量瓶中, 用水定容至标线, 摇匀。临用现配。

6.27 硫化物标准溶液: $\rho(\text{S}^{2-})\approx 100 \text{ mg/L}$ 。

硫化物标准溶液可购买市售有证标准溶液, 或自行配制。配制方法如下: 取 1 g~2 g 硫化钠 (6.6), 置于布氏漏斗小烧杯中, 用水淋洗除去表面杂质, 用干滤纸吸去水分后, 称取约 0.75 g 溶于 100 ml 水中, 用中速定量滤纸过滤至 1000 ml 棕色容量瓶, 用水定容至标线。4 °C 避光冷藏保存。每次配制硫化物标准使用液之前, 均应摇匀后标定硫化物标准溶液的浓度。

标定方法: 在 250 ml 碘量瓶中, 加入 10 ml 氢氧化钠溶液 (6.19)、10.00 ml 待标定的硫化物标准溶液 (6.27) 及 20.00 ml 碘标准溶液 (6.26)。用水稀释至约 60 ml, 加 5 ml 硫酸溶液 (6.17), 立即密塞摇

匀。于暗处放置5 min后，用硫代硫酸钠标准滴定溶液（6.25）滴定至溶液呈淡黄色时，加1 ml淀粉溶液（6.22），继续滴定至蓝色刚好消失为止。记录标准溶液的用量，同时以10.00 ml水代替硫化物标准溶液（6.27），作空白滴定。

硫化物标准溶液的质量浓度按公式（2）计算：

$$\rho(\text{S}^{2-}) = \frac{(V_3 - V_4) \times c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \times 16.03 \times 1000}{10.00} \quad (2)$$

式中： $\rho(\text{S}^{2-})$ ——硫化物标准溶液的浓度，mg/L；

V_3 ——滴定空白溶液消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积，ml；

V_4 ——滴定硫化物标准溶液消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积，ml；

$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ ——硫代硫酸钠标准滴定溶液的摩尔浓度，mol/L；

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

1000——g 转换为 mg 的单位换算系数；

10.00——待标定的硫化物标准溶液体积，ml。

6.28 硫化物标准使用液 1: $\rho(\text{S}^{2-})=10.00 \text{ mg/L}$ 。

将一定量硫化物标准溶液（6.27）移入到已加入 2.0 ml 氢氧化钠溶液（6.19）和适量的水的 100 ml 棕色容量瓶中，用水定容，配制成含硫离子浓度为 10.00 mg/L 的硫化物标准使用液。临用现配。

6.29 硫化物标准使用液 2: $\rho(\text{S}^{2-})=2.00 \text{ mg/L}$ 。

将一定量硫化物标准溶液（6.27）移入到已加入 2.0 ml 氢氧化钠溶液（6.19）和适量的水的 100 ml 棕色容量瓶中，用水定容，配制成含硫离子浓度为 2.00 mg/L 的硫化物标准使用液。临用现配。

6.30 载气：氮气（纯度 $\geq 99.9\%$ ）或空气（由空气发生器制备时，出口连接空气净化器，避免环境中挥发性有机物和水的干扰；使用空气泵作为空气载气来源，应选用无油空气泵）。

7 仪器和设备

7.1 采样瓶：250 ml 棕色具塞磨口玻璃采样瓶。

7.2 气相分子吸收光谱仪：配备氘灯或锌（Zn）空心阴极灯、自动进样器、自动稀释器、均质吹扫功能等。

7.3 一般实验室常用仪器和设备。

8 样品

8.1 样品的采集和保存

按照HJ 91.1、HJ 91.2、HJ 164、GB 17378.3、HJ 442.3的相关规定将样品采集至采样瓶（7.1）中。采样时，先加乙酸锌溶液（6.21），再加水样近满瓶，然后加氢氧化钠溶液（6.19）调节水样pH值在10~12之间，最后加抗氧化剂溶液（6.20），盖盖后不留液上空间。通常乙酸锌溶液（6.21）的加入量为每升水样加2 ml，氢氧化钠溶液（6.19）的加入量为每升水样加1 ml，抗氧化剂溶液（6.20）的加入量为每升水样加2 ml。硫化物含量较高时应酌情增加乙酸锌溶液（6.21）直至沉淀完全。样品固定后避光保存，于4 d内测定。

8.2 试样的制备

将采集好的样品摇匀，使沉淀均匀分布，移取适量混匀后的样品至样品管，待测。

8.3 实验室空白试样的制备

以实验用水代替实际样品，按照与试样的制备（8.2）相同的步骤进行实验室空白试样的制备。

9 分析步骤

9.1 仪器参考条件

按照仪器说明书连接气相分子吸收光谱仪（7.2）的管路和线路，开启仪器预热，按表 1（或根据仪器运行状况，参考仪器说明书优化）设置仪器参考条件。将载流液（6.18）接入系统，清洗管路 2~3 次，待吸光度基线稳定（1 min 内基线漂移不超过±0.0005）开始测定。

表 1 仪器参考条件

光源	氙灯	空心阴极灯
载气	空气/氮气	
载气流量	0.1 L/min~0.5 L/min	
工作波长	202.6 nm	
测量方式	峰高/峰面积	
气源输出压力	0.2 MPa	0.3 MPa
狭缝	2 nm	1 nm

9.2 校准曲线的建立

9.2.1 手动配制校准曲线的建立

取 7 个 100 ml 具塞比色管，先加入 20 ml 氢氧化钠溶液（6.19），再分别移取 0.00 ml、0.20 ml、0.50 ml、1.00 ml、5.00 ml、10.00 ml、20.00 ml 硫化物标准使用液 1（6.28），用水定容至 100 ml，校准曲线系列浓度分别为：0.00 mg/L、0.02 mg/L、0.05 mg/L、0.10 mg/L、0.50 mg/L、1.00 mg/L、2.00 mg/L。可根据样品的实际情况适当调整校准曲线系列范围。按照仪器参考条件（9.1），关闭均质吹扫功能，从低浓度到高浓度依次测量吸光度。以校准系列的质量浓度（mg/L）为横坐标，以其对应的吸光度为纵坐标，建立校准曲线。

9.2.2 自动稀释校准曲线的建立

使用硫化物标准使用液 2（6.29），放置于自动进样器的进样盘上。按照 0.00 mg/L、0.10 mg/L、0.20 mg/L、0.50 mg/L、1.00 mg/L、2.00 mg/L 的顺序设置好曲线系列，可根据样品的实际情况适当调整校准曲线系列范围。按照仪器参考条件（9.1），关闭均质吹扫功能，启动测试，仪器自动稀释并测定各校准系列溶液的吸光度。以校准曲线系列的质量浓度（mg/L）为横坐标，以其对应的吸光度为纵坐标，建立校准曲线。

9.3 试样的测定

按照与校准曲线的建立（9.2）相同步骤测定试样（8.2）的吸光度。测定试样时应打开均质吹扫功能，浓度高的试样可适当稀释后再行测试。

9.4 实验室空白试验

按照与试样的测定（9.3）相同的步骤进行实验室空白试样（8.3）的测试。

10 结果计算与表示

10.1 结果计算

样品中的硫化物的质量浓度，按照公式（3）进行计算：

$$\rho = \frac{(A - A_0 - a)}{b} \times D \quad (3)$$

式中： ρ ——样品中硫化物的质量浓度，mg/L；

A ——试样的吸光度；

A_0 ——实验室空白的吸光度；

a ——校准曲线的截距；

b ——校准曲线的斜率，L/mg；

D ——试样稀释倍数。

10.2 结果表示

当测定结果 <1.00 mg/L时，测定结果小数位数的保留与方法检出限一致；当测定结果 ≥ 1.00 mg/L时，保留3位有效数字。

11 准确度

11.1 精密度

6家实验室分别对硫化物浓度为1.53 mg/L的统一有证标准样品及浓度为0.02 mg/L、0.50 mg/L和1.80 mg/L的统一标准样品进行了6次重复测定：实验室内相对标准偏差分别为：0.35%~7.8%、3.3%~10%、0.77%~2.5%和0.32%~2.5%；实验室间相对偏差分别为：2.4%、7.2%、3.1%和4.4%；重复性限分别为0.15 mg/L、0.003 mg/L、0.025 mg/L和0.071 mg/L；再现性限分别为0.17 mg/L、0.005 mg/L、0.049 mg/L和0.24 mg/L。

6家实验室分别对硫化物加标浓度为0.05 mg/L、0.50 mg/L和1.00 mg/L的统一地表水样品进行了6次重复测定：实验室内相对标准偏差分别为1.6%~7.3%、0.63%~3.3%和0.73%~3.4%；实验室间相对标准偏差分别为12%、11%和8.8%；重复性限为0.008 mg/L、0.029 mg/L和0.063 mg/L；再现性限为0.017 mg/L、0.15 mg/L和0.25 mg/L。

6家实验室分别对硫化物加标浓度为0.02 mg/L、0.10 mg/L和0.25 mg/L的统一海水样品进行了6次重复测定：实验室内相对标准偏差分别为4.8%~15%、0.84%~7.1%和0.30%~3.4%；实验室间相对标准偏

差分别为5.0%、11%和2.5%；重复性限为0.005 mg/L、0.013 mg/L和0.015 mg/L；再现性限为0.005 mg/L、0.033 mg/L和0.022 mg/L。

6家实验室分别对硫化物加标浓度为0.50 mg/L、1.00 mg/L和2.00 mg/L的统一生活污水样品进行了6次重复测定：实验室内相对标准偏差分别为1.1%~3.6%、0.78%~5.3%和1.4%~6.8%；实验室间相对标准偏差分别为6.4%、3.4%和5.5%；重复性限为0.031 mg/L、0.085 mg/L和0.21 mg/L；再现性限为0.090 mg/L、0.12 mg/L和0.36 mg/L。

6家实验室分别对硫化物平均测定浓度为0.188 mg/L，加标浓度为0.15 mg/L和0.30 mg/L的统一地下水样品进行了6次重复测定：实验室内相对标准偏差分别为0.82%~17%、0.86%~5.8%和0.77%~9.3%；实验室间相对标准偏差分别为11%、6.6%和3.5%；重复性限为0.035 mg/L、0.028 mg/L和0.052 mg/L；再现性限为0.066 mg/L、0.067 mg/L和0.067 mg/L。

6家实验室分别对硫化物平均测定浓度为1.16 mg/L，加标浓度为0.60 mg/L和2.00 mg/L的统一工业废水样品进行了6次重复测定：实验室内相对标准偏差分别为0.33%~4.0%、0.61%~4.6%和0.60%~5.4%；实验室间相对标准偏差分别为11%、5.0%和5.9%；重复性限为0.070 mg/L、0.13 mg/L和0.25 mg/L；再现性限为0.26 mg/L、0.27 mg/L和0.57 mg/L。

6家实验室分别对硫化物平均测定浓度范围为未检出至3.14 mg/L的当地典型工业废水非统一实际样品进行测定，实验室内相对标准偏差为1.4%~6.9%。

11.2 正确度

6家实验室分别对硫化物浓度为1.53 mg/L的统一有证标准样品及浓度为0.02 mg/L、0.50 mg/L和1.80 mg/L的统一标准样品进行了6次重复测定：相对误差范围分别为：-3.9%~2.3%、-5.0%~15%、-2.9%~5.4%和-4.4%~8.8%，相对误差最终值分别为：-0.40%±4.8%、5.0%±17%、0.062%±6.2%和1.5%±8.6%。

6家实验室分别对硫化物加标浓度为0.05 mg/L、0.50 mg/L和1.00 mg/L的统一地表水样品进行了6次重复测定：加标回收率范围分别为：88.6%~96.7%、81.6%~113%和87.8%~112%，加标回收率最终值分别为：92.5%±7.2%、95.6%±20%和97.3%±17%。

6家实验室分别对硫化物加标浓度为0.02 mg/L、0.10 mg/L和0.25 mg/L的统一海水样品进行了6次重复测定：加标回收率范围分别为：85.4%~100%、81.9%~111%和96.2%~103%，加标回收率最终值分别为：95.0%±10%、99.6%±22%和99.9%±4.8%。

6家实验室分别对硫化物加标浓度为0.50 mg/L、1.00 mg/L和2.00 mg/L的统一生活污水样品进行了6次重复测定：加标回收率范围分别为：83.6%~102%、91.4%~100%和92.6%~108%，加标回收率最终值分别为：95.3%±12%、97.7%±6.6%和99.6%±11%。

6家实验室分别对硫化物平均测定浓度为0.188 mg/L，加标浓度为0.15 mg/L和0.30 mg/L的统一地下水样品进行了6次重复测定：加标回收率范围分别为：91.1%~101%和89.9%~101%，加标回收率最终值分别为：95.5%±7.4%和96.6%±7.4%。

6家实验室分别对硫化物平均测定浓度为1.16 mg/L，加标浓度为0.60 mg/L和2.00 mg/L的统一工业废水样品进行了6次重复测定：加标回收率范围分别为：90.8%~112%和91.4%~108%，加标回收率最终值分别为：100%±16%和98.6%±12%。

6家实验室分别对硫化物平均测定浓度范围为未检出至1.34 mg/L，加标浓度范围为0.040 mg/L~

2.0 mg/L 的当地典型工业废水非统一实际样品进行测定，实验室内加标回收率为 77.9%~105%。

12 质量保证和质量控制

12.1 每批样品（≤20 个）应至少做 1 个实验室空白，实验室空白试验的吸光度应低于 0.0030。否则应检查实验用水、试剂纯度以及器皿的污染状况。

12.2 校准曲线应至少包含 6 个浓度点（含零浓度点），校准曲线相关系数应≥0.999。每批样品（≤20 个）应测定 1 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在±10%以内。否则，应重新绘制校准曲线。

12.3 每批样品（≤20 个）至少测定 10%的平行样，样品数量少于 10 个时，应至少测定 1 个平行样，平行双样测定结果的相对偏差应在±25%以内。

12.4 每批样品（≤20 个）至少测定 1 个有证标准样品或基体加标样品。有证标准样品测定值应在其给出的不确定度范围内，基体加标回收率应在 75%~120%之间。

13 废物处置

实验室产生的废物应置于密闭容器中集中收集，分类保存，并做好相应标识，依法委托有资质的单位进行处理。

14 注意事项

14.1 气相分子吸收光谱仪的吸光管应保持清洁、干燥。

14.2 在分析样品时，将仪器的尾气输出接口连接填充乙酸铅棉（6.14）的导管，或将尾气导入氢氧化钠溶液（6.19），对实验过程中产生的 H₂S 气体进行吸收处理；

14.3 分析样品前、测定高盐度样品或者长时间测定后，应使用载流液（6.18）清洗气相分子吸收光谱仪的样品进样管或进样器输送管等。

附 录 A
(规范性附录)
样品预处理方法

A.1 絮凝沉淀分离法

A.1.1 试剂和材料

A.1.1.1 硝酸锌 $[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 。

A.1.1.2 碳酸钠溶液： $w(\text{Na}_2\text{CO}_3)=1.5\%$ 。

称取 1.5 g 无水碳酸钠（6.16）溶于 98.5 ml 水中。

A.1.1.3 硝酸锌溶液： $w[(\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})]=3\%$ 。

称取 3.0 g 硝酸锌（A.1.1.1）溶于 97.0 ml 水中。

A.1.1.4 碳酸锌絮凝剂。

使用时将碳酸钠溶液（A.1.1.2）和硝酸锌溶液（A.1.1.3）等体积混合。

A.1.2 仪器和设备

A.1.2.1 离心机。

A.1.2.2 一般实验室常用仪器和设备。

A.1.3 操作步骤

将现场已固定水样摇匀后取 50 ml 转移至量筒中，加入 2 ml~10 ml 碳酸锌絮凝剂（A.1.1.4），经离心机离心分层后，将上层水相弃掉，再用实验用水定容至 50 ml，摇匀后待测。离心条件为 4000 rpm/min，离心 5 min。

A.2 酸化-吹气-吸收法

A.2.1 试剂和材料

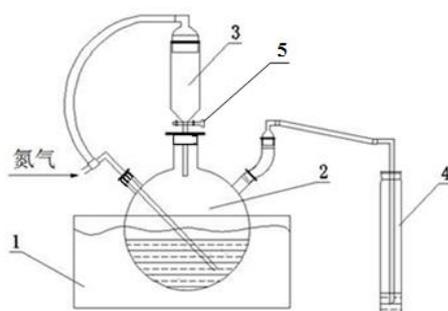
A.2.1.1 盐酸溶液。

量取 250 ml 盐酸（6.3）缓慢注入 250 ml 水中，混匀冷却。

A.2.1.2 氮气：纯度 $\geq 99.999\%$ 。

A.2.2 仪器和设备

A.2.2.1 酸化-吹气-吸收装置（见图 A.1）。



1——水浴；2——500 ml 反应瓶；3——加酸分液漏斗；4——100 ml 吸收管；5——分液漏斗活塞。

图 A.1 硫化物“酸化-吹气-吸收”装置

A.2.2.2 一般实验室常用仪器和设备。

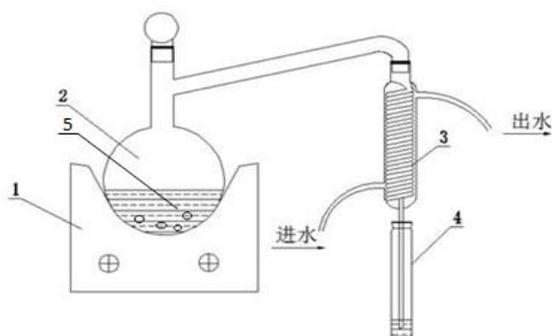
A.2.3 操作步骤

取 200 ml 混匀的水样，或适量样品加水稀释至 200 ml，迅速转移至 500 ml 反应瓶中，再加入 5 ml 抗氧化剂溶液（6.20），轻轻摇动。量取 20.0 ml 氢氧化钠溶液（6.19）于 100 ml 吸收管中作为吸收液后，插入导气管至吸收液面以下，以保证吸收完全。连接好装置，开启水浴装置使温度升至 60 °C~70 °C。接通氮气（A.2.1.2），调节流量至 300 ml/min，5 min 后，关闭气源。关闭加酸分液漏斗活塞，打开分液漏斗顶盖加入 10 ml 盐酸溶液（A.2.1.1）后盖紧，缓慢旋开活塞，接通氮气（A.2.1.2），将反应瓶放入水浴装置中。维持氮气流量为 300 ml/min，连续吹气 30 min，撤下反应瓶，断开导气管，关闭气源。用少量水冲洗导气管，并入吸收液中，定容至 200 ml，待测。

A.3 酸化-蒸馏-吸收法

A.3.1 仪器和设备

A.3.1.1 酸化-蒸馏-吸收装置（见图 A.2）。



1——加热装置；2——500 ml 蒸馏瓶；3——冷凝管；4——100 ml 吸收管；5——防爆玻璃珠。

图 A.2 硫化物“酸化-蒸馏-吸收”装置示意图

A. 3. 1. 2 一般实验室常用仪器和设备。

A. 3. 2 操作步骤

量取200 ml混匀的水样，或适量样品加水稀释至200 ml，迅速转移至500 ml蒸馏瓶中，再加入5 ml抗氧化剂（6.20），轻轻摇动，加数粒玻璃珠。量取20.0 ml氢氧化钠溶液（6.19）于100 ml吸收管中作为吸收液，插入馏出液导管至吸收液液面下，以保证吸收完全。打开冷凝水，向蒸馏瓶中迅速加入10 ml盐酸溶液（A.2.1.1），并立即盖紧塞子，打开温控电炉，调节到适当的加热温度，以2 ml/min~4 ml/min的馏出速度进行蒸馏。当吸收管中的溶液达到约60 ml时，撤下蒸馏瓶，取下吸收管，停止蒸馏。用少量水冲洗冷凝管，并入吸收液中，定容至200 ml，待测。
