

# HJ

## 中华人民共和国国家生态环境标准

HJ 200—2023  
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

本电子版为正式标准文本，由生态环境部环境标准研究所审校排版。

2023-11-27 发布

2024-06-01 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.....	4
10 结果计算与表示.....	5
11 准确度.....	6
12 质量保证和质量控制.....	7
13 废物处置.....	7
14 注意事项.....	7
附录 A（规范性附录） 3 种典型的干扰消除方法.....	8
附录 B（资料性附录） 方法的准确度.....	11

## 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》《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。本标准的附录 A 为规范性附录，附录 B 为资料性附录。

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、辽宁省庄河市环境监测站、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：

- 增加了硫化物的定义、试样的制备、质量保证和质量控制、废物处置以及注意事项等内容；
- 删除了方法适用范围中生活饮用水、气液分离装置的描述、碱性除氧去离子水等内容；
- 修改了试剂的配制、絮凝沉淀分离法、样品的采集与保存以及结果计算与表示；
- 完善了干扰和消除、光源类型、载气类型、标准曲线的建立；
- 细化了仪器参考条件。

自本标准实施之日起，《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 2023 年 11 月 27 日批准。

本标准自 2024 年 6 月 1 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：实验中使用的硫酸、过氧化氢具有腐蚀性，盐酸具有强挥发性和腐蚀性，实验中产生的硫化氢气体具有一定的毒性，试剂配制及前处理过程应在通风橱内操作，按规定要求佩戴防护器具，避免吸入呼吸道或接触皮肤和衣物。

## 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（以 $S^{2-}$ 计）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。

### 3.2

**气相分子吸收光谱法** gas-phase molecular absorption spectrometry

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 方法原理

样品中的硫化物与乙酸锌溶液反应生成硫化锌沉淀，加入盐酸后生成硫化氢，用载气将产生的硫化氢载入气相分子吸收光谱仪的吸光管中，在特征吸收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-比尔定律。

## 5 干扰和消除

5.1 浓度大于 2.5 mg/L 的  $\text{SO}_3^{2-}$ 、1000 mg/L 的  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  以及在紫外区有吸收的挥发性有机物产生正干扰，浓度大于 500 mg/L 的  $\text{SCN}^-$  和浓度大于 5.0 mg/L 的  $\text{NO}_2^-$ （以 N 计）产生负干扰。于 250 ml 样品中加入 1 ml 过氧化氢（6.3）可消除 3200 mg/L  $\text{SO}_3^{2-}$  或 1120 mg/L  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  的干扰，通过絮凝沉淀分离法可消除挥发性有机物和  $\text{SCN}^-$  的干扰，絮凝沉淀分离法操作步骤详见附录 A 中 A.1。

5.2 样品基体复杂、沉淀较多，无法用絮凝沉淀分离法消除干扰时，可通过“酸化-吹气-吸收法”或“酸化-蒸馏-吸收法”消除，操作步骤详见附录 A 中 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的分析纯试剂。实验用水为新制备的去离子水或蒸馏水。

6.1 硫酸（ $\text{H}_2\text{SO}_4$ ）： $\rho=1.84 \text{ g/ml}$ ， $w \in [95.0\%, 98.0\%]$ 。

6.2 盐酸（ $\text{HCl}$ ）： $\rho=1.18 \text{ g/ml}$ ， $w \in [36.0\%, 38.0\%]$ 。

6.3 过氧化氢（ $\text{H}_2\text{O}_2$ ）： $\rho=1.11 \text{ g/cm}^3$ ， $w \geq 30\%$ 。

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

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

6.6 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。

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

6.8 碘（ $\text{I}_2$ ）。

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

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

6.11 氢氧化钠（ $\text{NaOH}$ ）。

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

6.13 乙酸铅棉。

6.14 碘化钾（ $\text{KI}$ ）。

6.15 无水碳酸钠（ $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ）。

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

量取 20.0 ml 硫酸（6.1）缓慢加入到 100 ml 水中，冷却。

6.17 载流液。

用盐酸（6.2）和水按 1:3 的体积比混合。

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

称取 10.0 g 氢氧化钠（6.11）溶于适量水中，稀释至 1000 ml，于聚乙烯瓶中密闭保存。

6.19 抗氧化剂溶液。

称取 4.0 g 抗坏血酸（6.10）、0.2 g 乙二胺四乙酸二钠（6.12）、0.6 g 氢氧化钠（6.11）溶于 100 ml 水中，转入棕色试剂瓶中。临用现配。

6.20 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（6.4）溶于适量水中，稀释至 1000 ml，若浑浊应过滤后使用。

6.21 淀粉溶液： $\rho=10 \text{ g/L}$ 。

称取 1.0 g 可溶性淀粉（6.9），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，稀释至 100 ml，冷却后贮存于试剂瓶中。临用现配。

6.22 重铬酸钾标准溶液： $c(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)=16.67\text{ mmol/L}$ 。

准确称取 4.9032 g 重铬酸钾（6.6）溶解于 100 ml 水中，移入 1000 ml 容量瓶，用水定容至标线。

6.23 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（6.7）溶解于水中，加入 1 g 无水碳酸钠（6.15），移入 1000 ml 棕色容量瓶中，用水定容至标线。放置 7 d 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（6.14）及 50 ml 水，加入 15.00 ml 重铬酸钾标准溶液（6.22）及 5 ml 硫酸溶液（6.16），密塞混匀，置于暗处 5 min，用待标定的硫代硫酸钠标准溶液滴定至溶液呈淡黄色，加入 1 ml 淀粉溶液（6.21），继续滴定至蓝色刚好消失，记录硫代硫酸钠标准溶液的用量；同时以 15.00 ml 水代替重铬酸钾标准溶液（6.22）作为空白样品滴定。

硫代硫酸钠标准溶液的摩尔浓度按公式（1）计算。

$$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = \frac{c(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \times V_0 \times 6}{(V_1 - V_2) \times 1000} \quad (1)$$

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；

$c(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)$ ——重铬酸钾标准溶液的摩尔浓度，mmol/L；

$V_0$ ——加入的重铬酸钾标准溶液体积，ml；

6——标定过程的化学反应计量方程式中，硫代硫酸钠和重铬酸钾的摩尔比；

$V_1$ ——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；

1000——mmol/L 转换为 mol/L 的单位换算系数。

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

准确移取 10.00 ml 硫代硫酸钠标准溶液（6.23）于 100 ml 棕色容量瓶中，用水定容至标线。临用现配。

6.25 碘标准溶液： $c(\text{I}_2)=5.00\text{ mmol/L}$ 。

准确称取 1.27 g 碘（6.8）于烧杯中，加入 10.0 g 碘化钾（6.14），用少量水溶解后，移入 1000 ml 棕色容量瓶中，定容至标线。临用现配。

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

可购买市售有证标准溶液，也可自行配制。配制方法如下：取 1 g~2 g 硫化钠（6.5），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 ℃ 以下避光冷藏保存。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（6.18）、10.00 ml 待标定的硫化物标准溶液及 20.00 ml 碘标准溶液（6.25）。用水稀释至约 60 ml，加 5 ml 硫酸溶液（6.16），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（6.24）滴定至溶液呈淡黄色，加 1 ml 淀粉溶液（6.21），继续滴定至蓝色刚好消失，记录硫代硫酸钠标准滴定溶液（6.24）的用量；同时以 10.00 ml 水代替硫化物标准溶液作为空白样品滴定。

硫化物标准溶液的质量浓度按公式（2）计算。

$$\rho(\text{S}^{2-}) = \frac{c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \times (V_3 - V_4) \times 32.07 \times 1000}{2 \times V_5} \quad (2)$$

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

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

## HJ 200—2023

$V_3$ ——滴定空白样品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;

32.07——硫化物 ( $S^{2-}$ ) 的摩尔质量, g/mol;

1000——g 转换为 mg 的单位换算系数;

2——标定过程的化学反应计量方程式中, 硫代硫酸钠和硫化物的摩尔比;

$V_5$ ——待标定的硫化物标准溶液体积, ml。

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

加入 2.0 ml 氢氧化钠溶液 (6.18) 和适量的水于 100 ml 棕色容量瓶中, 再加入一定量的硫化物标准溶液 (6.26), 用水定容至标线, 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。

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

加入 2.0 ml 氢氧化钠溶液 (6.18) 和适量的水于 100 ml 棕色容量瓶中, 再加入一定量的硫化物标准溶液 (6.26), 用水定容至标线, 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。

6.29 载气: 氮气 (纯度  $\geq 99.9\%$ ) 或空气。使用无油空气泵或空气发生器现场制备空气作为载气来源时, 气体出口需连接带变色硅胶的净化器, 以去除空气中水分的干扰。

## 7 仪器和设备

7.1 采样瓶: 棕色具塞磨口玻璃瓶, 250 ml。

7.2 气相分子吸收光谱仪: 配备氘灯或锌 (Zn) 空心阴极灯, 具均质吹扫功能, 内置气-液分离装置等。

7.3 比色管: 磨口具塞, 玻璃材质, 100 ml。

7.4 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 GB 17378.3、HJ 91.1、HJ 91.2、HJ 164 和 HJ 442.3 的相关规定采集样品。采样时, 向采样瓶 (7.1) 中加 0.5 ml 乙酸锌溶液 (6.20) 后加样品近满瓶, 用氢氧化钠溶液 (6.18) 调节样品 pH 值至 10~12 之间, 最后加 0.5 ml 抗氧化剂溶液 (6.19), 迅速加盖, 不留液上空间。硫化物含量较高时应酌情增加乙酸锌溶液 (6.20) 直至沉淀完全。避光保存, 于 4 d 内测定。

### 8.2 试样的制备

将采集好的样品 (8.1) 摇匀, 使沉淀均匀分布, 移取适量至气相分子吸收光谱仪 (7.2) 的样品管, 待测。超过标准曲线最高点浓度的样品可适当稀释后待测。

### 8.3 实验室空白试样的制备

用实验用水代替样品 (8.1), 按照与试样的制备 (8.2) 相同的步骤制备实验室空白试样。

## 9 分析步骤

### 9.1 仪器参考条件

开启仪器预热, 按照仪器说明书连接管路和线路。按表 1 中的参考条件设置仪器 (或根据仪器运行

状况，参考仪器说明书优化)。将载流液(6.17)接入系统，清洗管路2~3次，待开机约20 min后或1 min内基线漂移在±0.0005以内时开始测定。

表1 仪器参考条件

项目	技术指标
光源	氙灯/锌(Zn)空心阴极灯
载气	空气/氮气
载气流量	0.1 L/min~0.2 L/min
气源输出压力	0.3 MPa~0.4 MPa
测量方式	峰高/峰面积
工作波长	202.6 nm

## 9.2 标准曲线的建立

取7支比色管(7.3)，各加入20 ml氢氧化钠溶液(6.18)，分别移取0 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I(6.27)于比色管中，用水定容至标线。此标准曲线系列质量浓度分别为：0 mg/L、0.020 mg/L、0.050 mg/L、0.100 mg/L、0.500 mg/L、1.00 mg/L、2.00 mg/L，可根据样品的实际情况在仪器允许的线性范围内适当调整标准曲线系列质量浓度点。如所用仪器具有自动稀释功能，可将硫化物标准使用液II(6.28)放置于自动进样器进样盘上。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。以标准曲线系列的质量浓度为横坐标，以其对应的扣除空白后的吸光度为纵坐标，建立标准曲线。

## 9.3 试样的测定

按照与标准曲线的建立(9.2)相同的仪器条件测定试样(8.2)。

## 9.4 实验室空白试验

按照与试样的测定(9.3)相同的步骤测定实验室空白试样(8.3)。

# 10 结果计算与表示

## 10.1 结果计算

样品中硫化物(以S<sup>2-</sup>计)的质量浓度，按照公式(3)计算。

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

式中： $\rho$ ——样品中硫化物(以S<sup>2-</sup>计)的质量浓度，mg/L；

$A$ ——试样的吸光度；

$A_0$ ——实验室空白试样的吸光度；

$a$ ——标准曲线的截距；

$b$ ——标准曲线的斜率，L/mg；

$D$ ——试样的稀释倍数。



## 10.2 结果表示

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

## 11 准确度

### 11.1 精密度

6 个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 0.020 mg/L、0.500 mg/L 和 1.80 mg/L 的统一空白加标样品重复测定 6 次：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%；实验室间相对标准偏差分别为 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 个实验室分别对硫化物加标浓度为 0.050 mg/L、0.500 mg/L 和 1.00 mg/L 的地表水统一样品重复测定 6 次：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%；重复性限分别为 0.008 mg/L、0.029 mg/L 和 0.063 mg/L；再现性限分别为 0.017 mg/L、0.15 mg/L 和 0.25 mg/L。

6 个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 0.150 mg/L 和 0.300 mg/L 的地下水统一样品重复测定 6 次：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%；重复性限分别为 0.035 mg/L、0.028 mg/L 和 0.052 mg/L；再现性限分别为 0.066 mg/L、0.067 mg/L 和 0.067 mg/L。

6 个实验室分别对硫化物加标浓度为 0.500 mg/L、1.00 mg/L 和 2.00 mg/L 的生活污水统一样品重复测定 6 次：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%；重复性限分别为 0.031 mg/L、0.085 mg/L 和 0.21 mg/L；再现性限分别为 0.090 mg/L、0.12 mg/L 和 0.36 mg/L。

6 个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 0.600 mg/L 和 2.00 mg/L 的工业废水统一样品重复测定 6 次：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%；重复性限分别为 0.070 mg/L、0.13 mg/L 和 0.25 mg/L；再现性限分别为 0.26 mg/L、0.27 mg/L 和 0.57 mg/L。

6 个实验室分别对硫化物加标浓度为 0.020 mg/L、0.100 mg/L 和 0.250 mg/L 的海水统一样品重复测定 6 次：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%；重复性限分别为 0.005 mg/L、0.013 mg/L 和 0.015 mg/L；再现性限分别为 0.005 mg/L、0.033 mg/L 和 0.022 mg/L。

6 个实验室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样品重复测定 6 次：实验室内相对标准偏差为 1.4%~6.9%。

方法精密度结果汇总参见附录 B 中表 B.1。

### 11.2 正确度

6 个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 0.020 mg/L、0.500 mg/L 和 1.80 mg/L 的统一空白加标样品重复测定 6 次：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% $\pm$ 4.8%、5.0% $\pm$ 17%、0.062% $\pm$ 6.2%和 1.5% $\pm$ 8.6%。

6 个实验室分别对硫化物加标浓度为 0.050 mg/L、0.500 mg/L 和 1.00 mg/L 的地表水统一样品重复

测定 6 次：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 个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 0.150 mg/L 和 0.300 mg/L 的地下水统一样品重复测定 6 次：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 个实验室分别对硫化物加标浓度为 0.500 mg/L、1.00 mg/L 和 2.00 mg/L 的生活污水统一样品重复测定 6 次：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 个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 0.600 mg/L 和 2.00 mg/L 的工业废水统一样品重复测定 6 次：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 个实验室分别对硫化物加标浓度为 0.020 mg/L、0.100 mg/L 和 0.250 mg/L 的海水统一样品重复测定 6 次：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 个实验室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~2.00 mg/L 的当地典型工业废水非统一样品重复测定 6 次：实验室内加标回收率为 77.9%~105%。

方法正确度结果汇总参见附录 B 中表 B.2 和表 B.3。

## 12 质量保证和质量控制

12.1 每 20 个或每批次样品（少于 20 个）应至少做 1 个实验室空白，其测定结果应低于方法检出限。否则应检查实验用水、试剂纯度以及器皿的污染状况。

12.2 标准曲线应至少包含 6 个浓度点（含零浓度点），标准曲线相关系数应 $\geq 0.999$ 。每 20 个或每批次样品（少于 20 个）应测定 1 个标准曲线中间点浓度的标准溶液，其测定结果与标准曲线该点浓度的相对误差应在 $\pm 10\%$ 以内。否则，应重新建立标准曲线。

12.3 每 20 个或每批次样品（少于 20 个）应至少测定 1 个平行样，平行样测定结果的相对偏差应在 $\pm 25\%$ 以内。

12.4 每 20 个或每批次样品（少于 20 个）应至少测定 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

实验过程中产生的废物应集中收集，分类保存，并做好相应标识，依法处置。

## 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，将仪器设备分析产生的尾气输出接口连接填充乙酸铅棉（6.13）的导管，或将尾气导入氢氧化钠溶液（6.18），对实验过程中产生的硫化氢气体吸收处理后接入排风系统。

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（6.17）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，直至实验室空白试样测定结果低于方法检出限。

附录 A  
(规范性附录)  
3 种典型的干扰消除方法

A.1 絮凝沉淀分离法

A.1.1 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去离子水或蒸馏水。

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 (6.15) 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。

将碳酸钠溶液 (A.1.1.2) 和硝酸锌溶液 (A.1.1.3) 按 1:1 体积比混合, 临用现配。

A.1.2 仪器和设备

A.1.2.1 离心机: 转速可达 4000 r/min, 相对离心力可达  $3170 \times g$ , 配备 100 ml 离心管 (具密封盖)。

A.1.2.2 一般实验室常用仪器和设备。

A.1.3 操作步骤

量取 50 ml 样品至 100 ml 离心管中, 加入 2 ml~10 ml 碳酸锌絮凝剂 (A.1.1.4), 经离心机 (A.1.2.1) 离心分层后, 将上层水相弃掉, 再用水定容至 50 ml, 摇匀后待测。离心条件为 4000 r/min, 离心 5 min。

A.2 酸化-吹气-吸收法

A.2.1 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去离子水或蒸馏水。

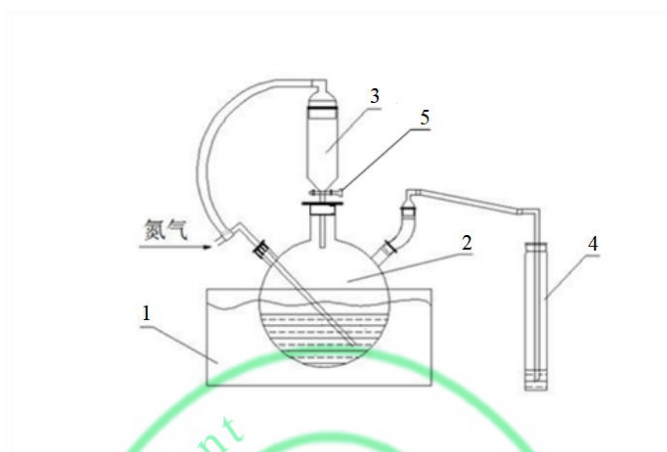
A.2.1.1 盐酸溶液。

量取 250 ml 盐酸 (6.2) 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 (其示意图见图 A.1)。



1——水浴；2——500 ml 反应瓶；3——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”装置示意图

#### A.2.2.2 一般实验室常用仪器和设备。

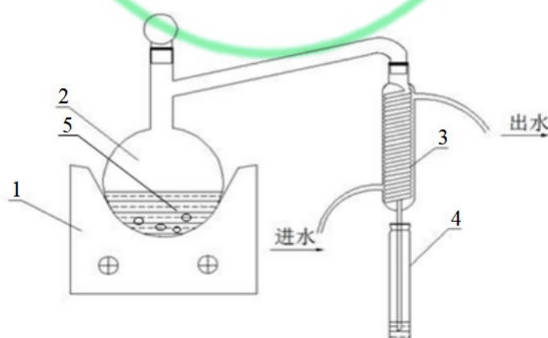
#### A.2.3 操作步骤

量取 200 ml 混匀的样品，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（6.19），轻轻摇动。量取 20.0 ml 氢氧化钠溶液（6.18）于 100 ml 吸收管中作为吸收液，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，将吸收液转移至 200 ml 容量瓶，定容至标线，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（其示意图见图 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

## HJ 200—2023

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 混匀的样品，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 抗氧化剂溶液（6.19），轻轻摇动，加数粒玻璃珠。量取 20.0 ml 氢氧化钠溶液（6.18）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。用少量水冲洗馏出液导管，并入吸收液中，将吸收液转移至 200 ml 容量瓶，定容至标线，待测。



附录 B  
(资料性附录)  
方法的准确度

6 家实验室测定的精密度和正确度结果汇总见表 B.1~表 B.3。

表 B.1 方法精密度

样品类型	样品浓度 (mg/L)	加标浓度 (mg/L)	测定结果 平均值 (mg/L)	实验室内 相对标准偏差 (%)	实验室间 相对标准偏差 (%)	重复性限 (mg/L)	再现性限 (mg/L)
标准样品	1.53±0.12	—	1.52	0.35~7.8	2.4	0.15	0.17
空白加标样 1	—	0.020	0.021	3.3~10	7.2	0.003	0.005
空白加标样 2	—	0.500	0.500	0.77~2.5	3.1	0.025	0.049
空白加标样 3	—	1.80	1.82	0.32~2.5	4.4	0.071	0.24
地表水	ND~0.015	0.050	0.049	1.6~7.3	12	0.008	0.017
		0.500	0.481	0.63~3.3	11	0.029	0.15
		1.00	0.976	0.73~3.4	8.8	0.063	0.25
地下水	0.188	—	0.188	0.82~17	11	0.035	0.066
		0.150	0.332	0.86~5.8	6.6	0.028	0.067
		0.300	0.478	0.77~9.3	3.5	0.052	0.067
生活污水	ND	0.500	0.476	1.1~3.6	6.4	0.031	0.090
		1.00	0.977	0.78~5.3	3.4	0.085	0.12
		2.00	1.99	1.4~6.8	5.5	0.21	0.36
工业废水	1.16	—	1.16	0.33~4.0	7.9	0.070	0.26
		0.600	1.77	0.61~4.6	5.0	0.13	0.27
		2.00	3.14	0.60~5.4	5.9	0.25	0.57
海水	ND	0.020	0.019	4.8~15	5.0	0.005	0.005
		0.100	0.100	0.84~7.1	11	0.013	0.033
		0.250	0.250	0.30~3.4	2.5	0.015	0.022
当地典型废水	ND~1.34	0.040~2.00	—	1.4~6.9	—	—	—

注：ND 为浓度低于检出限。

表 B.2 方法正确度（标准样品）

样品类型	样品浓度 (mg/L)	相对误差 (%)	相对误差最终值 (%)
标准样品	1.53±0.12	-3.9~2.3	-0.40±4.8
空白加标样 1	0.020	-5.0~15	5.0±17
空白加标样 2	0.500	-2.9~5.4	0.062±6.2
空白加标样 3	1.80	-4.4~8.8	1.5±8.6

表 B.3 方法正确度（实际样品）

样品类型	样品浓度 (mg/L)	加标浓度 (mg/L)	加标回收率 (%)	加标回收率最终值 (%)
地表水	ND~0.015	0.050	88.6~96.7	92.5±7.2
		0.500	81.6~113	95.6±20
		1.00	87.8~112	97.3±17
地下水	0.188	0.150	91.1~101	95.5±7.4
		0.300	89.9~101	96.6±7.4
生活污水	ND	0.500	83.6~102	95.3±12
		1.00	91.4~100	97.7±6.6
		2.00	92.6~108	99.6±11
工业废水	1.16	0.600	90.8~112	100±16
		2.00	91.4~108	98.6±12
海水	ND	0.020	85.4~100	95.0±10
		0.100	81.9~111	99.6±22
		0.250	96.2~103	99.9±4.8
当地典型废水	ND~1.34	0.040~2.00	77.9~105	—

注：ND 为浓度低于检出限。