

中华人民共和国国家环境保护标准

HJ□□□—20□□

土壤和沉积物 硫化物的测定

亚甲基蓝分光光度法

**Soil and sediment-Determination of sulfide-
Methylene blue spectrophotometric method**

(征求意见稿)

20□□-□□-□□发布

20□□-□□-□□实施

环 境 保 护 部 发 布

目 录

| | |
|-------------------|----|
| 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 干扰及消除..... | 1 |
| 6 试剂和材料..... | 1 |
| 7 仪器和设备..... | 4 |
| 8 样品..... | 5 |
| 9 分析步骤..... | 6 |
| 10 结果计算与表示..... | 6 |
| 11 精密度和准确度..... | 7 |
| 12 质量保证和质量控制..... | 8 |
| 13 废物处理 | 8 |

前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》，保护环境，保障人体健康，规范土壤和沉积物中硫化物的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定土壤和沉积物中硫化物的亚甲基蓝分光光度法。

本标准为首次制定。

本标准由环境保护部科技标准司组织制订。

本标准主要起草单位：天津市环境监测中心。

本标准主要验证单位：辽宁省环境监测实验中心、内蒙古环境监测中心站、福州市环境监测中心站、湖南省环境监测中心站、天津市滨海新区环境保护监测站、扬州市环境监测中心站。

本标准由环境保护部 20□□年□□月□□日批准。

本标准自 20□□年□□月□□日起实施。

本标准由环境保护部解释。

土壤和沉积物 硫化物的测定 亚甲基蓝分光光度法

警告：本方法所使用的试剂具有一定的腐蚀性，操作时应按规定要求佩戴防护器具，避免与这些化学品的直接接触，样品前处理过程应在通风橱中进行。

1 适用范围

本标准规定了测定土壤和沉积物中硫化物的亚甲基蓝分光光度法。

本标准适用于土壤和沉积物中硫化物的测定。

当土壤取样量为 20.00 g 时，硫化物检出限为 0.04 mg/kg，测定下限为 0.16 mg/kg；当沉积物取样量为 5.00 g 时，硫化物检出限为 0.13 mg/kg，测定下限为 0.52 mg/kg。

2 规范性引用文件

本标准内容引用了下列文件或其中的条款。凡是不注日期的引用文件，其有效版本适用于本标准。

HJ 25.2 场地环境监测技术导则

GB17378.3 海洋监测规范 第 3 部分:样品采集、贮存与运输

GB17378.5 海洋监测规范 第 5 部分:沉积物分析

HJ 613 土壤 干物质和水分的测定 重量法

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

硫化物 sulfide

土壤和沉积物中的酸溶性硫化物。

4 方法原理

土壤和沉积物样品中的硫化物经酸化生成硫化氢气体后，被氢氧化钠吸收生成硫化钠。硫离子与N,N-二甲基对苯二胺、硫酸铁胺反应生成亚甲基蓝，665 nm处测定。

5 干扰及消除

单质硫对规定条件下硫化物的测定无干扰。亚硝酸盐浓度（以 N 计）为 5.0 mg/L 时，回收率偏低，仅为 50.7%。亚硫酸盐、亚硫酸氢盐、硫代硫酸盐对硫化物的测定无干扰。

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和不含目标化合物的去离子水。

6.1 去离子水：

将蒸馏水通过离子交换柱制得去离子水，或市售。

6.2 浓硫酸: $\rho=1.84$ g/ml。

6.3 浓盐酸: $\rho(\text{HCl})=1.19$ g/ml, 优级纯。

6.4 硫酸溶液: (1+5)

6.5 盐酸溶液: (1+1)

6.6 氢氧化钠 (NaOH)。

6.7 N, N-二甲基对苯二胺盐酸盐 $[\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2\cdot 2\text{HCl}]$ 。

6.8 硫酸铁铵 $[\text{Fe}(\text{NH}_4)(\text{SO}_4)_2\cdot 12\text{H}_2\text{O}]$ 。

6.9 淀粉。

6.10 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 110°C 烘干 2h, 干燥箱内冷却, 备用。

6.11 碘 (I_2)。

6.12 碘化钾 (KI)。

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

6.14 无水碳酸钠 (Na_2CO_3)。

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

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

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

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

6.19 抗氧化剂溶液

称取 2 g 抗坏血酸 (6.17)、0.1 g 乙二胺四乙酸二钠 (6.18)、0.5 g 氢氧化钠 (6.6) 溶于 100 ml 水 (6.1) 中, 摇匀并贮存于棕色试剂瓶中。

6.20 氢氧化钠溶液, $\rho(\text{NaOH})=10$ g/L

称取 10 g 氢氧化钠 (6.6) 溶于 1 000 ml 水 (6.1) 中, 摇匀。

6.21 N,N-二甲基对苯二胺溶液: $\rho(\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2\cdot 2\text{HCl})=2$ g/L

称取 2 g N, N-二甲基对苯二胺盐酸盐 $[\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2\cdot 2\text{HCl}]$ (6.7) 溶于 200 ml 水 (6.1) 中, 缓缓加入 200 ml 浓硫酸 (6.2), 冷却后用水 (6.1) 稀至 1 000 ml, 摇匀。此溶液室温下贮存于密闭的棕色瓶内, 可稳定三个月。

6.22 硫酸铁铵溶液: $\rho(\text{Fe}(\text{NH}_4)(\text{SO}_4)_2)=100$ g/L

称取 25 g 硫酸铁铵 $[\text{Fe}(\text{NH}_4)(\text{SO}_4)_2\cdot 12\text{H}_2\text{O}]$ (6.8) 溶于适量水 (6.1) 中, 加入 5 ml 浓硫酸 (6.2), 再用水 (6.1) 稀释至 250 ml, 摇匀。溶液如出现不溶物或浑浊, 应过滤后使用。

6.23 淀粉溶液, $\rho(\text{淀粉})=10$ g/L

称取 1 g 淀粉 (6.9), 用少量水调和成糊状, 慢慢倒入 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。临用现配。

6.24 重铬酸钾标准溶液, $\rho(1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)=0.0100$ mol/L

准确称取 0.4903g 重铬酸钾 (6.10) 溶于水 (6.1) 中, 移入 1 000 ml 容量瓶, 稀释至标线, 摇匀。

6.25 碘标准溶液, $\rho(1/2 I_2)=0.1000 \text{ mol/L}$

准确称取 6.3450 g 碘 (6.11) 溶解于 100 ml 水 (6.1) 中, 加入 20 g 碘化钾 (6.12), 溶解后转移入 500 ml 棕色容量瓶, 稀释至标线, 摇匀。贮存于棕色磨口试剂瓶中, 阴凉处保存。

6.26 硫代硫酸钠标准溶液, $\rho(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)=0.01 \text{ mol/L}$:

称取 2.48 g 硫代硫酸钠 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) (6.13) 溶于水 (6.1) 中, 加入 1 g 无水碳酸钠 (6.14), 转移至 1 000 ml 棕色容量瓶中, 用水稀释至标线, 摇匀。其准确浓度需进行标定。如溶液呈现浑浊, 则须过滤后标定使用。

标定方法: 在 250 ml 碘量瓶中, 加入 1g 碘化钾 (6.12)、50 ml 水 (6.1) 和 15.00 ml 重铬酸钾标准溶液 (6.24), 振摇至完全溶解后, 再加入 5 ml 硫酸溶液 (6.4), 立即密塞摇匀, 于暗处放置 5 min。取出后, 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 1 ml 淀粉溶液 (6.23), 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, 同时作空白滴定。硫代硫酸钠标准溶液的准确浓度按式 (1) 计算:

$$\rho_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} (\text{mg} / \text{L}) = \frac{0.0100 \times 15.00}{V_1 - V_2} \quad (1)$$

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标准溶液的体积, ml。

6.27 乙酸锌溶液, $\rho[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]=10 \text{ g/L}$

称取 10 g 乙酸锌 (6.15) 溶于 1 000 ml 水 (6.1) 中, 摇匀。

6.28 硫化物标准贮备溶液: $\rho(\text{S}^{2-}) \approx 100 \text{ mg/L}$

取一定量结晶状硫化钠 ($\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) (6.16) 于布氏漏斗或小烧杯中, 用水 (6.1) 淋洗除去表面杂质, 用干滤纸吸去水分后, 称取 0.75 g 于约 100 ml 水 (6.1) 中溶解, 用中速定量滤纸过滤至 1 000 ml 棕色容量瓶中, 定容。每次配制硫化物标准使用液之前, 均应标定硫化物标准贮备溶液的浓度。

标定: 在 250 ml 碘量瓶中, 依次加入 50.0 ml 水 (6.1)、10.00 ml 待标定的硫化物标准贮备溶液、20.00 ml 碘标准溶液 (6.25) 和 5 ml 硫酸溶液 (6.4) 后立即摇匀。于暗处放置 5 min, 用硫代硫酸钠标准溶液 (6.26) 滴定至溶液呈淡黄色时, 加 1 ml 淀粉溶液 (6.23), 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, 同时作空白滴定。硫化物的含量按式 (2) 计算:

$$\rho_{S^{2-}}(\text{mg/L}) = \frac{(V_1 - V_2) \times \rho_{Na_2S_2O_3} \times 16.03 \times 1000}{10.00} \quad (2)$$

式中： V_1 ——滴定硫化物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；

$\rho_{Na_2S_2O_3}$ ——硫代硫酸钠标准溶液的浓度，mol/L；

16.03——硫化物($1/2S^{2-}$)的摩尔质量。

硫化物标准贮备溶液也可直接购买市售有证标准物质。

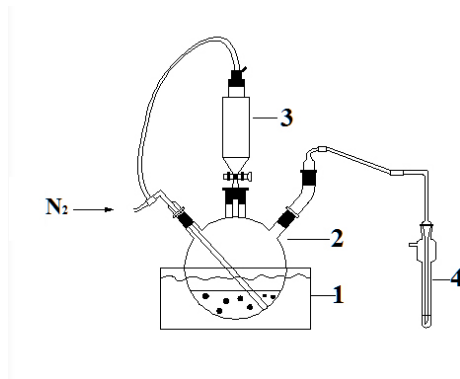
6.29 硫化物标准使用溶液： $\rho(S^{2-})=10.00 \text{ mg/L}$

将一定量新标定的硫化物标准贮备溶液（6.28）移入装有少量水（6.1）的 100 ml 棕色瓶中，用水（6.1）定容，使之成含硫离子浓度为 10.00 mg/L 的硫化物标准使用溶液，临用现配。

6.30 载气：氮气，纯度大于 99.99%。

7 仪器和设备

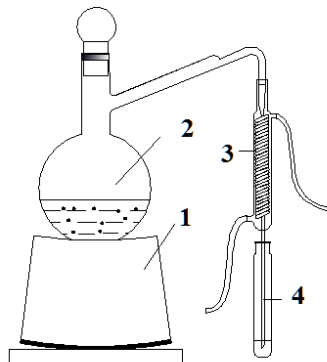
7.1 酸化-吹气-吸收装置（图 1）。



1—水浴；2—反应瓶；3—加酸分液漏斗；4—吸收管

图 1 硫化物酸化-吹气-吸收装置

7.2 蒸馏装置（图 2）。



1—加热装置；2—蒸馏瓶；3—冷凝管；4—吸收管

图 2 硫化物蒸馏装置

7.3 分析天平：精度为 0.01 g。

7.4 分光光度计：带 10 mm 比色皿。

7.5 吸收管：100 ml 比色管。

7.6 一般实验室常用仪器。

8 样品

8.1 样品的采集和保存

按照 HJ 25.2 的相关规定进行土壤样品的采集，按照 GB17378.3 和 GB17378.5 的相关规定进行沉积物样品的采集。

采集后的样品应充满容器，并密封储存于棕色玻璃瓶中，尽快分析。若不能尽快分析，应加入氢氧化钠溶液（6.20）进行固定，土壤样品加入时保证表层土壤湿润，沉积物样品加入时保证上部形成水封，保存期为 4 d；或 4℃ 冷藏保存，保存期为 2 d。

8.2 样品干物质含量和含水率的测定

按照 HJ 613 测定土壤样品的干物质含量，按照 GB17378.5 测定沉积物样品的含水率。

8.3 试样的制备

8.3.1 吹气式

称取 20.0 g 土壤样品或 5.00 g 沉积物样品（若硫化物浓度高，可少取样品），迅速转移至 500 ml 反应瓶中，加入 100 ml 水（6.1），再加入 5 ml 抗氧化剂（6.19），轻轻摇动。量取 10.0 ml 氢氧化钠溶液（6.20）于吸收管中作为吸收液。连接好装置，开启氮气，调整氮气流量至 300 ml/min，通氮气 5 min，以除去反应瓶和吸收管中的氧气，同时将水浴温度升至 100℃。关闭分液漏斗活塞，在分液漏斗中加入 20 ml 盐酸溶液（6.5），打开活塞将酸缓慢注入反应瓶中，将反应瓶放入水浴中开始加热，控制氮气流量在 300 ml/min 左右。30 min 后，停止加热，并加大氮气流量至 500 ml/min 尾吹 10 min 后关闭氮气。用少量水冲洗吸收管各接口，并入吸收液中，待测。

8.3.2 蒸馏式

称取 20.0 g 土壤样品或 5.00 g 沉积物样品（若硫化物浓度高，可少取样品），迅速转移至 500 ml 蒸馏瓶中，加入 100 ml 水（6.1），再加入 5 ml 抗氧化剂（6.19），轻轻摇动，加数粒玻璃珠。量取 10.0 ml 氢氧化钠溶液（6.20）于 100 ml 比色管中作为吸收液，馏出液导管下端要插入吸收液液面下，保证吸收完全。向蒸馏瓶中迅速加入 20 ml 盐酸溶液（6.5），并立即盖紧塞子，打开冷凝水，以 2~4 ml/min 馏出速度进行蒸馏。当吸收管中的溶液达到 60 ml 左右时，停止蒸馏。并用少量水（6.1）冲洗连接管，并入吸收液中，待测。

注 1：如在试样制备过程中，吹气或蒸馏装置发生漏气导致硫化氢挥发，将使硫化物分析产生误差且污染实验室环境，所以在吹气或蒸馏过程中一定要时刻检查装置的气密性。

9 分析步骤

9.1 标准曲线的绘制

取 9 支 100 ml 具塞比色管，各加 10 ml 氢氧化钠溶液（6.20），分别取 0.00、0.50、1.00、2.00、3.00、4.00、5.00、6.00 和 7.00 ml 硫化物标准使用液（6.29）移入各比色管，加水至约 60 ml，沿比色管壁缓慢加入 10 ml N,N-二甲基对苯二胺溶液（6.21），立即密塞并缓慢倒转一次，开小口沿壁加入 1 ml 硫酸铁铵溶液（6.22），立即密塞并充分摇匀。放置 10 min 后，用水（6.1）稀释至标线，摇匀。使用 1 cm 比色皿，以水（6.1）作参比，在波长 665 nm 处测量吸光度。

注2：显色时，加入的N,N-二甲基对苯二胺和硫酸铁铵两种试剂均含有硫酸，所以在加入这两种试剂时，均应沿吸收管壁徐徐加入，然后迅速密塞混匀，避免硫化氢逸出而损失。

9.2 显色

9.2.1 吹气式试样

取下吸收管，加水（6.1）至约60 ml，沿比色管壁缓慢加入 10 ml N,N-二甲基对苯二胺溶液（6.21），立即密塞并缓慢倒转一次，开小口沿壁加入1 ml硫酸铁铵溶液（6.22），立即密塞并充分摇匀，放置10 min。将溶液移入100 ml具塞比色管，用水（6.1）冲洗吸收管，冲洗液并入比色管，用水（6.1）稀至标线，摇匀。使用1 cm比色皿，以水（6.1）作参比，在波长665 nm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。

注3：吹气预处理后，在吸收管内壁和导气管壁上常沾有一定量的硫化物沉淀，如直接将吸收管里的溶液转移到比色管中进行显色，会导致硫化物损失，因此应在吸收管中显色后再转移至比色管定容。

9.2.2 蒸馏式试样

取下比色管，按照标准曲线相同的步骤测定试样吸光度。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。

9.3 空白试验

不加土样，按照 8.3 制备试样，按照 9.2 进行测定。

10 结果计算与表示

10.1 结果计算

10.1.1 土壤样品的结果计算

土壤中硫化物的含量 ω_1 (mg/kg) 按式 (3) 计算：

$$\omega_1 = \frac{\rho}{m \times w_{dm}} \quad (3)$$

式中： ω_1 ——土壤中硫化物的含量，mg/kg；

ρ ——由标准曲线查得的硫化物的含量， μg ；

w_{dm} ——土壤样品的干物质含量，%；

m ——称取土壤样品的质量，g。

10.1.2 沉积物样品的结果计算

沉积物中硫化物的含量 ω_2 (mg/kg) 按式 (4) 计算：

$$\omega_2 = \frac{\rho}{m \times (1 - f)} \quad (4)$$

式中： ω_2 ——沉积物中硫化物的含量，mg/kg；

ρ ——由标准曲线查得的硫化物的含量， μg ；

f ——沉积物样品的含水率，%；

m ——称取沉积物样品的质量，g。

10.2 结果表示

当测定结果小于 1 mg/kg 时，结果保留至小数点后两位；当测定结果大于 1 mg/kg 时，结果保留三位有效数字。

11 精密度和准确度

11.1 精密度

采用吹气式前处理，6家实验室对含硫化物含量为 0.50 mg/kg、1.50 mg/kg、3.00 mg/kg 和 12.0 mg/kg 的统一样品进行了测定，实验室内相对标准偏差为：2.3%~13.4%、3.1%~9.2%、3.6%~9.7%、2.6%~11.8%；实验室间相对标准偏差为：14.1%、14.3%、7.2%、2.8%；重复性限为：0.049 mg/kg、0.067 mg/kg、0.164 mg/kg、0.766 mg/kg；再现性限为：0.179 mg/kg、0.434 mg/kg、0.545 mg/kg、0.822 mg/kg。

采用蒸馏式前处理，6家实验室对含硫化物含量为 0.50 mg/kg、1.50 mg/kg、3.00 mg/kg 和 12.0 mg/kg 的统一样品进行了测定，实验室内相对标准偏差为：5.4%~10.4%、3.7%~11.8%、2.5%~7.8%、1.3%~6.8%；实验室间相对标准偏差为：6.4%、11.7%、6.6%、8.8%；重复性限为：0.018 mg/kg、0.086 mg/kg、0.129 mg/kg、0.499 mg/kg；再现性限为：0.076 mg/kg、0.403 mg/kg、0.481 mg/kg、2.52 mg/kg。

11.2 准确度

采用吹气式前处理，6家实验室对4个土壤样品进行加标分析测定，加标回收率分别为：70.6%~94.8%、75.9%~94.8%、75.4%~101%、73.4%~92.0%；加标回收率最终值为：(84.6 ± 17.2) %、(84.8 ± 15.0) %、(86.9 ± 21.2) %、(83.2 ± 14.4) %。

采用蒸馏式前处理，6家实验室对4个土壤样品进行加标分析测定，加标回收率分别为：67.5%~92.3%、65.0%~94.2%、71.9%~112%、84.5%~103%；加标回收率最终值为：(78.2 ± 17.8) %、(78.3 ± 22.0) %、(85.2 ± 29.2) %、(89.4 ± 13.6) %。

12 质量保证和质量控制

12.1 空白试验

每批样品应至少作一个全程序空白，其测定结果应低于方法检出限。

12.2 校准曲线的测定

校准曲线回归方程的相关系数应大于等于 0.999。每批样品应带一个中间校核点，其测定值与校准曲线相应点浓度的相对偏差不超过 5%。否则，需重新绘制校准曲线。

12.3 平行样测定

每批样品应进行 20%的平行样品测定，当 5 个样品以下时，平行样不少于 1 个。平行双样测量结果相对偏差应在 15%以内。

12.4 样品加标回收率测定

每批样品应进行 10%~20%的回收率测定，样品数不足 10 个时，适当增加加标比率。加标量视被测组分含量而定，含量高的加入被测组分含量的 0.5~1.0 倍，含量低的加 2~3 倍，但加标后被测组分的总量不得超过方法的测定上限。实际样品加标回收率应在 70%~110%以内。

13 废物处理

对实验过程中产生的废液，应放置于适当的密闭容器中保存，并委托有资质的单位进行处理，防止对人员及环境造成危害。
