

《地下水水质分析方法 第108部分：硫化物的  
测定 流动注射-亚甲基蓝分光光度法》  
(征求意见稿)  
编制说明

国家地质实验测试中心

2024年08月20日

# 目次

第一章 工作简况 .....	1
第一节 任务来源 .....	1
第二节 协作单位 .....	1
第三节 制定背景 .....	2
第四节 起草过程 .....	2
第五节 主要起草人 .....	3
第二章 标准编制原则和确定标准主要内容的依据 .....	5
第一节 标准编制的主要原则 .....	5
第二节 确定标准主要内容依据 .....	5
第三章 试验验证的分析、综述报告、技术经济论证及预期的经济效果 .....	7
第一节 仪器工作条件 .....	7
第二节 标准方法的主要条件实验研究 .....	8
第二节 方法线性研究 .....	12
第三节 工作曲线的稳定性 .....	14
第四节 抗氧化剂的选择 .....	16
第五节 方法检出限 .....	17
第六节 方法的精密度 .....	18
第七节 方法质量参数确定 .....	19
第八节 技术经济论证及预期的经济效果 .....	26
第四章 与国际、国外同类标准技术内容的对比情况，或者与测试的国外样品、样机的有关数据对比情况 .....	27
第五章 以国际标准为基础的起草情况，以及是否合规引用或者采用国际国外标准，并说明未采用国际标准的原因 .....	29
第六章 与有关法律、行政法规及相关标准的关系 .....	30
第七章 重大分歧意见的处理经过和依据 .....	31
第八章 涉及专利的有关说明 .....	32
第九章 实施标准的要求，以及组织措施、技术措施、过渡期和实施日期的建议等措施建议 .....	33
第十章 其他应予以说明的事项 .....	34

# 地下水水质分析方法 硫化物的测定 流动注射-亚甲基 蓝分光光度法

## 编制说明

### 第一章 工作简况

#### 第一节 任务来源

本标准源于中央机关基本科研业务费项目：生态地球化学样品标准方法研制（项目编号：CSJ-2021-03；工作起止年限：2021—2022 年；项目负责人：朱云），总体目标为：建立流动注射-分光光度法、电感耦合等离子体法测定水样中的多种污染物；电感耦合等离子体测定区域地球化学样品中的硼；原子荧光光谱法测定生态地球化学评价动植物样品中砷、锑、铋等标准方法。承担单位：国家地质实验测试中心。

该标准 2024 年列入自然资源部标准制修订工作计划，文件名称及文号《自然资源部办公厅关于印发 2024 年度自然资源标准制修订工作计划的通知》（自然资办发〔2024〕36 号），标准计划号：202413019。

#### 第二节 协作单位

参加方法精密度协作试验有 10 家单位（见表 1），代表着地质行业的实验室平均测试水平。

表 1 方法精密度协作试验实验室

代码	单位名称
1	云南省地质矿产勘查开发局中心实验室（国土资源部昆明矿产资源监督检测中心）
2	青海省地质矿产应用测试中心
3	甘肃省有色金属地质勘查局天水矿产勘查院测试中心
4	福建省地质测试研究中心

5	甘肃省地质矿产勘查开发局第三地质矿产勘查院
6	天津市地质矿产测试中心
7	贵州省地质矿产中心实验室
8	河南省矿物岩石测试中心
9	国家地质实验测试中心
10	山东省地质科学研究院

### 第三节 制定背景

水体中的氨氮、硫化物、硝酸盐以及亚硝酸盐是指示水体污染程度的重要指标，准确测定水体中的上述指标，对于环境评估、水污染处理等具有重要意义。在引入流动注射分析仪以前，水体中氨氮、硫化物、硝酸盐以及亚硝酸盐的分析，主要使用分光光度法，分析流程繁琐、试剂及样品消耗量大、检测效率较低。流动注射与分光光谱联用技术能够显著减少试样和试剂的消耗，同时代替手工操作，避免或减少流程中可能带来的污染。开展流动注射在水质分析中标准方法研制，对于测试方法的运行成本，提升测试技术的先进性十分重要。

### 第四节 起草过程

本项目标准方法研究是在基本科研业务费项目《生态地球化学样品标准方法研制》的研究任务基础上于 2021 年 1 月开始启动，根据任务书的要求，查询了水质检测相关的标准和文献资料，明确了本标准制定的主要问题、技术难点、技术路线和实验方案，组织内部专家论证，指出在标准制定过程中应对标准中的检出限、测定限、分析步骤等内容进一步细化，使其更具有可操作性。编制了项目任务书，任务书通过了国家地质实验测试中心组织的相关专家审查查，根据专家意见完成了对任务修改。确定了研制标准的工作内容为：

- 1、《地下水水质分析方法 硫化物的测定 流动注射-亚甲基蓝分光光度法》；
- 2、《地下水水质分析方法 氨氮的测定 流动注射-水杨酸分光光度法》；
- 3、《地下水分析方法 溴及碘量的测定电感耦合等离子体质谱法》
- 4、《区域地球化学样品分析方法 硼量测定 封闭酸溶-电感耦合等离子体质谱法》

本标准方法是其中之一：地下水水质分析方法 硫化物的测定 流动注射-亚甲基蓝分光光度法。

按照工作部署，2022年6月完成了方法试验研究工作，包括6个协作试验用样品的采集和制备、均匀性检验、用有证标准物质对结果进行验证、样品的测定条件研究等，编制了标准分析方法草案。

2022年8月选择了地质行业11家有相关测试经验的并且有资质的实验室，发放了协作试验样品，并在2022年9月完成协作实验数据的回收。2022年10月至12月对11家实验室提交的实验数据进行统计分析，对部分离群数据进行复检，确定分析方法重复性限与再现性限，于23年06月完成了标准方法文本和标准编制说明征求意见稿。

## 第五节 主要起草人

主要编制人员情况，见表2。

表2 主要编制人员

序号	姓名	学历	专业	职称	专业工作年限	对制定标准的具体贡献
1	朱云	博士	材料及环境矿物学	副研	12	项目负责人，项目设计，方法研究，成果提交，编写标准文本及编制说明。
2	郭琳	本科	分析化学	高工	22	参与方法试验和方法验证工作，编写标准文本及编制说明。
3	孙红宾	本科	分析化学	工程师	20	参与方法试验和方法验证工作，编写标准文本及编制说明。
4	于汀汀	硕士	应用化学	工程师	10	参与方法试验和方法验证工作，编写标准文本及编制说明。
5	张欣	硕士	地球化学	工程师	13	参与方法试验以及数据统计工作。
6	王蕾	本科	分析化学	高工	22	参与方法试验和方法验证工作，编写标准文本及编制说明。
7	芦苇	本科	分析化学	工程师	10	参与方法试验和方法验证工作，编写标准文本及编制说明。
8	马生凤	硕士	环境矿物学	正高级工程师	18	指导方法试验，组织方法精密度协作试验工作。
9	安子怡	硕士	分析化学	副研究员	12	标准文本及编制说明修改审查
10	王雪莲	硕士	分析化学	正高级工程师	19	参与方法试验和方法验证工作

11	孟建卫			正高级工程师		参与方法试验和方法验证工作
12	王磊		材料化学	正高级工程师	19	参与方法试验和方法验证工作

## 第二章 标准编制原则和确定标准主要内容的依据

### 第一节 标准编制的主要原则

本标准的编制原则是根据 GB/T1.1-2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草》，GB/T 20001.4-2015《标准编写规则 第4部分：试验方法标准》，GB/T 6379.2-2004/ISO 5725-2:1994《测量方法与结果的准确度（正确度与精密度）第二部分：确定标准测量方法重复性与再现性的基本方法》编制。

### 第二节 确定标准主要内容依据

本标准的主要技术指标包括方法检出限、测定范围（方法定量限～方法测定上限）、精密度、正确度等。

1. 采用 11 个全流程试剂空白，按照方法中规定的仪器条件，将仪器调整到最佳状态，连续测定值的 3 倍标准偏差所相当的分析物浓度为检出限，连续测定值的 10 倍标准偏差所相当的分析物浓度为定量限。

2. 方法测定范围上限一般是通过用相当于样品溶液中分析物浓度范围的标准溶液，按照方法中规定的实验条件，测定元素质量数的强度-浓度校准曲线，测定该实验条件下被测物质的浓度范围，通过线性回归方程一次拟合度检验，本方法线性范围的评价参数为曲线的相关系数  $R^2 \geq 0.9995$ 。测定上限的浓度是一般根据校准曲线线性范围上限乘以稀释倍数并参照地下水样品中的硫化物常规含量确定的。

3. 精密度和正确度是通过按照 GB/T 6379.1—2004《测量方法

与结果的准确度(正确度与精密度)第1部分:总则与定义》的要求,邀请了10个实验室参加方法准确度协作试验,将7个精密度协作试验样品发放到10家实验室,要求对所接受的精密度试验样品所测试的元素提供4个独立分析数据,然后根据GB/T 6379.2—2004《测量方法与结果的准确度(正确度与精密度)第2部分:确定标准测量方法重复性与再现性的基本方法》来对数据统计计算,计算出各元素重复性标准差  $S_r$  和重复性限  $r$ 、再现性标准差  $S_R$  和再现性限  $R$ 、以及它们和含量水平  $m$  之间的函数关系式。正确度是依据《测量方法与结果的准确度(正确度与精密度)第4部分:确定标准测量方法正确度的基本方法》计算出测量方法的偏倚  $\delta$ 。

## 第三章 试验验证的分析、综述报告、技术经济论证及预期的经济效果

### 第一节 仪器工作条件

流动注射分析仪是将反应试剂与被测水样按照一定比例配比,将配比完成的检测样品注入密闭、连续流动载流中,通过检测器对进入流动池的样品进行检测。样品与试剂发生的反应机理与亚甲基蓝分光光度法一致。在酸性条件下,样品通过65℃在线蒸馏释放出H<sub>2</sub>S气体,气态的H<sub>2</sub>S通过气体渗透膜,被氢氧化钠溶液吸收。亚甲基蓝可以将硫化物氧化为硫单质,同时自身被还原为无色产物。通过测定亚甲基蓝在特定波长下的吸光度变化,可以计算出水样中的硫化物含量。

本方法使用 BDFIA-8000 全自动流动注射分析仪(北京宝德仪器有限公司),仪器主要包括自动进样器、蠕动泵、化学反应模块、数据处理系统。

进样时间、进载流时间、到达阀时间控制最终进样体积的大小,进样时间和到达阀时间均需足够长,以保证样品充满整个采样管,并通过过量样品冲洗采样环消除前一个样品的残留,但过长的时间导致大量的系统死体积,推迟样品的出峰时间,即对样品本身浪费,同时造成整个样品测量时间上浪费;注射时间、进载流时间控制样品能否完全进入反应环及清洗采样环,反应环是样品和试剂混合、反应的主要场所,对测量结果的精密度和准确度有很大影响;出峰时间、峰宽、

积分时长三个参数影响仪器读取吸光度的结果，根据样品实际的出峰情况来调整，一定程度上影响方法的灵敏度。

仪器使用进样管、定量阀、反应圈等管路的内径，长度均已固定。进样程序参数是一套系统参数，需兼顾多个参数平衡调整，最终的目标是在提高工作效率的前提下，使每个样品注入体积相同，反应周期和测量频率一致，同时确保样品测量之间无残留影响。综合样品检测频率、方法灵敏度、精密度、检出限等因素，经过反复调整，硫化物(S<sup>2-</sup>) 试验最终进样程序参数见表 3。

表 3 硫化物分析方法进样程序

设置对象	参数	设置对象	参数	设置对象	参数
洗针时间(s):	10	出峰时间(s):	35	进样时间(s):	140
峰宽(s):	80	进载流时间(s):	60	积分开始时间(s):	0
到达阀时间(s):	290	积分时长(s):	80	注射时间(s):	100
样品周期时间(s):	240	蠕动泵转速:	35	温度 1(°C):	65
温度 2(°C):	50				

## 第二节 标准方法的主要条件实验研究

在显色反应中用到的主要试剂有对氨基二甲基苯胺、三氯化铁、磷酸、盐酸、氢氧化钠等。本研究考察了主要试剂的用量条件。

### 3.2.1 显色剂浓度对结果的影响

选择显色剂对氨基二甲基苯胺浓度为 0.4 g/L、0.6 g/L、0.8 g/L、1.0 g/L、1.2 g/L，显色介质为 3M 的盐酸，测定浓度为 1.0 mg/L 的硫化物标准溶液，比较样品测定结果峰面积值。从图 1 可以发现，当显色剂浓度高于 0.6 g/L 后，峰面积趋于稳定，显色剂浓度为 0.8 g/L 时，峰面积值最高，说明显色剂浓度在 0.8 g/L 时，即可满足显色反

应需求。因此，本方法选取显色剂浓度为 0.8 g/L。

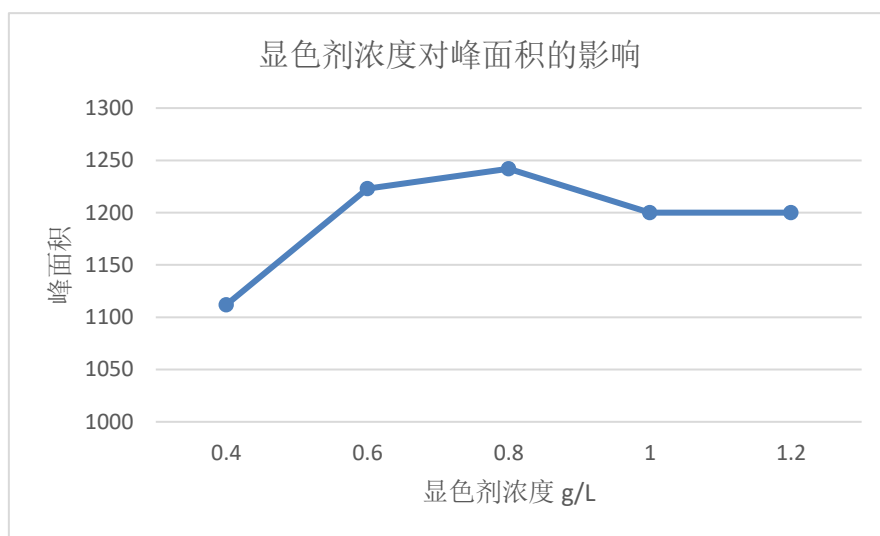


图 1 显色剂浓度对峰面积的影响

### 3.2.2 显色剂酸度对结果的影响

酸度也是影响显色反应的关键因素之一，用于配制显色剂的盐酸溶液是影响体系酸度的重要因素。本研究选取 2 mol/L、2.5 mol/L、3 mol/L、3.5 mol/L、4 mol/L 盐酸溶液配制 0.8 g/L 对氨基二甲基苯胺溶液，测定浓度为 1.0 mg/L 的硫化物标准溶液，比较样品测定结果峰面积值。从图 2 可以发现，随着酸度的增加，吸收峰面积先增加后迅速降低，在盐酸浓度为 3M 时，吸收峰面积值最高。因此，本方法选取显色剂酸度为 3mol/L 盐酸。

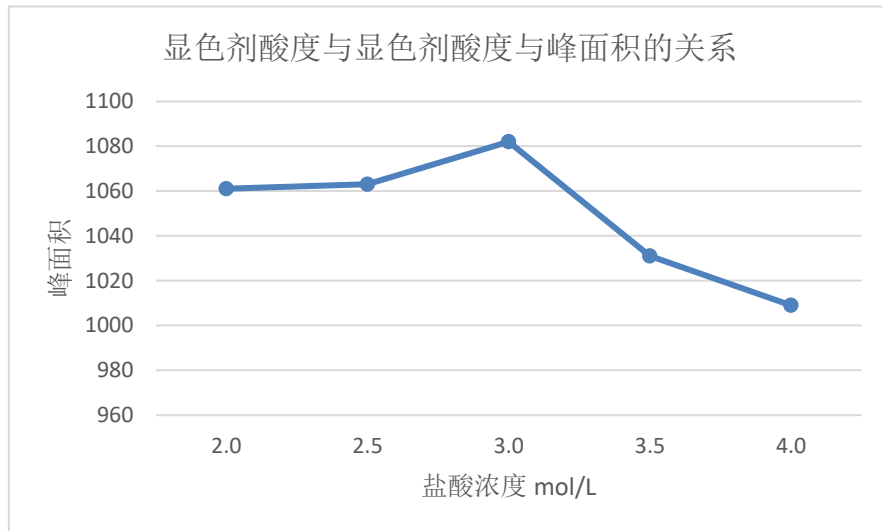


图 2 盐酸浓度对峰面积的影响

### 3.2.3 磷酸浓度对结果的影响

在水样中加入乙酸锌-乙酸钠溶液，可以固定的水样中的  $S^{2-}$ ， $S^{2-}$  与  $Zn^{2+}$  生成硫化锌沉淀。磷酸的酸性能够使得硫化锌转化为硫化氢，由于硫化氢在水中具有溶解性，因此需要通过蒸馏的方式，将硫化氢从水样中释放，最后在氢氧化钠吸收液中吸收。这个过程就是实现了硫化物从复杂环境水样甚至污水中提纯净化的过程，目的是去除水样中色度、浊度以及其他污染物的干扰。因此，磷酸的浓度是准确测定水质样品中硫化物的重要影响因素。本研究使用浓度为 1+20、1+16、1+8、1+5 的磷酸溶液，测定浓度为 1.0 mg/L 的硫化物标准溶液，比较样品测定结果峰面积值。结果显示（图 3），磷酸浓度对结果的影响不大，测得样品峰面积值均在 1250 到 1300 之间。最终，本方法选取磷酸浓度为 1+10。

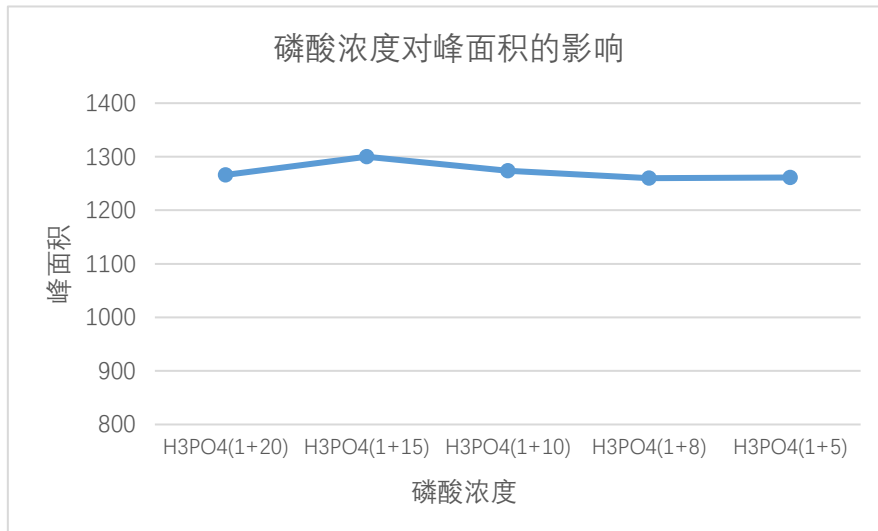


图 3 磷酸浓度对峰面积的影响

### 3.2.4 三氯化铁浓度对结果的影响

在硫化物与对氨基二甲基苯胺的显色反应中，加入三氯化铁，主要是提供三价铁离子。三价铁离子的加入使溶液变成红色，生成显色中间体，然后继续反应生成蓝色的亚甲基蓝。将三氯化铁( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )直接溶于水中，会形成氢氧化铁胶体。为了防止氢氧化铁胶体的产生，需要将三氯化铁溶于  $0.2 \text{ mol/L}$  的盐酸溶液中。本研究选取浓度为  $0.005 \text{ mol/L}$ 、 $0.01 \text{ mol/L}$ 、 $0.03 \text{ mol/L}$ 、 $0.05 \text{ mol/L}$ 、 $0.07 \text{ mol/L}$  的三氯化铁溶液，测定浓度为  $1.0 \text{ mg/L}$  的硫化物标准溶液，比较样品测定结果峰面积值。结果显示(图 4)，三氯化铁浓度为  $0.03 \text{ mol/L}$  时，峰面积最大。因此，本方法选定三氯化铁浓度为  $0.03 \text{ mol/L}$ 。

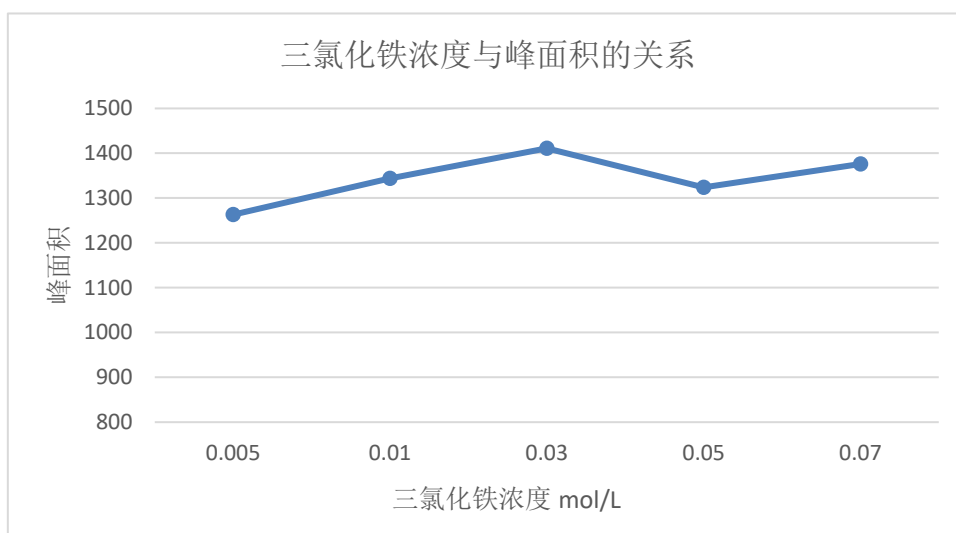


图 4 三氯化铁浓度对峰面积的影响

## 第二节 方法线性研究

使用市售 100 mg/L 的硫化物（以  $S^{2-}$  计）标准溶液，配制 10 mg/L 硫化物中间液，配制过程如下：在 100 mL 棕色容量瓶加入约 50 mL 1.0 g/L 的氢氧化钠溶液（2.12），随后加入约 0.5 mL 乙酸锌-乙酸钠溶液（2.9），准确分取 10.0 mL 100mg/L 的硫化物标准溶液至容量瓶，用 1.0 g/L 的氢氧化钠溶液定容至刻度，摇匀备用。

将 10 mg/L 的硫化物溶液摇匀后，分别取 0 mL、0.20 mL、0.5 mL、1.0 mL、2.0 mL、5.0 mL、10.0 mL、20.0 mL、30.0 mL、40.0 mL、50.0 mL 至已加入部分 1.0 g/L 的氢氧化钠溶液的 100 mL 容量瓶，并用 1.0 g/L 的氢氧化钠溶液定容混匀，获得硫化物质量浓度分别为 0.00 mg/L、0.02 mg/L、0.05 mg/L、0.10 mg/L、0.2 mg/L、0.5 mg/L、1.0 mg/L、2.0 mg/L、3.0 mg/L、4.0 mg/L、5.0 mg/L 的标准系列点。测得上述系列点对应的吸光度峰高与峰面积见表 4。

表 4 硫化物浓度对应吸光度峰高及峰面积

$S^{2-}$ 浓度 (mg/L)	峰高	峰面积
--------------------	----	-----

0	-0.0002	-0.0882
0.02	0.0037	20.7058
0.05	0.0098	52.6546
0.1	0.0217	114.062
0.2	0.0408	216.619
0.5	0.1301	615.796
1	0.2579	1254.225
2	0.5277	2553.200
3	0.8041	3866.917
4	1.1144	5343.253
5	0.9282	4453.272

从表 2 可以发现，当硫化物浓度 5.0 mg/L 时，其浓度与吸光度值反而低于硫化物浓度 4.0 mg/L 的曲线点，说明此时吸光度已达到饱和。对吸光度峰面积和硫化物浓度间的线性关系进行考察（图 5），可以发现直到硫化物浓度为 4.0 mg/L 时，两者之间依然具有良好的线性关系（ $R^2 \geq 0.999$ ）。说明在理想的条件下，该方法的测定上限可以达到 4.0 mg/L。但是，根据分光光度的基本定律，朗伯比尔定律  $A = \lg(1/T) = KLC$ ，吸光度值 A 在 0.8 以下更有益于检测结果的定量分析。从表 2 可以发现，硫化物浓度高于 2.0 mg/L 和 3.0 mg/L 时，吸光度值（峰高）分别对应 0.5277 和 0.8041。考虑到地下水样品往往比标准样品基体复杂，实际测量过程中可能造成吸光度值正偏离。因此，本方法确定本方法测定上限为 2.0 mg/L。

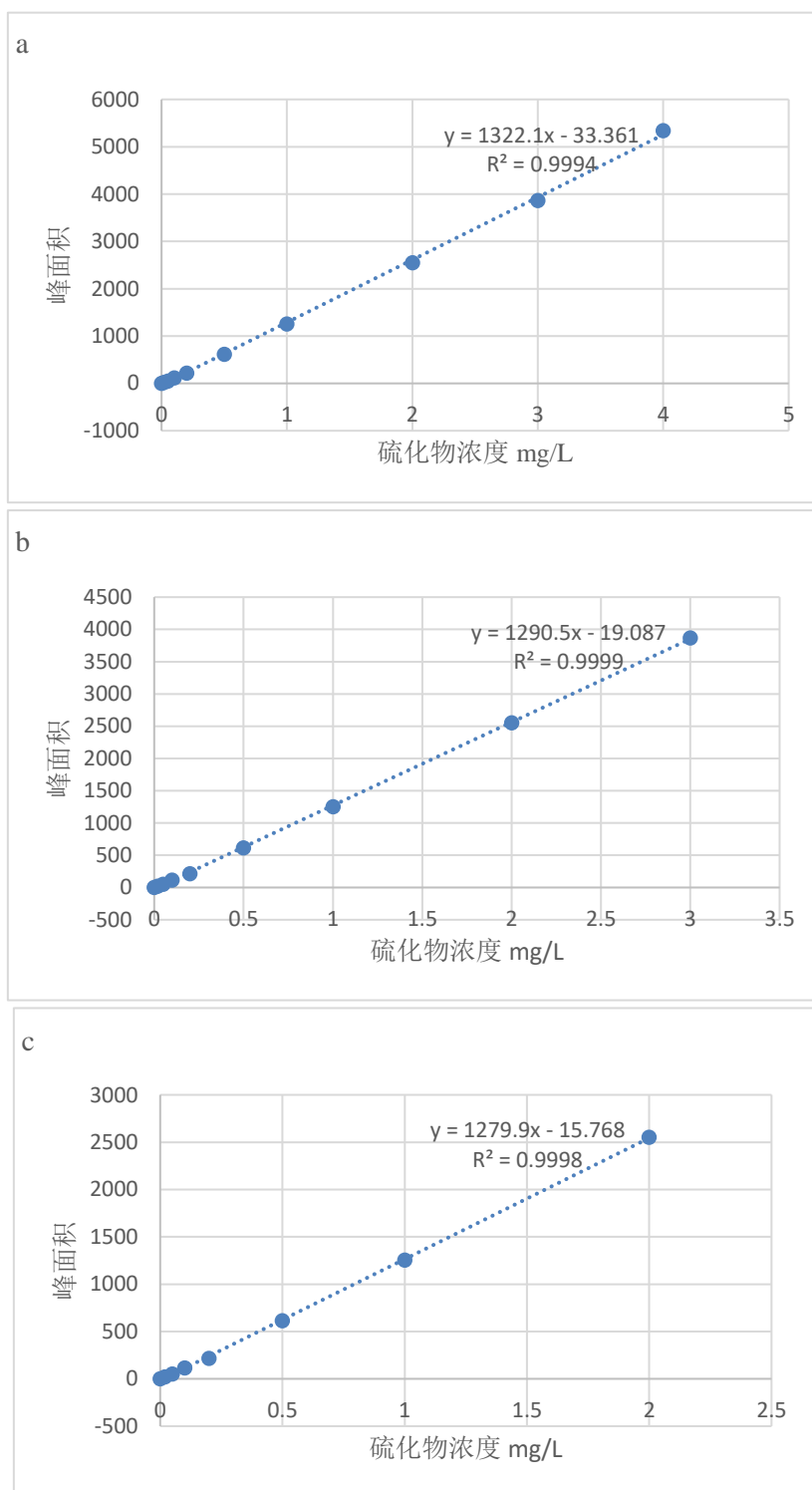


图 5 硫化物浓度与吸光度（峰面积）的线性关系  
 (a:  $S^{2-}$ 浓度最高点为 4.0 mg/L; b:  $S^{2-}$ 浓度最高点为 3.0 mg/L; c:  $S^{2-}$ 浓度最高点为 2.0 mg/L;)

### 第三节 工作曲线的稳定性

配制硫化物 ( $S^{2-}$ ) 质量浓度分别为 0.00 mg/L、0.02 mg/L、0.05 mg/L、0.10 mg/L、0.2 mg/L、0.5 mg/L、1.0 mg/L、2.0 mg/L 的系列

标准，用封口膜封口，存放在 4℃ 冰箱。并在第 1、2、3、6、8、10 天测定系列点的吸光度值，并考察硫化物浓度与吸光度峰面积间的线性关系（图 6）。

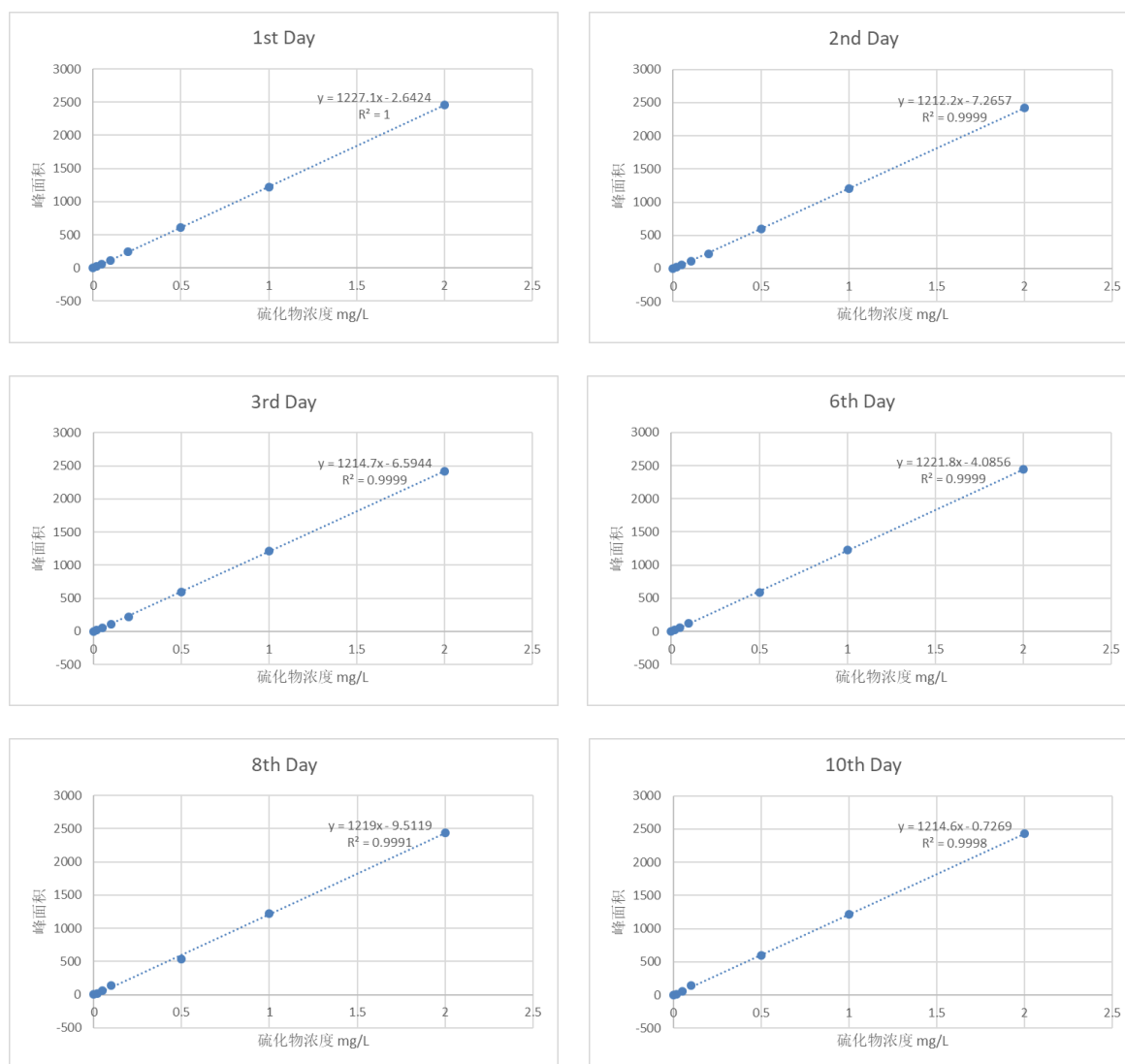


图 6 不同保存时间硫化物浓度与吸光度峰面积的关系

实验结果显示，标准曲线点溶液在 4℃ 环境中存放 10 天，硫化物浓度与峰面积（吸光度）间仍然存在良好的线性关系。且曲线点最高点，即硫化物浓度为 2 mg/L 的溶液，其吸光度峰面积始终保持在 2400 左右。

#### 第四节 抗氧化剂的选择

在硫化物测定中，常用的抗氧化剂有乙酸锌-乙酸钠溶液和抗坏血酸-EDTA-2Na 溶液。本研究使用硫化物初始浓度约为 0.3 mg/L 的样品，分别加入乙酸锌-乙酸钠和抗坏血酸，对比了随时间变化，样品中硫化物浓度的变化情况（图 7）。

乙酸锌-乙酸钠溶液的配制：将 25.0 g 乙酸锌和 6.26 g 乙酸钠溶于 500 mL 超纯水；抗坏血酸-EDTA-2Na 溶液的配制：10.0 g 抗坏血酸，0.5 g EDTA-2Na 和 2.5 g 氢氧化钠溶于 50 mL 超纯水。分别在 100 mL 样品 A-1 和 A-2 中加入 0.5 mL 溶液，摇匀；在 100 mL 样品 B-1 和 B-2 中加入 0.5 mL 溶液，摇匀。在测定初始值后，分别在第 1、2、5、7、9 天后测定结果。

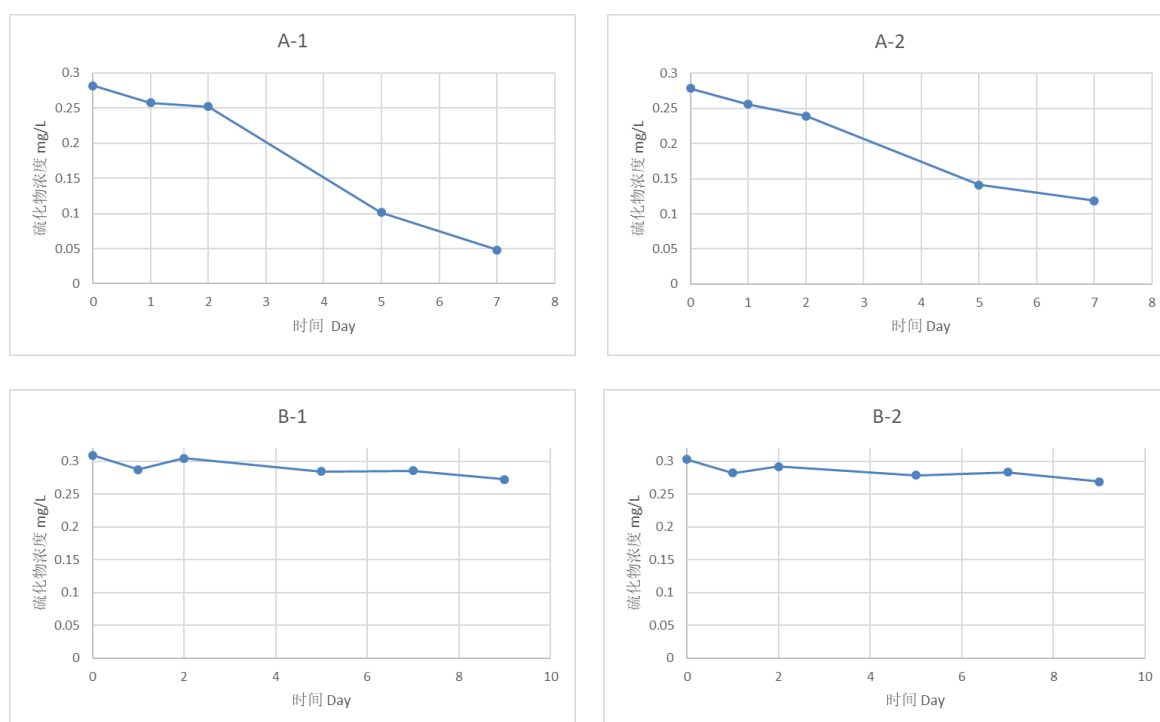


图 7 随时间增加样品测定浓度的变化

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：<https://d.book118.com/356123232050010232>