ICS 13. 060
Z 16

团 体 标 准

T/CHES 12~16—2017

水质 氨氮、硝酸盐氮、亚硝酸 盐氮、总氮、硫化物的测定 气相分子吸收光谱法

Water quality — Determination of ammonia-nitrogen,
nitrate-nitrogen, nitrite-nitrogen, total-nitrogen, sulfide —
Gas-phase molecular absorption spectrometry

2017-06-29 发布

2017-09-01 实施

中国水利学会 发布

中国水利学会标准发布公告

中国水利学会关于批准发布《气动盾形闸门系统 制造安装及验收规范》等 6 项团体标准的公告

2017 年第 1 号（总第 1 号）

中国水利学会决定发布《气动盾形闸门系统制造安装及验收规范》等 6 项团体标准，现予以公告。

标准自 2017 年 9 月 1 日起实施。

序号	标准名称	标准编号	批准日期	实施日期
1	气动盾形闸门系统制造安装及验收规范	T/CHES 11—2017	2017. 6. 29	2017. 9. 1
2	水质 氨氮的测定 气相分子吸收光谱法	T/CHES 12—2017	2017. 6. 29	2017. 9. 1
3	水质 硝酸盐氮的测定 气相分子吸收光谱法	T/CHES 13—2017	2017. 6. 29	2017. 9. 1
4	水质 亚硝酸盐氮的测定 气相分子吸收光谱法	T/CHES 14—2017	2017. 6. 29	2017. 9. 1
5	水质 总氮的测定 气相分子吸收光谱法	T/CHES 15—2017	2017. 6. 29	2017. 9. 1
6	水质 硫化物的测定 气相分子吸收光谱法	T/CHES 16—2017	2017. 6. 29	2017. 9. 1

中国水利学会

2017 年 6 月 29 日

目 次

水质	氨氮的测定 气相分子吸收光谱法	1
水质	硝酸盐氮的测定 气相分子吸收光谱法	9
水质	亚硝酸盐氮的测定 气相分子吸收光谱法	17
水质	总氮的测定 气相分子吸收光谱法	25
水质	硫化物的测定 气相分子吸收光谱法	33

团 体 标 准

T/CHES 12—2017

水质 氨氮的测定 气相分子吸收光谱法

Water quality — Determination of ammonia-nitrogen —
Gas-phase molecular absorption spectrometry

2017-06-29 发布

2017-09-01 实施

中国水利学会 发布

目 次

前言	3
1 范围	4
2 规范性引用文件	4
3 术语和定义	4
4 方法原理	4
4.1 气相分子吸收光谱仪工作原理	4
4.2 化学反应原理	4
5 干扰和消除	4
6 试剂和材料	5
7 仪器设备	5
8 样品	5
8.1 样品的采集	5
8.2 样品的保存	6
8.3 样品的预处理	6
9 试验步骤	6
9.1 仪器参考条件	6
9.2 校准	6
9.3 校准曲线的绘制	6
9.3.1 单样品法校准曲线的绘制	6
9.3.2 多样品法校准曲线的绘制	6
9.4 样品的测定	7
9.5 空白试验	7
10 试验数据处理	7
11 精密度和准确度	7
11.1 精密度	7
11.2 准确度	7
12 质量保证和质量控制	8
13 注意事项	8

前 言

本标准依据 GB/T 1.1—2009《标准化工作导则 第1部分：标准的结构和编写》和 GB/T 20001.4—2015《标准编写规则 第4部分：试验方法标准》的规则起草。

请注意本标准的某些内容可能涉及专利，本标准的发布机构不承担识别这些专利的责任。

本标准起草单位：上海安杰环保科技股份有限公司。

本标准主要起草人：臧平安、郝俊、孙璐、刘丰奎、曾祥丽、武秀侠、丁文彬、牛军、谢东花、孔刚、马辉。

本标准验证单位：北京师范大学地表过程与资源生态国家重点实验室、北京市城市排水监测总站有限公司、国家环境测试分析中心、中国农业科学院农业环境与可持续发展研究所、中国水利水电科学研究院水环境研究所、黄河流域水环境监测中心。

水质 氨氮的测定 气相分子吸收光谱法

警告：试验中所用试剂、标准品、尾气均为有毒有害化合物，操作时应按规定要求使用适当的防护设备（如通风橱、防护服、耐溶剂手套等），减少试验人员对这些化合物的曝露。

1 范围

本标准规定了利用气相分子吸收光谱法测定水中的氨氮。

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氨氮的测定。

本方法的最低检出限为 0.020mg/L（以 N 计），测定下限为 0.080mg/L，使用自动稀释功能时，测定上限为 80mg/L。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB 3838 地表水环境质量标准

HJ/T 91 地表水和污水监测技术规范

HJ/T 164 地下水环境监测技术规范

SL 219 水环境监测规范

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

3.1

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体分子载入测量系统，测定其对特征光谱吸收的方法。

4 方法原理

4.1 气相分子吸收光谱仪工作原理

在规定的分析条件下，将一定体积的试样和试剂在化学反应器中混合、反应，用载气将生成的二氧化氮（NO₂）气体载入吸光管进行吸光度检测。

4.2 化学反应原理

水样在 2%~3% 的盐酸（HCl）介质中，加入无水乙醇（CH₃CH₂OH）煮沸除去亚硝酸盐等干扰；用次溴酸盐氧化剂将氨及铵盐氧化成等量亚硝酸盐，在 6mol/L 的盐酸介质中，加入无水乙醇作催化剂，将亚硝酸盐瞬间转化成 NO₂，用载气载入气相分子吸收光谱仪的吸光管中，测得的吸光度与亚硝酸盐浓度遵守朗伯比尔定律。

5 干扰和消除

水样加入载流液（6.7），加热煮沸 2~3min，能够消除 NO₂⁻、SO₃²⁻、硫化物以及减弱乃至消除 S₂O₃²⁻ 的影响；含 I⁻、SCN⁻ 或存在可被次溴酸盐氧化成亚硝酸盐的有机胺的水样，可用预蒸馏法

(8.3.1) 处理后测定。

6 试剂和材料

6.1 除非另有说明,分析时均使用符合国家标准和分析纯试剂。试验用水为新鲜制备、电阻率大于 $10\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ 的无氨水(6.2)。除标准溶液外,其他溶液和试验用水均用超声除气。

6.2 无氨水:将一般去离子水用硫酸调至 $\text{pH}<2$ 后进行蒸馏,弃去最初 100mL 馏出液,收集后面的馏出液,密封保存在聚乙烯容器中。

6.3 轻质氧化镁(MgO):不含碳酸盐,在 500°C 下加热氧化镁,以除去碳酸盐。

6.4 盐酸溶液: $c(\text{HCl})=6\text{mol/L}$ 。

6.5 无水乙醇: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 。

6.6 氯化铵: NH_4Cl 。优级纯,在 $105^\circ\text{C}\pm 5^\circ\text{C}$ 下干燥恒重后,保存在干燥器中。

6.7 载流液:于 500mL 试剂瓶中,加入 400mL 盐酸溶液(6.4)和 80mL 无水乙醇(6.5),密塞充分混合并放气,重复混合放气 3~4 次驱逐亚硝酸盐空白。将其装入无色透明的试剂瓶中备用。

6.8 氢氧化钠溶液: $\rho(\text{NaOH})=400\text{g/L}$ 。称取 200.0g 氢氧化钠置于 1000mL 烧杯中,加入约 700mL 水溶解,盖上表面皿,加热煮沸,蒸发至体积 500mL,冷却至室温,于聚乙烯瓶中密闭保存。也可直接购买市售有证的测氮专用氢氧化钠配制。

6.9 溴酸盐混合液:称取 2.80g 溴酸钾(KBrO_3)及 20.0g 溴化钾(KBr),溶解于水中并搅拌均匀,定容至 500mL,于棕色玻璃瓶中 4°C 冷藏贮存,该混合液可常年使用。

6.10 氧化剂:于 250mL 棕色容量瓶中,加入 100mL 水,吸取 3.0mL 溴酸盐混合液(6.9)及 6.0mL 盐酸溶液(6.4),立即密塞静置,于暗处放置 5min,加入 100mL 氢氧化钠溶液(6.8)充分摇匀,待小气泡逸尽后使用。该试剂在室温不高于 28°C 下配制。

6.11 氢氧化钠溶液: $\rho(\text{NaOH})=40\text{g/L}$ 。取 10mL 氢氧化钠溶液(6.8),稀释至 100mL。

6.12 盐酸溶液: $c(\text{HCl})=1\text{mol/L}$ 。

6.13 硼酸溶液: $\rho(\text{H}_3\text{BO}_3)=20\text{g/L}$ 。称取 20g 硼酸溶于水,稀释至 1L。

6.14 溴百里酚蓝指示剂($\text{C}_{27}\text{H}_{28}\text{O}_5\text{Br}_2\text{S}$): $\rho=0.5\text{g/L}$ 。称取 0.05g 溴百里酚蓝溶于 50mL 水中,加入 10mL 无水乙醇,用水稀释至 100mL。

6.15 氨氮标准贮备液: $\rho\text{N}=1000.0\text{mg/L}$ 。称取 3.820g 氯化铵(6.6)溶于水中,移入 1000mL 容量瓶中,用水稀释至标线并混匀。此标准溶液浓度为 1000mg/L 。该储备液可在 1 年内使用。也可直接购买市售有证标准溶液。

6.16 氨氮标准使用液: $\rho\text{N}=2.00\text{mg/L}$ 。使用氨氮标准贮备液(6.15)配制。取氨氮标准贮备液 1.00mL,定容至 500mL,获得浓度为 2.00mg/L 的氨氮标准使用液。

7 仪器设备

7.1 带自动进样器和自动样品稀释功能的气相分子吸收光谱仪。

7.2 分析天平:感量为 0.1mg。

7.3 氨氮蒸馏装置:由 500mL 凯氏烧瓶、氮球、直形冷凝管和导管组成,冷凝管末端可连接一段适当长度的滴管,使出口尖端浸入吸收液液面下。亦可使用 500mL 蒸馏烧瓶。

8 样品

8.1 样品的采集

8.1.1 水样的采集执行 GB 3838、SL 219、HJ/T 91 以及 HJ/T 164 的相关规定。

8.1.2 根据不同的水体,采集水样于聚乙烯瓶或玻璃瓶中,并充满样品瓶。

8.2 样品的保存

水样采集后应及时测定，否则应加硫酸至 $\text{pH} < 2$ （酸化时，防止吸收空气中的氨而玷污），在 $2 \sim 5^\circ\text{C}$ 保存 24h 内测定。测定前应调节 pH 值为 $6 \sim 8$ 。

8.3 样品的预处理

样品的预处理采用预蒸馏法。将 50mL 硼酸溶液（6.13）移入接收瓶内，确保冷凝管出口在硼酸溶液液面之下。分取 250mL 样品，移入烧瓶中，加几滴溴百里酚蓝指示剂（6.14），必要时，用氢氧化钠溶液（6.11）或盐酸溶液（6.12）调整 pH 至 6.0 （指示剂呈黄色） ~ 7.4 （指示剂呈蓝色）之间，加入 0.25g 轻质氧化镁（6.3）及数粒玻璃珠，立即连接氮球和冷凝管。加热蒸馏，使馏出液速率约为 $10\text{mL}/\text{min}$ ，待馏出液达 200mL 时，停止蒸馏，加水定容至 250mL 。

9 试验步骤

9.1 仪器参考条件

9.1.1 光源：氙灯光源。

9.1.2 工作条件：工作波长 214.7nm 。

9.1.3 测定方式：峰高或峰面积。

9.1.4 载气：空气或氮气。

9.1.5 载气流量： $0.1 \sim 0.5\text{L}/\text{min}$ 。

9.1.6 灯电流： $200 \sim 300\text{mA}$ 。

9.2 校准

按照仪器操作规程正确连接带自动进样器和自动样品稀释功能的气相分子吸收光谱仪（7.1）的管路和线路，设置样品检测参数；清洗设备管路 $2 \sim 3$ 次，待（约 15min ）吸光度基线稳定（ 1min 内基线漂移不超过 $\pm 0.0005\text{Abs}$ ）后，进行 $9.3 \sim 9.5$ 。

9.3 校准曲线的绘制

9.3.1 单样品法校准曲线的绘制

使用氨氮标准贮备液（6.15）按氨氮标准使用液（6.16）配制方法准确配制“标准样品曲线设置”中所对应的单标准浓度，如 $2.00\text{mg}/\text{L}$ ，放置于自动进样器的进样盘上；将试验用水接入气相分子吸收光谱仪（7.1）的稀释液接口，将载流液（6.7）和氧化剂（6.10）分别接入气相分子吸收光谱仪的载流液和氧化剂接口。

按 $0.00\text{mg}/\text{L}$ 、 $0.10\text{mg}/\text{L}$ 、 $0.20\text{mg}/\text{L}$ 、 $0.50\text{mg}/\text{L}$ 、 $1.00\text{mg}/\text{L}$ 、 $2.00\text{mg}/\text{L}$ 顺序设置系列标准使用液。设置好标样测试参数后，启动测试。由仪器从自动进样器吸取氨氮标准使用液样品和试验用水，自动稀释为设置的各标准浓度溶液，然后送入气相分子吸收光谱仪测定吸光度，以吸光度为纵坐标，相对应的氨氮浓度为横坐标，绘制出校准曲线。

9.3.2 多样品法校准曲线的绘制

使用氨氮标准贮备液（6.15）按氨氮标准使用液（6.16）配制方法准确配制“标准样品曲线设置”中所对应的标准点浓度，吸取该系列氨氮标准使用液各 15mL ，按顺序放置于自动进样器的进样盘上；将试验用水接入气相分子吸收光谱仪（7.1）的稀释液接口，将载流液（6.7）和氧化剂（6.10）分别接入气相分子吸收光谱仪的载流液和氧化剂接口。

按 9.3.1 设置好标样测试参数，启动测试，由仪器从自动进样器吸取各浓度氨氮标样，送入气相分子吸收光谱仪测定各标样的吸光度，以吸光度为纵坐标，相对应的氨氮浓度为横坐标，绘制出校准曲线。

9.4 样品的测定

将待测样品放置在自动进样器样品盘上，按照与绘制校准曲线（9.3）相同的条件，进行试样（8）的测定。若试样氨氮含量超出校准曲线检测范围 40 倍，应取适量试样稀释后上机测定。经蒸馏或在酸性条件下煮沸方法预处理的水样，须加一定量氢氧化钠溶液（6.12），调节水样至中性，用水稀释至 50mL 标线，再按与校准曲线的绘制（9.3）相同的步骤测量吸光度。

9.5 空白试验

用同批次试验用水代替试样，按照 9.4 步骤进行空白试验。

10 试验数据处理

样品中氨氮的含量以氨氮的质量分数 ρ 计，单位为毫克每升（mg/L），按照公式（1）进行计算。

$$\rho = \frac{y - b}{k} \times f \quad (1)$$

式中：

y ——测定信号值（峰高或峰面积）；

b ——校准曲线方程的截距；

k ——校准曲线方程的斜率；

f ——稀释倍数。

当计算结果小于 1.00mg/L 时，保留两位小数；大于等于 1.00mg/L 时，保留三位有效数字。

11 精密度和准确度

11.1 精密度

11.1.1 氨氮含量为 0.703mg/L 的统一样品，实验室内相对标准偏差为 0.67%~1.14%，实验室间相对标准偏差为 1.59%。

11.1.2 氨氮含量为 1.09mg/L 的统一样品，实验室内相对标准偏差为 0.42%~1.20%，实验室间相对标准偏差为 1.45%。

11.1.3 氨氮含量为 30.1mg/L 的统一样品，实验室内相对标准偏差为 0.99%~2.64%，实验室间相对标准偏差为 2.48%。

注：11.1.1~11.1.3 均为本标准“前言”中六家验证单位实验室 7 次重复测定的结果。

11.2 准确度

11.2.1 氨氮含量 0.703mg/L±0.033mg/L 的有证标准样品，相对误差为 -3.7%~2.7%。

11.2.2 氨氮含量 1.09mg/L±0.05mg/L 的有证标准样品，相对误差为 -2.4%~2.8%。

11.2.3 氨氮含量 30.1mg/L±1.7mg/L 的有证标准样品，相对误差为 -3.9%~4.6%。

11.2.4 地下水样品加标回收率测试，加标回收率为 96.33%~103.85%，加标回收率最终值为 100.90%±7.07%；地表水样品加标回收率测试，加标回收率为 97.04%~100.87%，加标回收率最终值为 98.98%±3.18%；废水样品加标回收率测试，加标回收率为 98.34%~102.08%，加标回收率最终值为 100.56%±2.76%。

注：11.2.1~11.2.4 均为本标准“前言”中六家验证单位实验室的测量结果。

12 质量保证和质量控制

12.1 水样的预蒸馏。处理过程中，某些有机物很可能与氨同时馏出，对测定有干扰，其中有些物质（如甲醛）可在酸性条件（ $\text{pH}<1$ ）下煮沸除去。在蒸馏刚开始时，氨气蒸出速度较快，加热不应过快，否则造成水样暴沸，馏出液温度升高，氨吸收不完全。馏出液速率应保持在 $10\text{mL}/\text{min}$ 左右。

12.2 校准曲线相关系数应大于等于 0.999。

12.3 每批样品应至少做一个空白试验，空白试验的吸光度应小于 0.0300Abs。超过该值时应检查试验用水、试剂纯度、器皿的污染状况。

12.4 每批样品应至少测定 10% 的平行样，样品数量少于 10 个时，应至少测定一个平行样。当样品氨氮含量小于等于 $1.00\text{mg}/\text{L}$ 时，测定结果相对偏差应小于等于 10%；当样品氨氮含量大于 $1.00\text{mg}/\text{L}$ 时，测定结果相对偏差应小于等于 5%。测定结果以平行样的平均值报出。

12.5 每批样品应测定一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小于等于 10%。否则，需重新绘制校准曲线。

12.6 每批样品应至少测定 10% 的加标样品，样品数量少于 10 个时，应至少测定一个加标样品，加标回收率应在 90%~110% 之间。

13 注意事项

13.1 气相分子吸收光谱仪的吸光管应清洁、干燥。

13.2 测定应在无氨的实验室环境中进行，避免环境交叉污染对测定结果产生影响。

13.3 实验室环境应清洁，避免 VOC（挥发性有机化合物）对测试的干扰。

13.4 试验所用的器皿均应无氮污染。实验中所用的玻璃器皿应用盐酸溶液（6.4）浸泡，用自来水冲洗后再用去离子水冲洗干净后立即使用。

13.5 因为滤纸中富含待检成分，试验过程中避免滤纸的使用。

13.6 氢氧化钠溶液（6.8）应冷却至室温后使用，否则会影响氧化剂（6.10）的氧化效率，影响测定结果。

团 体 标 准

T/CHES 13—2017

水质 硝酸盐氮的测定 气相分子吸收光谱法

Water quality — Determination of nitrate-nitrogen —
Gas-phase molecular absorption spectrometry

2017-06-29 发布

2017-09-01 实施

中国水利学会 发布

目 次

前言	11
1 范围	12
2 规范性引用文件	12
3 术语和定义	12
4 方法原理	12
4.1 气相分子吸收光谱仪工作原理	12
4.2 化学反应原理	12
5 干扰和消除	12
6 试剂和材料	13
7 仪器设备	13
8 样品	13
8.1 样品的采集	13
8.2 样品的保存	13
9 试验步骤	13
9.1 仪器参考条件	13
9.2 校准	13
9.3 校准曲线的绘制	14
9.3.1 单样品法校准曲线的绘制	14
9.3.2 多样品法校准曲线的绘制	14
9.4 样品的测定	14
9.5 空白试验	14
10 试验数据处理	14
11 精密度和准确度	14
11.1 精密度	14
11.2 准确度	15
12 质量保证和质量控制	15
13 注意事项	15

前 言

本标准依据 GB/T 1.1—2009《标准化工作导则 第1部分：标准的结构和编写》和 GB/T 20001.4—2015《标准编写规则 第4部分：试验方法标准》的规则起草。

请注意本标准的某些内容可能涉及专利，本标准的发布机构不承担识别这些专利的责任。

本标准起草单位：上海安杰环保科技股份有限公司。

本标准主要起草人：臧平安、郝俊、孙璐、刘丰奎、曾祥丽、李志平、丁文彬、牛军、刘忠强、王燕华、董延军。

本标准验证单位：北京师范大学地表过程与资源生态国家重点实验室、北京市城市排水监测总站有限公司、国家环境测试分析中心、中国农业科学院农业环境与可持续发展研究所、中国水利水电科学研究院水环境研究所、黄河流域水环境监测中心。

水质 硝酸盐氮的测定 气相分子吸收光谱法

警告：试验中所用试剂、标准品、尾气均为有毒有害化合物，操作时应按规定要求使用适当的防护设备（如通风橱、防护服、耐溶剂手套等），减少试验人员对这些化合物的曝露。

1 范围

本标准规定了利用气相分子吸收光谱法测定水中的硝酸盐氮。

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硝酸盐氮的测定。

本方法的最低检出限为 0.006mg/L（以 N 计），测定下限为 0.030mg/L，使用自动稀释功能时，测定上限为 160mg/L。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB 3838 地表水环境质量标准

HJ/T 91 地表水和污水监测技术规范

HJ/T 164 地下水环境监测技术规范

SL 219 水环境监测规范

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

3.1

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体分子载入测量系统，测定其对特征光谱吸收的方法。

4 方法原理

4.1 气相分子吸收光谱仪工作原理

在规定的分析条件下，将一定体积的试样和试剂在化学反应模块中混合、反应，用载气将生成的一氧化氮（NO）气体载入吸光管进行吸光度检测。

4.2 化学反应原理

在 2.5~5mol/L 盐酸介质中，于 70℃±2℃ 温度下，用三氯化钛将水样中硝酸盐快速还原分解，生成的 NO 气体用载气载入气相分子吸收光谱仪的吸光管中，测得的吸光度与硝酸盐氮浓度遵守朗伯比尔定律。

5 干扰和消除

水样加入盐酸前加入 2 滴 10% 氨基磺酸溶液（6.5），可使得 NO₂⁻ 分解生成氮气而消除干扰；预先在弱的硫酸溶液中加入高锰酸钾（KMnO₄）氧化，使 SO₃²⁻ 及 S₂O₃²⁻ 生成 SO₄²⁻ 而消除干扰。可在水样中加入活性炭吸附去除挥发性有机物干扰。

注：在 2.5~5mol/L 盐酸介质中，对含 2μg 硝酸盐氮的溶液测定时，分别加入 200μg 的 Co²⁺、Zn²⁺、Cu²⁺、

Pb²⁺、Ca²⁺、Mg²⁺、NH₄⁺及MnO₄⁻，400μg的Fe³⁺、Cd²⁺、Ni²⁺、As³⁺、Hg²⁺及600μg的SO₄²⁻、PO₄³⁻、I⁻、F⁻离子均不干扰测定。

6 试剂和材料

6.1 除非另有说明，分析时均使用符合国家标准和分析纯试剂。试验用水为新鲜制备、电阻率大于10MΩ·cm的去离子水。除标准溶液外，其他溶液和试验用水均用超声除气。

6.2 盐酸溶液： $c(\text{HCl}) = 6\text{mol/L}$ 。

6.3 三氯化钛： $\rho(\text{TiCl}_3) = 0.15\text{g/mL}$ 。

6.4 无水乙醇： $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 。

6.5 10%氨基磺酸溶液： $\rho(\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}) = 0.1\text{g/mL}$ 。

6.6 载流液：于500mL试剂瓶中，加入250mL盐酸(6.2)、50mL三氯化钛(6.3)和20mL无水乙醇(6.4)，密塞充分混合。将其装入棕色试剂瓶中备用。

6.7 硝酸盐氮标准贮备液： $\rho(\text{NO}_3^- - \text{N}) = 1000.0\text{mg/L}$ 。称取6.069g硝酸钠(NaNO₃，优级纯，在105~110℃干燥2h恒重后，保存在干燥器中)溶于水中，移入1000mL容量瓶中，用水稀释至标线并混匀。此标准溶液浓度为1000mg/L。该储备液可在一年内使用。也可直接购买市售有证标准溶液。

6.8 硝酸盐氮标准使用液： $\rho(\text{NO}_3^- - \text{N}) = 4.00\text{mg/L}$ 。使用硝酸盐氮标准贮备液(6.7)配制。吸取硝酸盐氮标准贮备液2mL，定容至500mL，获得浓度为4.00mg/L的硝酸盐氮标准使用液。

7 仪器设备

7.1 带自动进样器和自动样品稀释功能的气相分子吸收光谱仪。

7.2 分析天平：感量为0.1mg。

8 样品

8.1 样品的采集

8.1.1 水样的采集执行GB 3838、SL 219、HJ/T 91以及HJ/T 164的相关规定。

8.1.2 根据不同的水体，水样采集在聚乙烯瓶或玻璃瓶中，并充满样品瓶。

8.2 样品的保存

水样采集后应及时进行测定，必要时，应加硫酸使 $\text{pH} < 2$ ，保存在4℃以下，在24h内测定。

9 试验步骤

9.1 仪器参考条件

9.1.1 光源：氙灯光源。

9.1.2 工作条件：工作波长214.6nm。

9.1.3 测定方式：峰高或峰面积。

9.1.4 载气：空气或氮气。

9.1.5 载气流量：0.1~0.5L/min。

9.1.6 灯电流：200~300mA。

9.2 校准

按照仪器操作规程正确连接带自动进样器和自动样品稀释功能的气相分子吸收光谱仪(7.1)的管路和线路，设置样品检测参数；清洗管路2~3次，待(约15min)吸光度基线稳定(1min内基线

漂移不超过 $\pm 0.0005\text{Abs}$)后,进行9.3~9.5。

9.3 校准曲线的绘制

9.3.1 单样品法校准曲线的绘制

使用硝酸盐氮标准贮备液(6.7)按硝酸盐氮标准使用液(6.8)配制方法准确配制“标准样品曲线设置”中所对应的单标准浓度,如 4.00mg/L ,放置于自动进样器的进样盘上;将试验用水接入气相分子吸收光谱仪(7.1)的稀释液接口,将载流液接入气相分子吸收光谱仪的载流液接口。

按 0.00mg/L 、 0.20mg/L 、 0.40mg/L 、 0.80mg/L 、 2.00mg/L 以及 4.00mg/L 的顺序设置系列标准使用液。设置好标样测试参数后,启动测试。由仪器从自动进样器吸取硝酸盐氮标准使用液样品和试验用水,自动稀释为设置的各标准浓度溶液,然后送入气相分子吸收光谱仪测定吸光度,以吸光度为纵坐标,相对应的硝酸盐氮浓度为横坐标,绘制出校准曲线。

9.3.2 多样品法校准曲线的绘制

使用硝酸盐氮标准贮备液(6.7)按硝酸盐氮标准使用液(6.8)配制方法准确配制“标准样品曲线设置”中所对应的标准点浓度,吸取系列硝酸盐氮标准使用液各 15mL ,按顺序放置于自动进样器的进样盘上;将试验用水接入气相分子吸收光谱仪(7.1)的稀释液接口,将载流液接入气相分子吸收光谱仪的载流液接口。

按9.3.1设置好标样测试参数,启动测试,由仪器从自动进样器吸取各浓度硝酸盐氮标样,送入气相分子吸收光谱仪测定各标样的吸光度,以吸光度为纵坐标,相对应的硝酸盐氮浓度为横坐标,绘制出校准曲线。

9.4 样品的测定

将待测样品放置在自动进样器样品盘上,按照与绘制校准曲线(9.3)相同的条件,进行试样(8)的测定。若试样硝酸盐氮含量超出校准曲线检测范围40倍,应取适量试样稀释后上机测定。

9.5 空白试验

用同批次试验用水代替试样,按照9.4步骤进行空白试验。

10 试验数据处理

样品中硝酸盐氮的含量以硝酸盐氮的质量分数 ρ 计,单位为毫克每升(mg/L),按照公式(1)进行计算。

$$\rho = \frac{y-b}{k} \times f \quad (1)$$

式中:

y ——测定信号值(峰高或峰面积);

b ——校准曲线方程的截距;

k ——校准曲线方程的斜率;

f ——稀释倍数。

当计算结果小于 1.00mg/L 时,保留两位小数;大于等于 1.00mg/L 时,保留三位有效数字。

11 精密度和准确度

11.1 精密度

11.1.1 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 含量为 0.394mg/L 的废水样品,实验室内相对标准偏差为 $1.05\% \sim 2.85\%$,实验

室间相对标准偏差为 2.03%。

11.1.2 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 含量为 1.20mg/L 的样品，实验室内相对标准偏差为 0.62%~1.62%，实验室间相对标准偏差为 0.83%。

11.1.3 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 含量为 9.00mg/L 的样品，实验室内相对标准偏差为 0.51%~1.08%，实验室间相对标准偏差为 0.97%。

注：11.1.1~11.1.3 均为本标准“前言”中六家验证单位实验室 7 次重复测定的结果。

11.2 准确度

11.2.1 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 含量 0.394mg/L $\pm$ 0.019mg/L 的有证标准样品，相对误差为-3.8%~3.4%。

11.2.2 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 含量 1.20mg/L $\pm$ 0.04mg/L 的有证标准样品，相对误差为-1.4%~3.0%。

11.2.3 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 含量 9.00mg/L $\pm$ 0.31mg/L 的有证标准样品，相对误差为-1.9%~3.3%。

11.2.4 地下水样品加标回收率测试，加标回收率为 96.00%~104.83%，加标回收率最终值为 100.56% $\pm$ 7.28%；地表水样品加标回收率测试，加标回收率为 97.66%~105.31%，加标回收率最终值为 100.44% $\pm$ 5.54%；废水样品加标回收率测试，加标回收率为 96.80%~102.04%，加标回收率最终值为 100.14% $\pm$ 4.34%。

注：11.2.1~11.2.4 均为本标准“前言”中六家验证单位实验室的测量结果。

12 质量保证和质量控制

12.1 校准曲线相关系数应大于等于 0.999。

12.2 每批样品应至少做一个空白试验，空白试验的吸光度应小于 0.0100Abs。超过该值时应检查试验用水、试剂纯度以及器皿的污染状况。

12.3 每批样品应至少测定 10% 的平行样，样品数量少于 10 个时，应至少测定一个平行样。当样品硝酸盐氮含量小于等于 1.00mg/L 时，测定结果相对偏差应小于等于 10%；当样品硝酸盐氮含量大于 1.00mg/L 时，测定结果相对偏差应小于等于 5%。测定结果以平行样的平均值报出。

12.4 每批样品应测定一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小于等于 10%。否则，应重新绘制校准曲线。

12.5 每批样品应至少测定 10% 的加标样品，样品数量少于 10 个时，应至少测定一个加标样品，加标回收率应在 90%~110% 之间。

13 注意事项

13.1 气相分子吸收光谱仪的吸光管应清洁、干燥。

13.2 实验室环境应清洁，避免 VOC（挥发性有机化合物）对测试的干扰。

团 体 标 准

T/CHES 14—2017

水质 亚硝酸盐氮的测定 气相分子吸收光谱法

Water quality — Determination of nitrite-nitrogen —
Gas-phase molecular absorption spectrometry

2017-06-29 发布

2017-09-01 实施

中国水利学会 发布

目 次

前言	19
1 范围	20
2 规范性引用文件	20
3 术语和定义	20
4 方法原理	20
4.1 气相分子吸收光谱仪工作原理	20
4.2 化学反应原理	20
5 干扰和消除	20
6 试剂和材料	21
7 仪器设备	21
8 样品	21
8.1 样品的采集	21
8.2 样品的保存	21
9 试验步骤	21
9.1 仪器参考条件	21
9.2 校准	21
9.3 校准曲线的绘制	22
9.3.1 单样品法校准曲线的绘制	22
9.3.2 多样品法校准曲线的绘制	22
9.4 样品的测定	22
9.5 空白试验	22
10 试验数据处理	22
11 精密度和准确度	22
11.1 精密度	22
11.2 准确度	23
12 质量保证和质量控制	23
13 注意事项	23

前 言

本标准依据 GB/T 1.1—2009《标准化工作导则 第1部分：标准的结构和编写》和 GB/T 20001.4—2015《标准编写规则 第4部分：试验方法标准》的规则起草。

请注意本标准的某些内容可能涉及专利，本标准的发布机构不承担识别这些专利的责任。

本标准起草单位：上海安杰环保科技股份有限公司。

本标准主要起草人：臧平安、郝俊、孙璐、刘丰奎、曾祥丽、悦琳琳、牛军、谢东花、刘忠强、孙平、程锐。

本标准验证单位：北京师范大学地表过程与资源生态国家重点实验室、北京市城市排水监测总站有限公司、国家环境测试分析中心、中国农业科学院农业环境与可持续发展研究所、中国水利水电科学研究院水环境研究所、黄河流域水环境监测中心。

水质 亚硝酸盐氮的测定 气相分子吸收光谱法

警告：试验中所用试剂、标准品、尾气均为有毒有害化合物，操作时应按规定要求使用适当的防护设备（如通风橱、防护服、耐溶剂手套等），减少试验人员对这些化合物的曝露。

1 范围

本标准规定了利用气相分子吸收光谱法测定水中的亚硝酸盐氮。

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亚硝酸盐氮的测定。

本方法的最低检出限为 0.003mg/L（以 N 计），测定下限为 0.012mg/L，使用自动稀释功能时，测定上限为 200mg/L。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB 3838 地表水环境质量标准

HJ/T 91 地表水和污水监测技术规范

HJ/T 164 地下水环境监测技术规范

SL 219 水环境监测规范

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

3.1

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体分子载入测量系统，测定其对特征光谱吸收的方法。

4 方法原理

4.1 气相分子吸收光谱仪工作原理

在规定的分析条件下，将一定体积的试样和试剂在化学反应器中混合、反应，用载气将生成的 NO_2 气体载入吸光管进行吸光度检测。

4.2 化学反应原理

水样在 3mol/L 的盐酸介质中，加入无水乙醇做催化剂，将亚硝酸盐瞬间转化成二氧化氮 (NO_2)，用载气载入气相分子吸收光谱仪的吸光管中，测得的吸光度与亚硝酸盐氮浓度遵守朗伯比尔定律。

5 干扰和消除

在盐酸介质中，能与 NO_2^- 发生氧化、还原反应的物质易干扰测定。 S^{2-} 含量高时，在吸光管前串接内装乙酸铅脱脂棉的除硫管给予消除；存在产生吸收的挥发性有机物时，在待测水样中加入活性炭搅拌吸附，30min 后取样测定。

6 试剂和材料

6.1 除非另有说明，分析时均使用符合国家标准和分析纯试剂。试验用水为新鲜制备、电阻率大于 $10\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$ 的去离子水。除标准溶液外，其他溶液和试验用水均用超声除气。

6.2 盐酸溶液： $c(\text{HCl}) = 3\text{mol/L}$ 。

6.3 无水乙醇： $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 。

6.4 亚硝酸钠： NaNO_2 。优级纯，使用前预先在 $105\sim 110^\circ\text{C}$ 干燥 4h。

6.5 载流液：于 250mL 试剂瓶中，加入 200mL 盐酸溶液（6.2）和 40mL 无水乙醇（6.3），密塞充分混合并放气，重复混合放气 3~4 次驱逐亚硝酸盐空白。将其装入无色透明的试剂瓶中待用。

6.6 亚硝酸盐氮标准贮备液： $\rho(\text{NO}_2^- - \text{N}) = 1000.0\text{mg/L}$ 。称取 4.927g 亚硝酸钠（6.4）溶于水中，移入 1000mL 容量瓶中，用水稀释至标线并混匀。此标准溶液浓度为 1000mg/L 。该溶液贮存于聚乙烯塑料瓶中， 4°C 下可保存 6 个月。也可直接购买市售有证标准溶液。

6.7 亚硝酸盐氮标准使用液： $\rho(\text{NO}_2^- - \text{N}) = 2.00\text{mg/L}$ 。使用亚硝酸盐氮标准贮备液（6.6）配制。吸取亚硝酸盐氮标准贮备液 1.00mL，定容至 500mL，获得浓度为 2.00mg/L 的亚硝酸盐氮标准使用液。

7 仪器设备

7.1 带自动进样器和自动样品稀释功能的气相分子吸收光谱仪。

7.2 分析天平：感量为 0.1mg 。

8 样品

8.1 样品的采集

8.1.1 水样的采集执行 GB 3838、SL 219、HJ/T 91 以及 HJ/T 164 的相关规定。

8.1.2 根据不同的水体，水样采集在聚乙烯瓶或玻璃瓶中，并应充满样品瓶。

8.2 样品的保存

采集的水样应在 24h 内尽快测定。如无法及时测定，应于 4°C 下保存，但不得超过 2d。

9 试验步骤

9.1 仪器参考条件

9.1.1 光源：氙灯光源。

9.1.2 工作条件：工作波长 214.7nm 。

9.1.3 测定方式：峰高或峰面积。

9.1.4 载气：空气或氮气。

9.1.5 载气流量： $0.1\sim 0.5\text{L/min}$ 。

9.1.6 灯电流： $200\sim 300\text{mA}$ 。

9.2 校准

按照仪器操作规程正确连接带自动进样器和自动样品稀释功能的气相分子吸收光谱仪（7.1）的管路和线路，设置样品检测参数；清洗管路 2~3 次，待（约 15min）吸光度基线稳定（1min 内基线漂移不超过 $\pm 0.0005\text{Abs}$ ）后，进行 9.3~9.5。

9.3 校准曲线的绘制

9.3.1 单样品法校准曲线的绘制

使用亚硝酸盐氮标准贮备液（6.6）按亚硝酸盐氮标准使用液（6.7）配制方法准确配制“标准样品曲线设置”中所对应的单标准浓度，如 2.00mg/L 的亚硝酸盐氮标准使用液 50mL，放置于自动进样器的进样盘上；将试验用水接入气相分子吸收光谱仪（7.1）的稀释液接口，将载流液（6.5）接入气相分子吸收光谱仪的载流液接口。

按 0.00mg/L、0.10mg/L、0.20mg/L、0.50mg/L、1.00mg/L 以及 2.00mg/L 的顺序设置系列标准使用液。设置好标样测试参数后，启动测试。由仪器从自动进样器吸取亚硝酸盐氮标准使用液样品和试验用水，自动稀释为设置的各标准浓度溶液，然后送入气相分子吸收光谱仪测定吸光度，以吸光度为纵坐标，相对应的亚硝酸盐氮浓度为横坐标，绘制出校准曲线。

9.3.2 多样品法校准曲线的绘制

使用亚硝酸盐氮标准贮备液（6.6）亚硝酸盐氮标准使用液（6.7）配制方法准确配制“标准样品曲线设置”中所对应的标准点浓度，吸取该系列标准使用液各 15mL，按顺序放置于自动进样器的进样盘上；将试验用水接入气相分子吸收光谱仪（7.1）的稀释接口，将载流液（6.5）接入气相分子吸收光谱仪的载流液接口。

按 9.3.1 设置好标样测试参数，启动测试，由仪器从自动进样器吸取各浓度亚硝酸盐氮标样，送入气相分子吸收光谱仪测定各标样的吸光度，以吸光度为纵坐标，相对应的亚硝酸盐氮浓度为横坐标，绘制出校准曲线。

9.4 样品的测定

将待测样品放置在自动进样器样品盘上，按照与绘制校准曲线（9.3）相同的条件，进行试样（8）的测定。若试样亚硝酸盐氮含量超出校准曲线检测范围 40 倍，应取适量试样稀释后上机测定。

9.5 空白试验

用同批次试验用水代替试样，按照 9.4 步骤进行空白试验。

10 试验数据处理

样品中亚硝酸盐氮的含量以亚硝酸盐氮的质量分数 ρ 计，单位为毫克每升（mg/L），按照公式（1）进行计算。

$$\rho = \frac{y-b}{k} \times f \quad (1)$$

式中：

y ——测定信号值（峰高或峰面积）；

b ——校准曲线方程的截距；

k ——校准曲线方程的斜率；

f ——稀释倍数。

当计算结果小于 1.00mg/L 时，保留两位小数；大于等于 1.00mg/L 时，保留三位有效数字。

11 精密度和准确度

11.1 精密度

11.1.1 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 含量为 0.121mg/L 的统一样品，实验室内相对标准偏差为 0.70%~2.37%，实验

室间相对标准偏差为 1.61%。

11.1.2 NO_2^- -N 含量为 1.07mg/L 的统一样品，实验室内相对标准偏差为 0.57%~1.51%，实验室间相对标准偏差为 0.64%。

11.1.3 NO_2^- -N 含量为 75.8mg/L 的统一样品，实验室内相对标准偏差为 1.04%~2.44%，实验室间相对标准偏差为 2.02%。

注：11.1.1~11.1.3 均为本标准“前言”中六家验证单位实验室 7 次重复测定的结果。

11.2 准确度

11.2.1 NO_2^- -N 含量 0.121mg/L $\pm$ 0.006mg/L 的有证标准样品，相对误差为-1.2%~1.7%。

11.2.2 NO_2^- -N 含量 1.07mg/L $\pm$ 0.03mg/L 的有证标准样品，相对误差为-1.3%~0.2%。

11.2.3 NO_2^- -N 含量 75.8mg/L $\pm$ 3.5mg/L 的有证标准样品，相对误差为-2.1%~1.7%。

11.2.4 地下水样品加标回收率测试，加标回收率为 95.96%~100.88%，加标回收率最终值为 99.81% $\pm$ 3.36%；地表水样品加标回收率测试，加标回收率为 97.37%~104.74%，加标回收率最终值为 98.12% $\pm$ 5.76%；废水样品加标回收率测试，加标回收率为 96.98%~102.83%，加标回收率最终值为 102.13% $\pm$ 4.34%。

注：11.2.1~11.2.4 均为本标准“前言”中六家验证单位实验室的测量结果。

12 质量保证和质量控制

12.1 校准曲线相关系数应大于等于 0.999。

12.2 每批样品应至少做一个空白试验，空白试验的吸光度应小于 0.0030Abs。超过该值时应检查试验用水、试剂纯度以及器皿的污染状况。

12.3 每批样品应至少测定 10% 的平行样，样品数量少于 10 个时，应至少测定一个平行样。当样品亚硝酸盐氮含量小于等于 0.50mg/L 时，测定结果相对偏差应小于等于 10%；当样品亚硝酸盐氮含量大于 0.50mg/L 时，测定结果相对偏差应小于等于 5%。测定结果以平行样的平均值报出。

12.4 每批样品应测定一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小于等于 10%。否则，需重新绘制校准曲线。

12.5 每批样品应至少测定 10% 的加标样品，样品数量少于 10 个时，应至少测定一个加标样品，加标回收率应在 90%~110% 之间。

13 注意事项

13.1 气相分子吸收光谱仪的吸光管应清洁、干燥。

13.2 实验室环境应清洁，避免 VOC（挥发性有机化合物）对测试的干扰。

团 体 标 准

T/CHES 15—2017

水质 总氮的测定 气相分子吸收光谱法

Water quality — Determination of total-nitrogen —
Gas-phase molecular absorption spectrometry

2017-06-29 发布

2017-09-01 实施

中国水利学会 发布

目 次

前言	27
1 范围	28
2 规范性引用文件	28
3 术语和定义	28
4 方法原理	28
4.1 气相分子吸收光谱仪工作原理	28
4.2 化学反应原理	28
5 干扰和消除	28
6 试剂和材料	29
7 仪器设备	29
8 样品	29
8.1 样品的采集	29
8.2 样品的保存	29
9 试验步骤	29
9.1 仪器参考条件	29
9.2 校准	30
9.3 校准曲线的绘制	30
9.3.1 单样品法校准曲线的绘制	30
9.3.2 多样品法校准曲线的绘制	30
9.4 样品的测定	30
9.5 空白试验	30
10 试验数据处理	30
11 精密度和准确度	31
11.1 精密度	31
11.2 准确度	31
12 质量保证和质量控制	31
13 注意事项	31

前 言

本标准依据 GB/T 1.1—2009《标准化工作导则 第1部分：标准的结构和编写》和 GB/T 20001.4—2015《标准编写规则 第4部分：试验方法标准》的规则起草。

请注意本标准的某些内容可能涉及专利，本标准的发布机构不承担识别这些专利的责任。

本标准起草单位：上海安杰环保科技股份有限公司。

本标准主要起草人：臧平安、郝俊、孙璐、刘丰奎、何慧凝、丁文彬、牛军、谢东花、刘忠强、刘德军、王琼。

本标准验证单位：北京师范大学地表过程与资源生态国家重点实验室、北京市城市排水监测总站有限公司、国家环境测试分析中心、中国农业科学院农业环境与可持续发展研究所、中国水利水电科学研究院水环境研究所、黄河流域水环境监测中心。

水质 总氮的测定 气相分子吸收光谱法

警告：试验中所用试剂、标准品、尾气均为有毒有害化合物，操作时应按规定要求使用适当的防护设备（如通风橱、防护服、耐溶剂手套等），减少试验人员对这些化合物的曝露。

1 范围

本标准规定了利用气相分子吸收光谱法测定水中的总氮。

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总氮的测定。

本方法的最低检出限为 0.050mg/L（以 N 计），测定下限为 0.150mg/L，使用自动稀释功能时，测定上限为 100mg/L。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB 3838 地表水环境质量标准

HJ/T 91 地表水和污水监测技术规范

HJ/T 164 地下水环境监测技术规范

SL 219 水环境监测规范

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

3.1

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体分子载入测量系统，测定其对特征光谱吸收的方法。

4 方法原理

4.1 气相分子吸收光谱仪工作原理

在规定的分析条件下，将一定体积的试样和试剂在化学反应器中混合、反应，用载气将生成的一氧化氮（NO）气体载入吸光管进行吸光度检测。

4.2 化学反应原理

在碱性介质中，水样在 $95^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ 、紫外线照射下，被过硫酸盐将水样中的氨、铵盐和亚硝酸盐以及大部分的有机氮化合物氧化成硝酸盐，然后在 $2.5 \sim 5\text{mol/L}$ 的盐酸介质中，于 $70^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ 温度下，用三氯化钛（6.4）将水样中硝酸盐快速还原分解，生成的 NO 用载气载入气相分子吸收光谱仪的吸光管中，测得的吸光度与硝酸盐氮浓度遵守朗伯比尔定律。

5 干扰和消除

消解后的样品，含高价铁离子等氧化性物质时，增加三氯化钛用量至溶液紫红色不褪进行测定，不影响测定结果。

6 试剂和材料

- 6.1 除非另有说明，分析时均使用符合国家标准和分析纯试剂。试验用水为新鲜制备、电阻率大于 $10\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$ 的无氨水 (6.2)。除标准溶液外，其他溶液和试验用水均用超声除气。
- 6.2 无氨水：将一般去离子水用硫酸调至 $\text{pH} < 2$ 后进行蒸馏，弃去最初 100mL 馏出液，收集后面的馏出液，密封保存在聚乙烯容器中。
- 6.3 盐酸溶液： $c(\text{HCl}) = 6\text{mol/L}$ 。
- 6.4 三氯化钛： $\rho(\text{TiCl}_3) = 0.15\text{g/mL}$ 。
- 6.5 无水乙醇： $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 。
- 6.6 硝酸钠： NaNO_3 。优级纯，在 $105^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$ 干燥 2h 恒重后，保存在干燥器中。
- 6.7 载流液：于 500mL 试剂瓶中，加入 250mL 盐酸溶液 (6.3)、100mL 三氯化钛 (6.4) 和 20mL 无水乙醇 (6.5)，密塞充分混合。将其装入棕色试剂瓶中待用。
- 6.8 消解液：称取 1g 氢氧化钠 (NaOH)、1.9g 硼砂 ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)，溶解于 200mL 水中，再加入 6g 过硫酸钾 ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$)，密塞充分混合并放气。
- 6.9 总氮标准贮备液： $\rho(\text{NO}_3^- - \text{N}) = 1000.0\text{mg/L}$ 。称取 6.069g 硝酸钠 (6.6) 溶于水中，移入 1000mL 容量瓶中，用水稀释至标线并混匀。此标准溶液浓度为 1000mg/L。该储备液可在 1 年内使用。也可直接购买市售有证标准溶液。
- 6.10 总氮标准使用液： $\rho(\text{NO}_3^- - \text{N}) = 4.00\text{mg/L}$ 。使用总氮标准贮备液 (6.9) 配制。吸取总氮标准贮备液 2.00mL，定容至 500mL，获得浓度为 4.00mg/L 的总氮标准使用液。

7 仪器设备

- 7.1 带自动进样器和自动样品稀释功能的气相分子吸收光谱仪。
- 7.2 总氮紫外消解器。支持与带自动进样器和自动样品稀释功能的气相分子吸收光谱仪 (7.1) 联机工作。
- 7.3 分析天平：感量为 0.1mg。

8 样品

8.1 样品的采集

- 8.1.1 水样的采集执行 GB 3838、SL 219、HJ/T 91 以及 HJ/T 164 的相关规定。
- 8.1.2 根据不同的水体，水样采集在聚乙烯瓶中，并充满样品瓶。

8.2 样品的保存

水样采集后应加硫酸酸化到 $\text{pH} < 2$ ，在 24h 内进行测定。测定前应调节 pH 值为 6~8。

9 试验步骤

9.1 仪器参考条件

- 9.1.1 光源：氘灯光源。
- 9.1.2 工作条件：工作波长 214.6nm。
- 9.1.3 测定方式：峰高或峰面积。
- 9.1.4 载气：空气或氮气。
- 9.1.5 载气流量：0.1~0.5L/min。
- 9.1.6 灯电流：200~300mA。

9.2 校准

按照仪器操作规程正确连接带自动进样器和自动样品稀释功能的气相分子吸收光谱仪（7.1）与总氮紫外消解器（7.2），设置样品检测参数；清洗管路2~3次，待（约15min）吸光度基线稳定（1min内基线漂移不超过±0.0005Abs）后，进行9.3~9.5。

9.3 校准曲线的绘制

9.3.1 单样品法校准曲线的绘制

使用总氮标准贮备液（6.9）按总氮标准使用液（6.10）配制方法准确配制“标准样品曲线设置”中所对应的单标准浓度，如4.00mg/L，放置于自动进样器的进样盘上；将试验用水接入总氮紫外消解器（7.2）的稀释液接口，消解液（6.8）接入消解器的消解液接口，消解器的样品消解出口与气相分子吸收光谱仪（7.1）的样品入口相连接；将载流液（6.7）接入气相分子吸收光谱仪的载流液接口。

按0.00mg/L、0.20mg/L、0.40mg/L、0.80mg/L、2.00mg/L以及4.00mg/L的顺序设置系列标准使用液。设置好标样测试参数后，启动测试。由仪器从自动进样器吸取总氮标准使用液样品和试验用水，自动稀释为设置的各标准浓度溶液并送入总氮紫外消解器（7.2）消解，然后将消解后的样品送入气相分子吸收光谱仪测定吸光度，以吸光度为纵坐标，相对应的总氮浓度为横坐标，绘制出校准曲线。

9.3.2 多样品法校准曲线的绘制

使用总氮标准贮备液（6.9）按总氮标准使用液（6.10）配制方法准确配制“标准样品曲线设置”中所对应的标准点浓度，吸取系列总氮标准使用液各50mL，按顺序放置于自动进样器的进样盘上；将试验用水接入总氮紫外消解器（7.2）的稀释液接口，消解液（6.8）接入消解器的消解液接口，消解器的样品消解出口与气相分子吸收光谱仪（7.1）的样品入口相连接；将载流液（6.7）接入气相分子吸收光谱仪的载流液接口。

按9.3.1设置好标样测试参数，启动测试，由仪器从自动进样器吸取各浓度总氮标样并送入在线式总氮紫外消解器（7.2）消解，然后将消解后的标样送入气相分子吸收光谱仪测定吸光度，以吸光度为纵坐标，相对应的总氮浓度为横坐标，绘制出校准曲线。

9.4 样品的测定

将待测样品放置在自动进样器样品盘上，按照与绘制校准曲线（9.3）相同的条件，进行试样（8）的测定。若试样总氮含量超出校准曲线检测范围40倍，应取适量试样稀释后上机测定。

9.5 空白试验

用同批次试验用水代替试样，按照9.4步骤进行空白试验。

10 试验数据处理

样品中总氮的含量以总氮的质量分数 ρ 计，单位为毫克每升（mg/L），按照公式（1）进行计算。

$$\rho = \frac{y-b}{k} \times f \quad (1)$$

式中：

y ——测定信号值（峰高或峰面积）；

b ——校准曲线方程的截距；

k ——校准曲线方程的斜率；

f ——稀释倍数。

当计算结果小于1.00mg/L时，保留两位小数；大于等于1.00mg/L时，保留三位有效数字。

11 精密度和准确度

11.1 精密度

11.1.1 总氮含量为 0.803mg/L 的统一样品，实验室内相对标准偏差为 0.97%~1.72%，实验室间相对标准偏差为 1.62%。

11.1.2 总氮含量为 2.53mg/L 的统一样品，实验室内相对标准偏差为 0.79%~1.53%，实验室间相对标准偏差为 1.62%。

11.1.3 总氮含量为 4.78mg/L 的统一样品，实验室内相对标准偏差为 0.85%~1.58%，实验室间相对标准偏差为 1.60%。

注：11.1.1~11.1.3 均为本标准“前言”中六家验证单位实验室 7 次重复测定的结果。

11.2 准确度

11.2.1 总氮含量为 0.803mg/L±0.099mg/L 的有证标准样品，相对误差-0.7%~2.8%。

11.2.2 总氮含量为 2.53mg/L±0.14mg/L 的有证标准样品，相对误差-2.2%~0.7%。

11.2.3 总氮含量为 4.78mg/L±0.34mg/L 的有证标准样品，相对误差-1.6%~1.9%。

11.2.4 地下水样品加标回收率测试，加标回收率为 98.00%~102.79%，加标回收率终值为 100.89%±3.68%；地表水样品加标回收率测试，加标回收率为 98.95%~102.80%，加标回收率终值为 99.11%±2.72%；废水样品加标回收率测试，加标回收率为 98.13%~100.41%，加标回收率终值为 100.26%±2.08%。

注：11.2.1~11.2.4 均为本标准“前言”中六家验证单位实验室的测量结果。

12 质量保证和质量控制

12.1 校准曲线相关系数应小于等于 0.999。

12.2 每批样品应至少做一个空白试验，空白试验的吸光度应小于 0.030Abs。超过该值时应检查试验用水、试剂纯度以及器皿的污染状况。

12.3 每批样品应至少测定 10% 的平行双样，样品数量少于 10 个时，应至少测定一个平行双样。当样品总氮含量小于等于 1.00mg/L 时，测定结果相对偏差应小于等于 10%；当样品总氮含量大于 1.00mg/L 时，测定结果相对偏差应小于等于 5%。测定结果以平行双样的平均值报出。

12.4 每批样品应测定一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小于等于 10%。

12.5 每批样品应至少测定 10% 的加标样品，样品数量少于 10 个时，应至少测定一个加标样品，加标回收率应在 90%~110% 之间。

13 注意事项

13.1 气相分子吸收光谱仪的吸光管应清洁、干燥。

13.2 测定应在无氨的实验室环境中进行，避免环境交叉污染对测定结果产生影响。

13.3 实验室环境应清洁，避免 VOC（挥发性有机化合物）对测试的干扰。

13.4 试验所用的器皿均应无氨污染。试验中所用的玻璃器皿应用盐酸溶液（6.3）浸泡，用自来水冲洗后再用去离子水冲洗洗净后立即使用。

13.5 在碱性过硫酸钾溶液配制过程中，水浴温度控制在 60℃ 以下（避免温度过高导致过硫酸钾分解失效），且应待氢氧化钠溶液温度冷却至室温后，再将其与过硫酸钾混合、定容。

团 体 标 准

T/CHES 16—2017

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

2017-06-29 发布

2017-09-01 实施

中国水利学会 发布

目 次

前言	35
1 范围	36
2 规范性引用文件	36
3 术语和定义	36
4 方法原理	36
4.1 气相分子吸收光谱仪工作原理	36
4.2 化学反应原理	36
5 干扰和消除	36
6 试剂和材料	36
7 仪器设备	38
8 样品	38
8.1 样品的采集	38
8.2 样品的保存	38
9 试验步骤	38
9.1 仪器参考条件	38
9.2 校准	38
9.3 校准曲线的绘制	39
9.3.1 单样品法校准曲线的绘制	39
9.3.2 多样品法校准曲线的绘制	39
9.4 样品的测定	39
9.5 空白试验	39
10 试验数据处理	39
11 精密度和准确度	39
11.1 精密度	39
11.2 准确度	40
12 质量保证和质量控制	40
13 注意事项	40

前 言

本标准依据 GB/T 1.1—2009《标准化工作导则 第 1 部分：标准的结构和编写》和 GB/T 20001.4—2015《标准编写规则 第 4 部分：试验方法标准》的规则起草。

请注意本标准的某些内容可能涉及专利，本标准的发布机构不承担识别这些专利的责任。

本标准起草单位：上海安杰环保科技股份有限公司。

本标准主要起草人：臧平安、郝俊、孙璐、刘丰奎、曾祥丽、丁文彬、牛军、谢东花、刘忠强、宋凤义、李志平。

本标准验证单位：北京师范大学地表过程与资源生态国家重点实验室、北京市城市排水监测总站有限公司、国家环境测试分析中心、中国农业科学院农业环境与可持续发展研究所、中国水利水电科学研究院水环境研究所、黄河流域水环境监测中心。

水质 硫化物的测定 气相分子吸收光谱法

警告：试验中所用试剂、标准品、尾气均为有毒有害化合物，操作时应按规定要求使用适当的防护设备（如通风橱、防护服、耐溶剂手套等），减少试验人员对这些化合物的曝露。

1 范围

本标准规定了利用气相分子吸收光谱法测定水中的硫化物。

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。

本方法的最低检出限为 0.005mg/L（以 S 计），测定下限为 0.020mg/L，使用自动稀释功能时，测定上限为 250mg/L。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB 3838 地表水环境质量标准

HJ/T 91 地表水和污水监测技术规范

HJ/T 164 地下水环境监测技术规范

HJ/T 200 水质 硫化物的测定 气相分子吸收光谱法

SL 219 水环境监测规范

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

3.1

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体分子载入测量系统，测定其对特征光谱吸收的方法。

4 方法原理

4.1 气相分子吸收光谱仪工作原理

在规定的分析条件下，将一定体积的试样和试剂在化学反应器中混合、反应，用载气将生成的硫化氢（H₂S）气体载入吸光管进行吸光度检测。

4.2 化学反应原理

硫化物被强酸（3mol/L 的盐酸）酸化生成 H₂S 气体，用载气将该气体载入气相分子吸收光谱仪的吸光管中，测得的吸光度与硫化物的浓度遵守朗伯比耳定律。

5 干扰和消除

水样中 SO₃²⁻、S₂O₃²⁻ 分别大于硫化物含量 5 倍和 20 倍时，加入 H₂O₂ 将其氧化成 SO₄²⁻，可消除干扰；若同时含有较高 I⁻、SCN⁻ 或水样含有产生吸收的有机物时，可用沉淀分离手段消除影响。

6 试剂和材料

6.1 除非另有说明，分析时均使用符合国家标准和分析纯试剂和去离子除氧水（6.2）。

6.2 去离子除氧水：将蒸馏水通过离子交换柱制得去离子水，通入氮气至饱和（以 200~300mL/min 的速度通氮气约 20min），以除去水中溶解氧。制得的去离子除氧水应立即密闭，并存放于玻璃瓶内。

6.3 盐酸溶液： $c(\text{HCl}) = 3\text{mol/L}$ 。

6.4 硫酸： $\rho(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1.84\text{g/mL}$ 。

6.5 硫酸溶液：1+5 硫酸。量取 1 体积的硫酸（6.4）和 5 体积的水（6.2）配制，搅拌均匀。

6.6 氢氧化钠溶液： $\rho(\text{NaOH}) = 40\text{g/L}$ 。称取 4.0g 氢氧化钠，溶解于水，冷却至室温后，稀释至 100mL 摇匀，于聚乙烯瓶中密闭保存。

6.7 载流液：盐酸溶液（6.3）。

6.8 乙酸铅溶液： $\rho(\text{PbAc}_2) = 200\text{g/L}$ 。称取 20.0g 的乙酸铅（ $\text{PbAc}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ），溶解于 100mL 水中，摇匀。

6.9 乙酸铅棉花：将脱脂棉浸泡在乙酸铅溶液（6.8）中 10min，取出晾干，置于棕色瓶中备用。

6.10 乙酸锌·乙酸钠溶液：称取 50.0g 的乙酸锌（ $\text{ZnAc}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ）和 12.5g 的乙酸钠（ $\text{NaAc} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ），溶解于 1000mL 水中，摇匀。

6.11 淀粉溶液（10g/L）：称取 1.0g 可溶性淀粉，用少量水调成糊状，慢慢倒入 100mL 沸水，继续煮沸至溶液澄清，冷却后贮存于试剂瓶中。临用现配。

6.12 碘标准溶液： $c\left(\frac{1}{2}\text{I}_2\right) = 0.10\text{mol/L}$ 。准确称取 6.34g 碘（ I_2 ）于烧杯中，加入 20g 碘化钾（KI）和 10mL 水，搅拌至完全溶解，用水定容至 500mL，摇匀并贮存于棕色瓶中。

6.13 重铬酸钾标准溶液： $c\left(\frac{1}{6}\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\right) = 0.10\text{mol/L}$ 。准确称取 4.90g 重铬酸钾（ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ，优级纯，经 110℃ 干燥 2h）溶于水，移入 1000mL 容量瓶，用水稀释至标线，摇匀。

6.14 硫代硫酸钠标准溶液： $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0.10\text{mol/L}$ 。称取 24.8g 硫代硫酸钠（ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ）溶于水，加 1g 无水碳酸钠（ Na_2CO_3 ），移入 1000mL 棕色容量瓶，用水稀释至标线，摇匀。放置 1 周后标定其准确浓度。溶液如呈现浑浊，应过滤。

标定方法：在 250mL 碘量瓶中，加 1g 碘化钾（KI）和 50mL 水，加 15.00mL 重铬酸钾标准溶液（6.13），振摇至完全溶解后，加 5mL 的硫酸溶液（6.5），立即密塞摇匀。于暗处放置 5min 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 1mL 淀粉溶液（6.11），继续滴定至蓝色刚好消失为终点。记录硫代硫酸钠标准溶液的用量，同时做空白滴定。

硫代硫酸钠标准溶液的准确浓度 $c_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ （mol/L）按式（1）计算：

$$c_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = \frac{0.10 \times 15.00}{V_1 - V_2} \quad (1)$$

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钠标准溶液的体积，mL。

6.15 硫化钠标准溶液：取一定量结晶状硫化钠（ $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ）于布氏漏斗或小烧杯中，用水淋洗除去表面杂质，用干滤纸吸去水分后，称取 0.75g 溶于少量水，移入 100mL 棕色容量瓶，用水稀释至标线，摇匀后标定其准确浓度。每次配制硫化钠标准使用液前，均应标定硫化钠标准溶液的浓度。

标定方法：在 250mL 碘量瓶中，加 10mL 乙酸锌·乙酸钠溶液（6.10）、10.00mL 待标定的硫化钠标准溶液和 20.00mL 碘标准溶液（6.12），用水稀释至约 60mL，加 5mL 硫酸溶液（6.5），立即密塞摇匀。于暗处放置 5min 后，用硫代硫酸钠标准溶液（6.14）滴定至溶液呈淡黄色时，加 1mL 淀粉溶液（6.11），继续滴定至蓝色刚好消失为终点。记录硫代硫酸钠标准溶液（6.14）的用量，同时以 10mL 水代替硫化钠标准溶液，做空白滴定。

硫化钠标准溶液中硫化物的含量按式（2）计算：

$$\text{硫化物}(\text{mg/mL}) = \frac{(V_0 - V_1) \times c_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \times 16.03}{10.00} \quad (2)$$

式中：

V_1 ——滴定硫化钠标准溶液消耗硫代硫酸钠标准溶液的体积，mL；

V_0 ——滴定空白溶液消耗硫代硫酸钠标准溶液的体积，mL；

$c_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ ——硫代硫酸钠标准溶液的浓度，mol/L。

6.16 硫化钠标准使用液：以新配制的氢氧化钠溶液（5.6）调节去离子除氧水 pH=10~12 后，取约 400mL 水于 500mL 棕色容量瓶内，加 1~2mL 乙酸锌·乙酸钠溶液（6.10），混匀，吸取 2~3mL 刚标定过的硫化钠标准溶液（6.15），移入上述棕色瓶，注意边振荡边成滴状加入，然后加已调 pH=10~12 的水稀释至标线，充分摇匀，使之成均匀含硫离子（ S^{2-} ）浓度为 5.00mg/L 的硫化锌混悬液。本标准使用液在室温下保存可稳定半年。每次使用时，应在充分摇匀后取用。也可直接购买市售有证标准溶液稀释，并按 8.1.2 方法进行固定。

7 仪器设备

7.1 带自动进样器和自动样品稀释功能的气相分子吸收光谱仪。

7.2 分析天平：感量为 0.1mg。

8 样品

8.1 样品的采集

8.1.1 水样的采集执行 GB 3838、SL 219、HJ/T 91 以及 HJ/T 164 的相关规定。

8.1.2 根据不同的水体，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·乙酸钠溶液（6.10），注入水样后，用氢氧化钠溶液调至弱碱性。硫化物含量高时，酌情多加一些固定液，直至硫化物形成絮状沉淀。

8.2 样品的保存

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℃ 冰箱保存，并在 24h 内测定。

9 试验步骤

9.1 仪器参考条件

9.1.1 光源：氙灯光源。

9.1.2 工作条件：工作波长 200.0nm。

9.1.3 测定方式：峰高或峰面积。

9.1.4 载气：空气或氮气。

9.1.5 载气流量：0.1~0.5L/min。

9.1.6 灯电流：200~300mA。

9.2 校准

按照仪器操作规程正确连接带自动进样器和自动样品稀释功能的气相分子吸收光谱仪（7.1）的管路和线路，将仪器的尾气输出接口连接填充乙酸铅棉花（6.9）的导管，或将尾气导入氢氧化钠溶液，以对尾气中含有的剧毒 H_2S 气体进行吸收处理；设置样品检测参数；清洗管路 2~3 次，待（约 15min）吸光度基线稳定（1min 内基线漂移不超过 $\pm 0.0005\text{Abs}$ ）后，进行 9.3~9.5。

9.3 校准曲线的绘制

9.3.1 单样品法校准曲线的绘制

使用硫化钠标准溶液（6.15）按硫化钠标准使用液（6.16）配制方法准确配制“标准样品曲线设置”中所对应的单标准浓度，如 5.00mg/L，放置于自动进样器的进样盘上；将试验用水接入气相分子吸收光谱仪（7.1）的稀释液接口，将载流液（6.7）接入气相分子吸收光谱仪的载流液接口。

按 0.00mg/L、0.25mg/L、0.50mg/L、1.00mg/L、2.50mg/L 以及 5.00mg/L 的顺序设置系列标准使用液。设置好标样测试参数后，启动测试。由仪器从自动进样器吸取硫化钠标准使用液样品和试验用水，自动稀释为设置的各标准浓度溶液，然后送入气相分子吸收光谱仪测定吸光度，以吸光度为纵坐标，相对应的硫化物浓度为横坐标，绘制出校准曲线。

9.3.2 多样品法校准曲线的绘制

使用硫化钠标准溶液（6.15）按硫化钠标准使用液（6.16）配制方法准确配制“标准样品曲线设置”中所对应的标准点浓度，吸取该系列硫化钠标准使用液各 15mL，按顺序放置于自动进样器的进样盘上；将试验用水接入气相分子吸收光谱仪（7.1）的稀释液接口，将载流液（6.7）接入气相分子吸收光谱仪的载流液接口。

按 9.3.1 设置好标样测试参数，启动测试，由仪器从自动进样器吸取各浓度硫化物标样，送入气相分子吸收光谱仪测定各标样的吸光度，以吸光度为纵坐标，相对应的硫化物浓度为横坐标，绘制出校准曲线。

9.4 样品的测定

将待测样品放置在自动进样器样品盘上，按照与绘制校准曲线（9.3）相同的条件，进行试样（8）的测定。若试样硫化物浓度超出校准曲线检测范围 40 倍，应取适量试样稀释后上机测定。

9.5 空白试验

用同批次试验用水代替试样，按照 9.4 步骤进行空白试验。

10 试验数据处理

样品中硫化物的含量以硫化物的质量分数 ρ 计，单位为毫克每升（mg/L），按照公式（3）进行计算。

$$\rho = \frac{y - b}{k} \times f \quad (3)$$

式中：

y ——测定信号值（峰高或峰面积）；

b ——校准曲线方程的截距；

k ——校准曲线方程的斜率；

f ——稀释倍数。

当计算结果小于 1.00mg/L 时，保留两位小数；大于等于 1.00mg/L 时，保留三位有效数字。

11 精密度和准确度

11.1 精密度

11.1.1 硫化物含量为 2.04mg/L 的统一样品，实验室内相对标准偏差为 0.51%~2.01%，实验室

间相对标准偏差为 1.88%。

11.1.2 硫化物含量为 3.09mg/L 的统一样品，实验室内相对标准偏差为 0.11%~1.16%，实验室间相对标准偏差为 0.93%。

11.1.3 硫化物含量为 100mg/L 的统一样品，实验室内相对标准偏差为 0.82%~1.78%，实验室间相对标准偏差为 1.59%。

注：11.1.1~11.1.3 均为本标准“前言”中六家验证单位实验室 7 次重复测定的结果。

11.2 准确度

11.2.1 硫化物含量 $2.04\text{mg/L} \pm 0.16\text{mg/L}$ 的有证标准样品，相对误差为 -4.1%~3.9%。

11.2.2 硫化物含量 $3.09\text{mg/L} \pm 0.20\text{mg/L}$ 的有证标准样品，相对误差为 -2.9%~1.1%。

11.2.3 硫化物含量 $100\text{mg/L} \pm 5\text{mg/L}$ 的有证标准样品，相对误差为 -3.4%~4.7%。

11.2.4 地表水样品加标回收率测试，加标回收率为 96.56%~100.73%，加标回收率最终值为 $99.14\% \pm 3.28\%$ ；地下水样品加标回收率测试，加标回收率为 95.49%~103.20%，加标回收率最终值为 $98.39\% \pm 6.92\%$ ；废水样品加标回收率测试，加标回收率为 98.68%~102.67%，加标回收率最终值为 $98.68\% \pm 2.22\%$ 。

注：11.2.1~11.2.4 均为本标准“前言”中六家验证单位实验室的测量结果。

12 质量保证和质量控制

12.1 校准曲线相关系数应大于等于 0.999。否则，应重新绘制校准曲线。

12.2 每批样品应至少做一个空白试验，空白试验的吸光度应小于 0.0030Abs。超过该值时应检查试验用水、试剂纯度以及器皿的污染状况。

12.3 每批样品应至少测定 10% 的平行样，样品数量少于 10 个时，应至少测定一个平行样。当样品硫化物含量小于等于 1.00mg/L 时，测定结果相对偏差应小于等于 10%；当样品硫化物含量大于 1.00mg/L 时，测定结果相对偏差应小于等于 5%。测定结果以平行样的平均值报出。

12.4 每批样品应测定一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小于等于 10%。否则，应重新绘制校准曲线。

12.5 每批样品应至少测定 10% 的加标样品，样品数量少于 10 个时，应至少测定一个加标样品，加标回收率应在 90%~110% 之间。

13 注意事项

13.1 气相分子吸收光谱仪的吸光管应清洁、干燥。

13.2 实验室环境应清洁，避免 VOC（挥发性有机化合物）对测试的干扰。

13.3 硫化物标准使用液的配制和标定参照 HJ/T 200。标定好的标准母液不能保存起来再行标定使用，应丢弃。

13.4 长时间测定，吸光管及反应气输送管等残留少量的硫化物，使空白增高，吸光度不稳定，应使用载流液（6.7）清洗气相分子吸收光谱仪的吸光管和自动进样器输送管等，并用水洗净，干燥备用。

13.5 测定硫化物的气相分子吸收光谱仪吸光管、反应气输送管，在测定其他项目前应按 13.4 要求彻底清洗。

13.6 测试样品应按 8.1 要求现场固定成絮状物，测定时可根据样品的絮状物沉淀情况酌情开启均质搅拌功能。