

中华人民共和国国家生态环境标准

HJ □□□□—202□

土壤和沉积物 硫化物的测定 碘量法

Soil and sediment—Determination of sulfide—Iodometric method

（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	1
6 试剂和材料	2
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	7
11 准确度	8
12 质量保证和质量控制	9

前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》《中华人民共和国土壤污染防治法》，防治生态环境污染，改善生态环境质量，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碘量法。

本标准为首次发布。

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：江苏省环境监测中心。

本标准验证单位：国家海洋环境监测中心、海南省生态环境监测中心、陕西省环境监测中心站、西藏自治区生态环境监测总站、江苏省连云港环境监测中心和江苏康达检测技术股份有限公司。

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。

土壤和沉积物 硫化物的测定 碘量法

警告：实验中使用的盐酸和硫酸有较强的腐蚀性，试剂配制和样品前处理过程应在通风橱内操作，操作时应按要求佩戴防护器具，避免吸入呼吸道或接触皮肤和衣物。

1 适用范围

本标准规定了测定土壤和沉积物中硫化物的碘量法。

本标准适用于土壤和沉积物中硫化物的测定。

当取样量为 20.0 g 时，方法检出限为 1 mg/kg，测定下限为 4 mg/kg。

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标准，仅注日期的版本适用于本标准。凡是未注日期的引用标准，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本标准。其他文件被新文件废止、修改、修订的，新文件适用于本标准。

GB 17378.3 海洋监测规范 第 3 部分：样品采集、贮存与运输

GB 17378.5 海洋监测规范 第 5 部分：沉积物分析

HJ/T 166 土壤环境监测技术规范

HJ 442.4 近岸海域环境监测技术规范 第四部分 近岸海域沉积物监测

HJ 494 水质 采样技术导则

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。

3.1

硫化物 sulfide

本标准实验条件下，土壤和沉积物中的酸溶性硫化物。

4 方法原理

土壤和沉积物中的硫化物经酸化、加热氮吹或蒸馏后，产生的硫化氢用乙酸锌溶液吸收，生成的硫化锌在酸性条件下与碘反应，用硫代硫酸钠溶液滴定过量的碘，根据消耗的硫代硫酸钠溶液的量计算硫化物含量。

5 干扰和消除

5.1 亚硫酸盐、亚硫酸氢盐和硫代硫酸盐对测定结果有正干扰。在试样的制备（8.3）吸收液中加入 0.05 ml 甲醛（6.8）可消除低于 20 mg/kg 的亚硫酸盐或亚硫酸氢盐以及低于 50 mg/kg 的硫代硫酸盐的干扰。

5.2 亚硝酸盐对测定结果有负干扰。在试样的制备(8.3)吸收液中加 1.0 ml 磺胺溶液(6.25)可消除低于 20 mg/kg 的亚硝酸盐的干扰。

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,实验用水为纯水。

6.1 除氧去离子水:在纯水中以 200 ml/min~300 ml/min 的速度通氮气 20 min,除去水中溶解氧,立即密封存放于玻璃瓶内。临用现制。也可使用超纯水机新制备的超纯水。

6.2 盐酸(HCl): $\rho=1.19\text{ g/ml}$, $w\in[36.0\%, 38.0\%]$ 。

6.3 硫酸(H_2SO_4): $\rho=1.84\text{ g/ml}$, $w\in[95.0\%, 98.0\%]$ 。

6.4 氢氧化钠(NaOH)。

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

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

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

6.8 甲醛(HCHO): $w\geq 37\%$ 。

6.9 磺胺($\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$)。

6.10 碘(I_2)。

6.11 碘化钾(KI)。

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

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

6.14 碳酸钠(Na_2CO_3)。

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

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

于 105 °C 干燥 2 h,置于干燥器中冷却备用。

6.17 盐酸溶液。

量取 100 ml 盐酸(6.2),缓慢加入 100 ml 水中,冷却后贮存于玻璃试剂瓶中,常温保存 6 个月。

6.18 硫酸溶液。

量取 20 ml 硫酸(6.3),缓慢加入 100 ml 水中,冷却后贮存于玻璃试剂瓶中,常温保存 6 个月。

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

称取 10.0 g 氢氧化钠(6.4),溶于 1000 ml 水中,冷却后贮存于聚乙烯瓶中,常温保存 6 个月。

6.20 乙酸锌溶液: $\rho[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2]=84\text{ g/L}$ 。

称取 100.0 g 乙酸锌(6.5),溶于 1000 ml 水中,贮存于玻璃试剂瓶中,常温保存 6 个月。

6.21 抗氧化剂溶液。

称取 2.0 g 抗坏血酸(6.6)、0.1 g 乙二胺四乙酸二钠(6.7)和 0.5 g 氢氧化钠(6.4),溶于 100 ml 水中,贮存于棕色玻璃试剂瓶中。临用现配。

6.22 淀粉溶液： $\rho[(C_6H_{10}O_5)_n]=10\text{ g/L}$ 。

称取 1.0 g 可溶性淀粉（6.15），用少量水调成糊状，慢慢倒入 50 ml 沸水，继续煮沸至溶液澄清，稀释至 100 ml，贮存于玻璃试剂瓶中。临用现配。

6.23 重铬酸钾标准溶液： $c(1/6K_2Cr_2O_7)=0.1000\text{ mol/L}$ 。

准确称取 4.9032 g 重铬酸钾（6.16），溶于 100 ml 水中，转移至 1000 ml 容量瓶中用水定容，贮存于棕色玻璃试剂瓶中，常温保存一年。

6.24 磺胺溶液： $\rho(C_6H_8N_2O_2S)=40\text{ g/L}$ 。

称取 4.0 g 磺胺（6.9），加入 50 ml 硫酸溶液（6.18），溶于 100 ml 水中，贮存于棕色玻璃试剂瓶中。临用现配。

6.25 碘标准溶液 I： $c(1/2I_2)\approx 0.050\text{ mol/L}$ 。

称取 6.35 g 碘（6.10）和 30.0 g 碘化钾（6.11），溶于 100 ml 水中，转移至 1000 ml 棕色容量瓶中用水定容，贮存于棕色玻璃试剂瓶中，冷藏避光保存 6 个月。也可使用市售有证标准溶液。

6.26 碘标准溶液 II： $c(1/2I_2)\approx 0.010\text{ mol/L}$ 。

准确移取 50.00 ml 碘标准溶液 I（6.25）于 250 ml 容量瓶中用水定容，贮存于棕色玻璃试剂瓶中。临用现配。

6.27 硫代硫酸钠标准溶液 I： $c(Na_2S_2O_3)\approx 0.050\text{ mol/L}$ 。

称取 12.4 g 硫代硫酸钠（6.12），溶于 100 ml 除氧去离子水（6.1）中，再加入 0.2 g 碳酸钠（6.14），溶解后转移至 1000 ml 容量瓶中，用除氧去离子水（6.1）定容，贮存于棕色玻璃试剂瓶中，常温避光保存 6 个月。临用现标。如溶液出现浑浊，则须过滤后标定使用。也可使用市售有证标准溶液。

标定方法：称取 1.0 g 碘化钾（6.11），置于碘量瓶（7.3）中，加入 50 ml 除氧去离子水（6.1）溶解，再加入 10.00 ml 重铬酸钾标准溶液（6.23）和 5.0 ml 硫酸溶液（6.18），立即密塞摇匀，避光放置 5 min。取出后，用硫代硫酸钠标准溶液 I（6.27）滴定至溶液呈淡黄色，加入 1 ml 淀粉溶液（6.22），继续滴定至蓝色刚好消失，记录滴定消耗硫代硫酸钠标准溶液 I（6.27）的体积 V_1 。另取 10.00 ml 除氧去离子水（6.1）代替重铬酸钾标准溶液进行空白试验，记录滴定消耗硫代硫酸钠标准溶液 I（6.27）的体积 V_0 。硫代硫酸钠标准溶液 I（6.27）的浓度按公式（1）计算。

$$c(Na_2S_2O_3) = \frac{0.1000 \times 10.00}{V_1 - V_0} \quad (1)$$

式中： $c(Na_2S_2O_3)$ ——硫代硫酸钠标准溶液 I 浓度，mol/L；

0.1000——重铬酸钾标准溶液浓度，mol/L；

10.00——重铬酸钾标准溶液体积，ml；

V_0 ——空白试验滴定消耗硫代硫酸钠标准溶液 I 的体积，ml；

V_1 ——重铬酸钾标准溶液滴定消耗硫代硫酸钠标准溶液 I 的体积，ml。

6.28 硫代硫酸钠标准溶液 II： $c(Na_2S_2O_3)\approx 0.010\text{ mol/L}$ 。

准确移取 50.00 ml 新标定的硫代硫酸钠标准溶液 I（6.27）于 250 ml 容量瓶中，用除氧去离子水（6.1）定容，贮存于棕色玻璃试剂瓶中。临用现配。

6.29 硫化物标准贮备液： $\rho(\text{S}) \approx 1000 \text{ mg/L}$ 。

取一定量硫化钠（6.13）于布氏漏斗中，用水淋洗去除表面杂质，用滤纸（6.34）吸去水分后，称取 7.50 g，用 100 ml 除氧去离子水（6.1）溶解，经滤纸（6.34）过滤至已加入 2.0 ml 氢氧化钠溶液（6.19）的 1000 ml 棕色容量瓶中，用除氧去离子水（6.1）定容，贮存于棕色玻璃试剂瓶中。临用现标。也可使用市售有证标准溶液。

标定方法：在碘量瓶（7.3）中，依次加入 10.0 ml 乙酸锌溶液（6.20）、10.00 ml 硫化物标准贮备液（6.29）和 20.00 ml 碘标准溶液 I（6.25），用除氧去离子水（6.1）稀释至约 60 ml，加入 5.0 ml 硫酸溶液（6.18），立即密塞摇匀，避光放置 5 min。取出后，用硫代硫酸钠标准溶液 I（6.27）滴定至溶液呈淡黄色，加入 1 ml 淀粉溶液（6.22），继续滴定至蓝色刚好消失，记录滴定消耗硫代硫酸钠标准溶液 I（6.27）的体积 V_3 。同时用 10.00 ml 除氧去离子水（6.1）代替硫化物贮备液进行空白试验，记录滴定消耗硫代硫酸钠标准溶液 I（6.27）的体积 V_2 。硫化物标准贮备液（6.29）的浓度按公式（2）计算。

$$\rho(\text{S}) = \frac{(V_2 - V_3) \times c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \times 16.03 \times 1000}{10.00} \quad (2)$$

式中： $\rho(\text{S})$ ——硫化物标准贮备液的浓度，mg/L；

V_2 ——空白试验滴定消耗硫代硫酸钠标准溶液 I 的体积，ml；

V_3 ——硫化物标准贮备液滴定消耗硫代硫酸钠标准溶液 I 的体积，ml；

$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ ——硫代硫酸钠标准溶液 I 的浓度，mol/L；

16.03——硫化物（1/2S）的摩尔质量，g/mol；

10.00——硫化物标准贮备液体积，ml；

1000——单位换算系数，g/kg。

6.30 硫化物标准使用液： $\rho(\text{S}) \approx 100 \text{ mg/L}$ 。

移取 10.00 ml 硫化物标准贮备液（6.29）到 100 ml 棕色容量瓶中，用除氧去离子水（6.1）定容，贮存于棕色玻璃试剂瓶中。临用现配。

6.31 石英砂：粒径 0.29 mm~0.84 mm（50 目~20 目）。

6.32 防暴玻璃珠。

6.33 氮气：纯度 $\geq 99.99\%$ 。

6.34 滤纸：定性滤纸。

7 仪器和设备

7.1 采样瓶：200 ml 棕色具塞玻璃瓶或 40 ml 棕色具塞玻璃瓶。

7.2 滴定管：50 ml 棕色滴定管或等效滴定设备。

7.3 碘量瓶：250 ml 具塞碘量瓶。

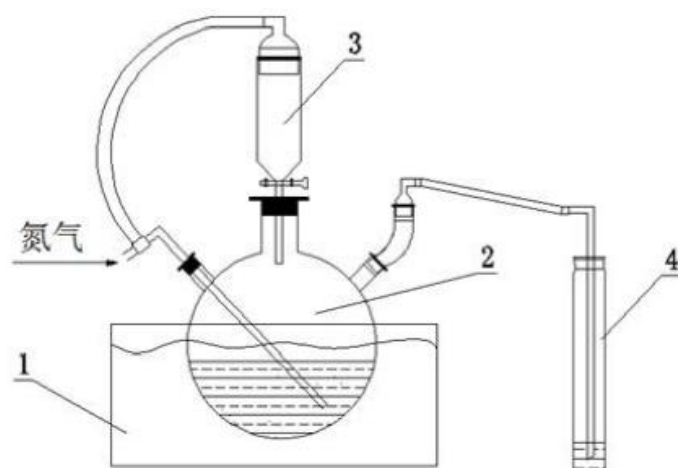
7.4 酸化-吹气-吸收装置：见图 1，各连接管均采用硅胶管。

7.5 酸化-蒸馏-吸收装置：见图 2。

7.6 分析天平：分度值为 0.01 g 和 0.1 mg。

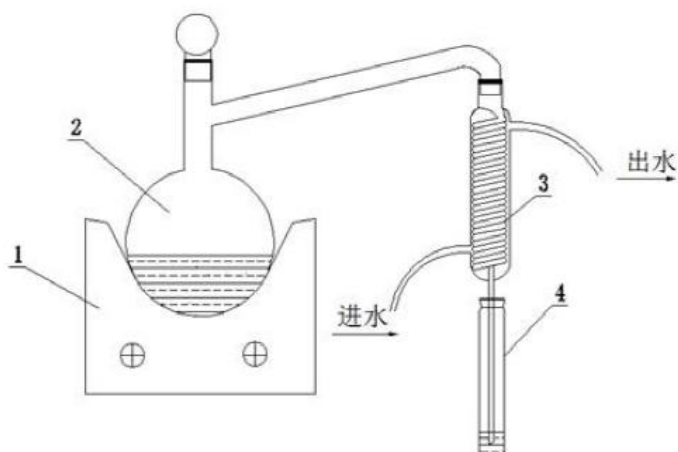
7.7 吸收管：100 ml 具塞比色管。

7.8 一般实验室常用仪器和设备。



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-吸收装置示意图



1——加热装置；2——蒸馏瓶；3——冷凝管；4——吸收管。

图2 硫化物酸化-蒸馏-吸收装置示意图

8 样品

8.1 样品采集与保存

土壤样品按照 HJ/T 166 的相关要求采集，沉积物样品按照 GB 17378.3、HJ 442.4 和 HJ 494 的相关要求采集。

冷藏保存：样品采集后，置于 200 ml 采样瓶（7.1）中，充满容器，4 ℃ 以下冷藏保存，3 d 内测定。

固定剂保存：采样前向 40 ml 采样瓶（7.1）中加入 10 ml 氢氧化钠溶液（6.19），贴标签并称重（精确到 0.1 g）。采集约 20 g 样品，土壤样品应使表面全部浸润，沉积物样品应保证样品上部形成碱性水封，称重（精确到 0.1 g），4 d 内测定。所有样品均应至少采集 3

份平行样品。同时采集用于土壤干物质含量或沉积物含水率测定的样品。

8.2 样品干物质含量和含水率的测定

按照 HJ 613 测定土壤样品干物质含量，按照 GB 17378.5 测定沉积物样品含水率。

8.3 试样的制备

8.3.1 “酸化-吹气-吸收”法

称取 20.0 g 样品（精确到 0.1 g），转移至 500 ml 反应瓶中，加入 100 ml 水，再加入 5.0 ml 抗氧化剂溶液（6.21），轻轻摇匀。向加酸分液漏斗中加入 20.0 ml 盐酸溶液（6.17），关闭分液漏斗活塞。量取 20.0 ml 乙酸锌溶液（6.20）于 100 ml 吸收管（7.7）中，尖头导气管下端插入吸收液面下。连接好酸化-吹气-吸收装置（见图 1）。开启氮气（6.33），氮气流量调至 100 ml/min，通氮气 5 min，打开加酸分液漏斗活塞将盐酸缓慢注入反应瓶中，开启水浴加热至沸腾后，继续通氮气 30 min，尖头导气管下端应一直处于吸收液面下并保持形成的气泡稳定细密。停止加热，将氮气流量调至 600 ml/min，5 min 后关闭氮气。用少量除氧去离子水（6.1）冲洗导气管，冲洗液并入吸收液中，待测。

注：试样制备过程中，应保持吹气装置的气密性，避免发生漏气或倒吸，否则应重新制备试样。当样品加酸后反应瓶出现大量密集气泡或吸收管中吸收液明显浑浊并伴有大量气泡，应适当降低吹气速率避免气泡逸出。

8.3.2 “酸化-蒸馏-吸收”法

称取 20.0 g 样品（精确到 0.1 g），转移至 500 ml 蒸馏瓶中，加入 100 ml 水，再加入 5.0 ml 抗氧化剂溶液（6.21），轻轻摇匀，再加数粒防暴玻璃珠（6.32）。量取 20.0 ml 乙酸锌溶液（6.20）于 100 ml 吸收管（7.7）中，馏出液导管下端插入吸收液面下。连接好酸化-蒸馏-吸收装置（见图 2）。向蒸馏瓶中加入 20.0 ml 盐酸溶液（6.17），立即盖紧塞子，打开冷凝水，开启加热装置，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，停止蒸馏，用少量除氧去离子水（6.1）冲洗馏出液导管，冲洗液并入吸收液中，待测。

注：试样制备过程中，应保持蒸馏装置的气密性，避免发生漏气或倒吸，否则应重新制备试样。

8.4 空白试样制备

用石英砂（6.31）代替样品，按照与试样的制备（8.3）相同的步骤制备两个空白试样。

9 分析步骤

9.1 低浓度样品的测定

9.1.1 试样测定

在吸收管的待测试样（8.3）中加入 20.00 ml 碘标准溶液 II（6.26）和 5.0 ml 硫酸溶液（6.18），立即加塞密闭并摇匀，避光放置 5 min，转移至碘量瓶（7.3）中，用 10 ml 水分 3 次淋洗吸收管并入碘量瓶中，用硫代硫酸钠标准溶液 II（6.28）滴定至溶液呈淡黄色，加

入 1 ml 淀粉溶液（6.22），继续滴定至蓝色刚好褪去，记录滴定消耗硫代硫酸钠标准溶液 II（6.28）的体积 V 。

样品需先按 9.1 分析测定，如测定结果 $> 150 \text{ mg/kg}$ ，应重新取样，按 8.3 制备，按 9.2 分析测定。

9.1.2 空白试样测定

按 9.1.1 相同步骤进行两个空白试样（8.4）的测定，记录硫代硫酸钠标准溶液的滴定体积，取平均值作为空白试样滴定消耗硫代硫酸钠标准溶液的体积 V_4 。

9.2 高浓度样品的测定

9.2.1 试样测定

在吸收管的待测试样（8.3）中加入 20.00 ml 碘标准溶液 I（6.25）和 5.0 ml 硫酸溶液（6.18），立即加塞密闭并摇匀，避光放置 5 min，转移至碘量瓶（7.3）中，用 10 ml 水分 3 次淋洗吸收管并入碘量瓶中，用硫代硫酸钠标准溶液 I（6.27）滴定至溶液呈淡黄色，加入 1 ml 淀粉溶液（6.22），继续滴定至蓝色刚好褪去，记录滴定消耗硫代硫酸钠标准溶液 I（6.27）的体积 V 。

9.2.2 空白试样测定

按 9.2.1 相同步骤进行两个空白试样（8.4）的测定，记录硫代硫酸钠标准溶液的滴定体积，取平均值作为空白试样滴定消耗硫代硫酸钠标准溶液的体积 V_4 。

10 结果计算与表示

10.1 土壤样品结果计算

土壤样品中硫化物的含量 w_1 （mg/kg）按照公式（3）计算。

$$w_1 = \frac{(V_4 - V) \times c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \times 16.03 \times 1000}{m \times w_{dm}} \quad (3)$$

式中： w_1 ——土壤样品中硫化物含量，mg/kg；

V_4 ——空白试样滴定消耗硫代硫酸钠标准溶液的体积，ml；

V ——土壤试样滴定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；

m ——土壤样品取样量，g；

w_{dm} ——土壤样品的干物质含量，%；

16.03——硫化物（1/2S）的摩尔质量，g/mol；

1000——单位换算系数，g/kg。

10.2 沉积物样品结果计算

沉积物样品中硫化物的含量 w_2 （mg/kg）按照公式（4）计算。

$$w_2 = \frac{(V_4 - V) \times c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \times 16.03 \times 1000}{m \times (1 - w)} \quad (4)$$

式中： w_2 ——沉积物样品中硫化物含量，mg/kg；

V_4 ——空白试样滴定消耗硫代硫酸钠标准溶液的体积，ml；

V ——沉积物试样滴定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；

m ——沉积物样品取样量，g；

w ——沉积物样品的含水率，%；

16.03——硫化物（1/2S）的摩尔质量，g/mol；

1000——单位换算系数，g/kg。

10.3 结果表示

测定结果最多保留3位有效数字，小数点后位数与方法检出限一致。

11 准确度

11.1 精密度

6家实验室分别对硫化物加标浓度为10 mg/kg、100 mg/kg和200 mg/kg的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3.9%~14%、3.8%~8.5%和3.4%~6.5%；重复性限分别为2 mg/kg、14 mg/kg和22 mg/kg；再现性限分别为2 mg/kg、16 mg/kg和38 mg/kg。

6家实验室分别对硫化物加标10 mg/kg和50 mg/kg的非统一土壤样品重复测定6次，实验室内相对标准偏差为5.3%~12%和6.1%~9.3%。

6家实验室分别对硫化物加标50 mg/kg、100 mg/kg、200 mg/kg和600 mg/kg的非统一沉积物样品重复测定6次，实验室内相对标准偏差为3.5%~9.8%、2.7%~7.5%、1.4%~8.1%和1.3%~6.5%。

6家实验室分别对浓度为5 mg/kg~6 mg/kg的非统一土壤样品重复测定6次，实验室内相对标准偏差为8.0%~8.9%。6家实验室分别对浓度为5 mg/kg~259 mg/kg的非统一沉积物样品重复测定6次，实验室内相对标准偏差为2.1%~16%。

11.2 正确度

6家实验室分别对硫化物加标浓度为10 mg/kg、100 mg/kg和200 mg/kg的空白加标样品重复测定6次，加标回收率范围分别为71.9%~87.7%、79.3%~88.5%和78.0%~95.6%，加标回收率最终值分别为81.6%±11.6%、83.5%±7.4%和85.3%±12.2%。

6家实验室分别对硫化物加标浓度为10 mg/kg和50 mg/kg的非统一土壤样品重复测定6次，加标回收率范围分别为69.8%~81.3%和69.0%~80.5%。

6家实验室分别对硫化物加标浓度为50 mg/kg、100 mg/kg、200 mg/kg和600 mg/kg的非统一沉积物样品重复测定6次，加标回收率范围分别为67.4%~84.6%、67.4%~93.5%、67.0%~83.0%和71.1%~78.9%。

12 质量保证和质量控制

12.1 空白试验

每批样品至少做两个空白试验,两个空白试验硫代硫酸钠标准溶液滴定体积的相对偏差应在 $\pm 0.5\%$ 以内。

12.2 平行样

每批样品应进行不少于5%的平行双样测定。平行双样测定结果的相对偏差应在 $\pm 30\%$ 以内。

12.3 基体加标

每批样品应进行不少于5%的加标回收率测定。加标回收率应在60%~110%之间。
