



中华人民共和国国家标准

GB/T 37907—2019

再生水水质 硫化物和氰化物的测定 离子色谱法

Reclaimed water quality—Determination of sulfide and cyanide—
Ion chromatography

2019-08-30 发布

2020-07-01 实施



国家市场监督管理总局
中国国家标准化管理委员会

发布

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准由中国石油和化学工业联合会提出。

本标准由全国化学标准化技术委员会(SAC/TC 63)归口。

本标准起草单位：南京大学、河北协同水处理技术有限公司、广州特种承压设备检测研究院、南京大学宜兴环保研究院、江苏中宜金大分析检测有限公司、中检集团理化检测有限公司、赛默飞世尔科技(中国)有限公司、南京江岛环境科技研究院有限公司、江苏省常州环境监测中心、东莞理工学院、江苏省特种设备安全监督检验研究院常州分院、江苏省特种设备安全监督检验研究院、瑞士万通中国有限公司、浙江水知音环保科技有限公司。

本标准主要起草人：任洪强、芦云红、陈映彤、许柯、张徐祥、姜文博、王庆、潘广文、耿金菊、薛银刚、牛军峰、余光丰、王琪、李致伯、朱春莲、王妍。

再生水水质 硫化物和氰化物的测定

离子色谱法

1 范围

本标准规定了再生水中硫化物和氰化物含量的测定方法——离子色谱法。

本标准适用于再生水中硫化物和氰化物含量的测定,测定范围为 $0.5\ \mu\text{g/L}$ ~ $100\ \mu\text{g/L}$,质量浓度超过 $100\ \mu\text{g/L}$ 时需稀释后测定。本标准也适用于地表水、饮用水中硫化物和氰化物含量的测定。

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/T 5750.2 生活饮用水标准检验方法 水样的采集和保存

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

3 原理

样品进入色谱柱,随着淋洗液的流动,样品中的硫化物和氰化物与色谱柱上的活性交换基团反复发生交换与洗脱,根据硫化物和氰化物在色谱柱上的保留特性不同实现分离,用安培检测器进行检测。以色谱峰的相对保留时间定性,以峰面积或峰高定量。

4 试剂或材料

警示——本标准所使用的强酸、强碱具有腐蚀性,使用时应避免吸入或接触皮肤。溅到身上应立即用大量水冲洗,严重时应立即就医;氰化物属于剧毒物质,操作时应按规定要求佩戴防护器具,避免接触皮肤和衣服;检测后的废弃物应安全合规处置。

4.1 除非另有说明,在分析中所使用试剂均为优级纯或色谱纯,试验用水为 GB/T 6682 规定的一级水。

4.2 硫化钠($\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$):放置于干燥器中贮存。

4.3 硫酸溶液:1+5。

4.4 氢氧化钠溶液:40 g/L。

4.5 氢氧化钠溶液:10 g/L。

4.6 亚硫酸钠溶液:12.6 g/L。

4.7 硫化物标准贮备溶液: $\rho(\text{S})=1\ 000\ \text{mg/L}$ 。称取 0.750 0 g 硫化钠($\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)溶于 100 mL 氢氧化钠溶液(10 g/L)中,贮于塑料容器中,4℃冷藏存放。或采用市售标准溶液。

4.8 氰化物标准贮备溶液: $\rho(\text{CN})=1\ 000\ \text{mg/L}$ 。称取 0.188 5 g 氰化钠溶于 100 mL 氢氧化钠溶液(10 g/L)中,贮于塑料容器中,4℃冷藏存放。或采用市售标准溶液。

4.9 碘化钾-淀粉试纸:称取 1.5 g 可溶性淀粉,用少量水搅成糊状,加入 200 mL 沸水,混匀,放冷。加入 0.5 g 碘化钾和 0.5 g 碳酸钠,用水稀释至 250 mL,将滤纸条浸渍后,取出晾干,贮于棕色瓶中,密塞

保存。

4.10 氮气:纯度 $\geq 99.99\%$ 。

5 仪器设备

5.1 离子色谱仪:配备淋洗液泵、保护柱、阴离子分析柱、安培检测器(银工作电极)、数据处理系统。

5.2 全玻璃蒸馏装置。

5.3 水相滤膜:孔径为 $0.22\ \mu\text{m}$ 。

6 样品

6.1 样品的采集和保存

6.1.1 按照 GB/T 5750.2 的规定进行水样的采集。样品采集至棕色玻璃瓶后,用氢氧化钠溶液($40\ \text{g/L}$)调节 pH 为 $9.0\sim 10.0$ 进行固定。水样应充满采样瓶,使瓶内无气泡,并立即密闭,运输途中避免阳光直射。

6.1.2 采集的水样应尽快分析,否则应低温($0\ ^\circ\text{C}\sim 4\ ^\circ\text{C}$)避光保存,并在 24 h 内完成测定。

6.2 干扰及样品预处理

6.2.1 水样含钴($>0.05\ \text{mg/L}$)时,需要加入 $1\ \text{mL}$ 硫酸溶液调节水样 pH <2.0 ,然后采用全玻璃蒸馏装置进行蒸馏,再用 $10\ \text{mL}$ 氢氧化钠溶液($10\ \text{g/L}$)吸收,最后经 $0.22\ \mu\text{m}$ 水相滤膜过滤后检测。

6.2.2 水样含游离氯等氧化物($>1.0\ \text{mg/L}$)会干扰氰化物测定,可在蒸馏前加亚硫酸钠溶液消除干扰。可量取两份体积相同的试样,向其中一份试样投加碘化钾-淀粉试纸 1~3 片,加硫酸溶液酸化,用亚硫酸钠溶液滴至碘化钾-淀粉试纸由蓝色变为无色为止,记下用量。另一份样品,不加碘化钾-淀粉试纸,仅加上述用量的亚硫酸钠溶液。

6.2.3 水样含亚硝酸根离子($>50\ \text{mg/L}$)会干扰氰化物测定,可在蒸馏前加氨基磺酸消除干扰,1 mg 亚硝酸根需要加 2.5 mg 氨基磺酸。

7 测定步骤

7.1 离子色谱条件的设置

按照仪器使用说明书提供的最佳条件调试离子色谱,设置色谱条件如下:

- 色谱柱:填料为具有季铵基团的聚苯乙烯/二乙烯基苯共聚物的色谱柱或凝胶附聚型色谱柱,也可使用其他可达到分离效果的色谱柱;
- 淋洗液:根据仪器型号及色谱柱说明书使用条件进行配制;
- 流速: $0.8\ \text{mL/min}\sim 1.2\ \text{mL/min}$;
- 柱温: $30\ ^\circ\text{C}\sim 35\ ^\circ\text{C}$;
- 进样体积: $20\ \mu\text{L}\sim 25\ \mu\text{L}$;
- 检测器:安培检测器。

7.2 校准曲线的绘制

移取硫化物标准贮备溶液或氰化物标准贮备溶液用氢氧化钠溶液($10\ \text{g/L}$)逐级稀释,配制硫化物或氰化物质量浓度分别为 $0.5\ \mu\text{g/L}$ 、 $1.0\ \mu\text{g/L}$ 、 $2.0\ \mu\text{g/L}$ 、 $5.0\ \mu\text{g/L}$ 、 $10.0\ \mu\text{g/L}$ 的校准溶液作低浓度校

准曲线。配制硫化物或氰化物质量浓度分别为 10.0 $\mu\text{g/L}$ 、20.0 $\mu\text{g/L}$ 、50.0 $\mu\text{g/L}$ 、100.0 $\mu\text{g/L}$ 的校准溶液作高浓度校准曲线。由低浓度到高浓度依次进样进行测定,以峰面积或峰高为纵坐标,校准溶液中的硫化物或氰化物的质量浓度为横坐标,绘制校准曲线并计算回归方程。

7.3 空白试验

以氢氧化钠溶液(10 g/L)为空白溶液,进行空白试验。

7.4 试样的测定

水样检测前应使用孔径为 0.22 μm 的水相滤膜过滤。待流速和柱温稳定后,在与校准曲线相同色谱条件下注入测试液。测试液以峰面积或峰高定量,从校准曲线上查出或根据回归方程计算出相应的硫化物和氰化物的浓度。测试液中的硫化物和氰化物的响应值均应在仪器测定的线性范围之内。具体色谱条件下标准色谱图示例参见附录 A。

8 结果计算

8.1 硫化物含量的计算

硫化物含量以质量浓度 ρ_s 计,按式(1)进行计算:

$$\rho_s = (\rho_1 - \rho_0) f \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中:

ρ_s —— 硫化物的质量浓度,单位为微克每升($\mu\text{g/L}$);

ρ_1 —— 由校准曲线计算得出的试样中硫化物质量浓度,单位为微克每升($\mu\text{g/L}$);

ρ_0 —— 由校准曲线计算得出的空白样中硫化物质量浓度,单位为微克每升($\mu\text{g/L}$);

f —— 稀释倍数。

8.2 氰化物含量的计算

氰化物含量以质量浓度 ρ_{CN} 计,按式(2)进行计算:

$$\rho_{\text{CN}} = (\rho_1 - \rho_0) f \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中:

ρ_{CN} —— 氰化物的质量浓度,单位为微克每升($\mu\text{g/L}$);

ρ_1 —— 由校准曲线计算得出的试样中氰化物质量浓度,单位为微克每升($\mu\text{g/L}$);

ρ_0 —— 由校准曲线计算得出的空白样中氰化物质量浓度,单位为微克每升($\mu\text{g/L}$);

f —— 稀释倍数。

9 允许差

取平行测定结果的算术平均值为测定结果,平行测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的 10%。

附录 A
(资料性附录)

离子色谱条件的设置及标准色谱图示例

A.1 示例一

色谱条件如下：

- 色谱柱：填料为带烷基季胺功能团的凝胶附聚型的阴离子交换柱和阴离子保护柱；
 - 淋洗液：称取 41.0 g 无水乙酸钠，溶于适量水中，全部转移至 2 000 mL 容量瓶中，加入 10 mL 50% 氢氧化钠溶液，用水稀释定容至刻度，摇匀；
 - 流速：0.8 mL/min；
 - 柱温：30 ℃；
 - 进样体积：25 μ L；
 - 检测器：银工作电极(氧化点位为 -0.1 V)，Ag/Cl 参比电极，三电位脉冲安培检测。
- 采用上述色谱条件得到硫离子和氰根离子的标准色谱图，见图 A.1 和图 A.2。

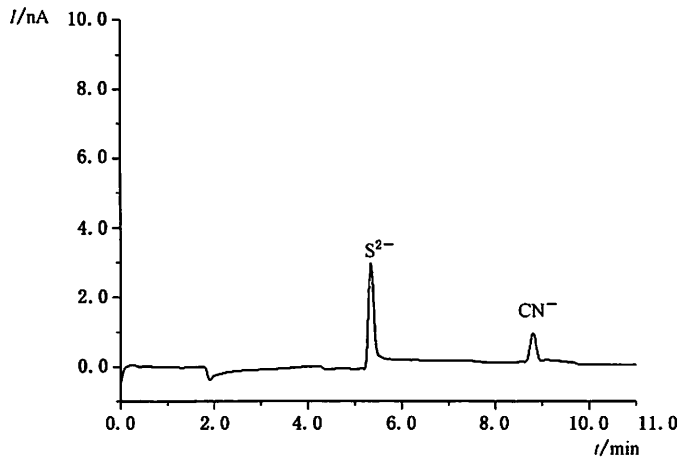


图 A.1 10 μ g/L 的硫离子和氰根离子标准色谱图

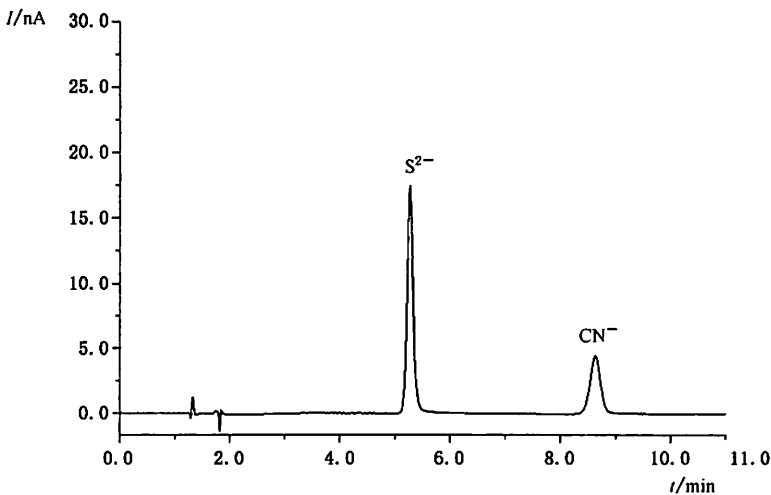


图 A.2 50 μ g/L 的硫离子和氰根离子标准色谱图

A.2 示例二

色谱条件如下：

——色谱柱：填料为具有季铵基团的聚苯乙烯/二乙烯基苯共聚物的阴离子色谱柱和阴离子保护柱；

——淋洗液：100 mmol/L NaOH+0.01 mmol/L EDTA 的水溶液；

——流速：1.0 mL/min；

——柱温：35 ℃；

——进样体积：20 μ L；

——检测器：银工作电极（氧化电位 0 V），Pd 参比电极，DC 模式安培检测器。

采用上述色谱条件得到硫离子和氰根离子的标准色谱图，见图 A.3 和图 A.4。

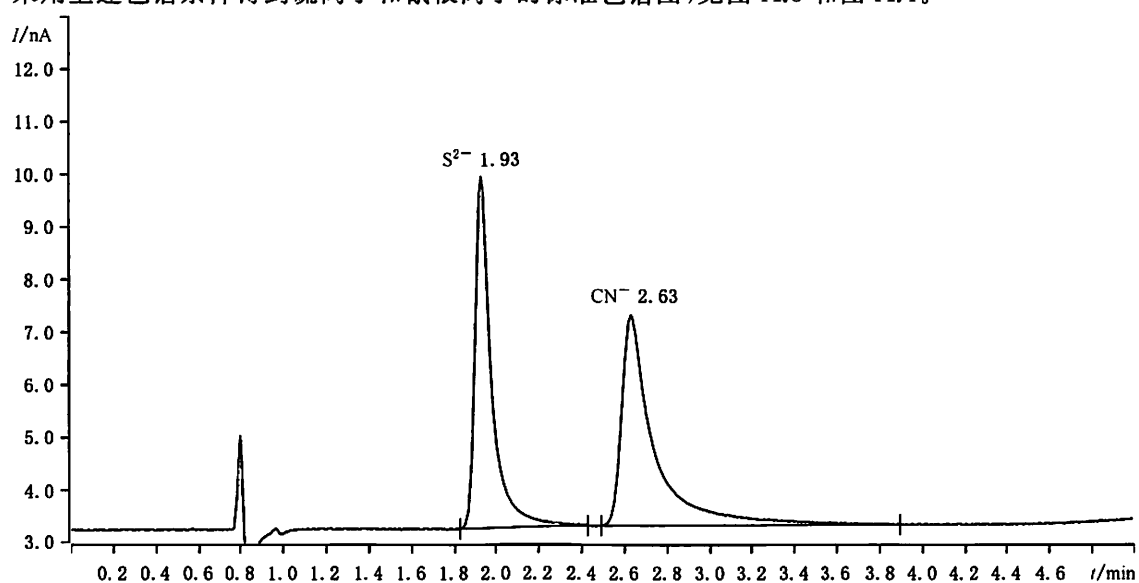


图 A.3 10 μ g/L 的硫化物和氰根标准色谱图

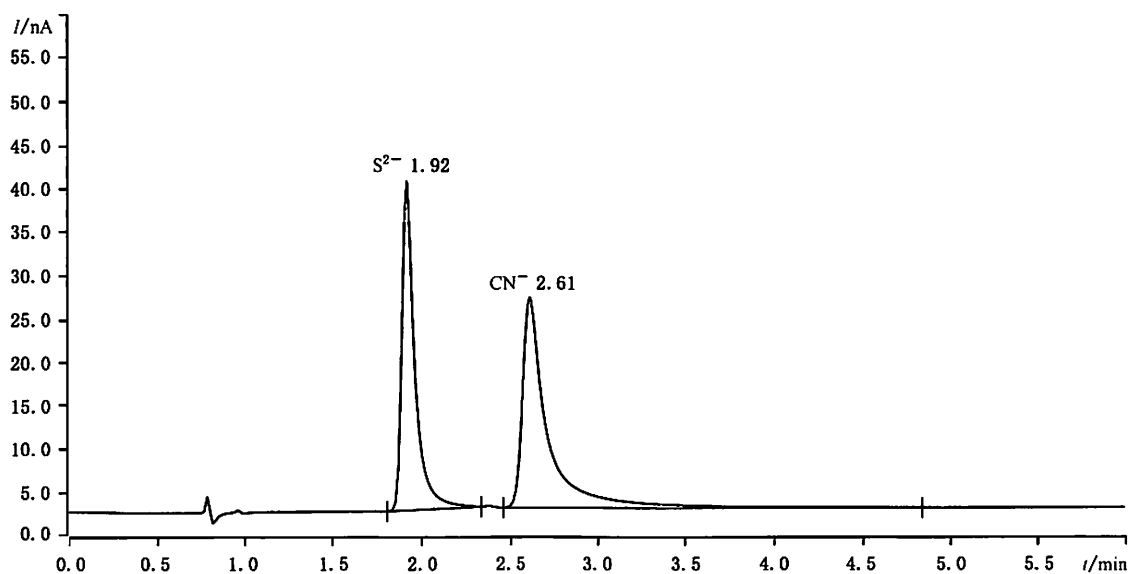


图 A.4 50 μ g/L 的硫化物和氰根标准色谱图

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
再生水水质 硫化物和氰化物的测定
离子色谱法
GB/T 37907—2019

*

中国标准出版社出版发行
北京市朝阳区和平里西街甲2号(100029)
北京市西城区三里河北街16号(100045)
网址 www.spc.net.cn
总编室:(010)68533533 发行中心:(010)51780238
读者服务部:(010)68523946
中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷
各地新华书店经销

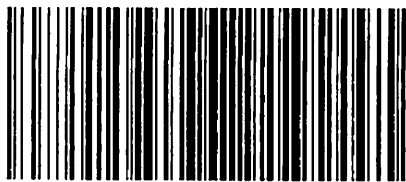
*

开本 880×1230 1/16 印张 0.75 字数 12 千字
2019 年 8 月第一版 2019 年 8 月第一次印刷

*

书号: 155066·1-63461 定价 16.00 元

如有印装差错 由本社发行中心调换
版权专有 侵权必究
举报电话:(010)68510107



GB/T 37907—2019