

F-HZ-HJ-DQ-0147

环境空气—硫化氢的测定—亚甲蓝分光光度法

### 1 范围

本方法规定了用亚甲蓝分光光度法测定居住区空气中硫化氢的浓度。

本方法适用于居住区空气硫化氢浓度的测定，也适用于室内和公共场所空气中硫化氢浓度的测定。

10mL 吸收液中含有 1 $\mu$ g 硫化氢应有 0.155  $\pm$  0.010 吸光度。

检出下限为 0.15 $\mu$ g/10mL。若采样体积为 30L 时，则最低检出浓度为 0.005mg/m<sup>3</sup>。

测定范围为 10mL 样品溶液中含 0.15 ~ 4 $\mu$ g 硫化氢。若采样体积为 30L 时，则可测浓度范围为 0.005 ~ 0.13mg/m<sup>3</sup>。如硫化氢浓度大于 0.13mg/m<sup>3</sup>，应适当减小采样体积，或取部分样品溶液，进行分析。

由于硫化镉在光照下易被氧化，所以采样期和样品分析之前应避光，采样时间不应超过 1h，采样后应在 6h 之内显色分析。空气 SO<sub>2</sub> 浓度小于 1mg/m<sup>3</sup>，NO<sub>2</sub> 浓度小于 0.6mg/m<sup>3</sup>，不干扰测定。

### 2 原理

空气中硫化氢被碱性氢氧化镉悬浮液吸收，形成硫化镉沉淀。吸收液中加入聚乙烯醇磷酸铵可以降低硫化镉的光分解作用。然后，在硫酸溶液中，硫化氢与对氨基二甲基苯胺溶液和三氯化铁溶液作用，生成亚甲基蓝。根据颜色深浅，比色定量。

### 3 试剂

本法所用试剂纯度为分析纯，所用水为二次蒸馏水，即一次蒸馏水中加少量氢氧化钡和高锰酸钾再蒸馏制得。

3.1 吸收液：称量 4.3g 硫酸镉 (3CdSO<sub>4</sub> · 8H<sub>2</sub>O) 和 0.3g 氢氧化钠以及 10g 聚乙烯醇磷酸铵分别溶于水中。临用时，将三种溶液相混合，强烈振摇至完全混溶，再用水稀释至 1L。此溶液为白色悬浮液，每次用时要强烈振摇均匀再量取，贮于冰箱中可保存一周。

3.2 对氨基二甲基苯胺溶液：

3.2.1 储备液：量取 50mL 浓硫酸，缓慢加入 30mL 水中，放冷后，称量 12g 对氨基二甲基苯胺盐酸盐 [N, N - dimethyl-p-phenylenediamine dihydrochloride, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> · 2HCl] 溶液中。置于冰箱中，可保存一年。

3.2.2 使用液：量取 2.5mL 储备液，用 1+1 硫酸溶液稀释至 100mL。

3.3 三氯化铁溶液：称量 100g 三氯化铁 (FeCl<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O) 溶于水中，稀释至 100mL。若有沉淀，需要过滤后使用。

3.4 混合显色液：临用时，按 1mL 对氨基二甲基苯胺使用液和 1 滴 (0.04mL) 三氯化铁溶液的比例相混合。此混合液要现用现配，若出现有沉淀物生成，应弃之不用。

3.5 磷酸氢二铵溶液：称量 40g 磷酸氢二铵 [(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>] 溶于水中，并稀释至 100mL。

3.6 0.0100mol/L 硫代硫酸钠标准溶液；准确吸量 100mL 0.1000N 硫代硫酸钠标准溶液，用新煮沸冷却后的水稀释至 1L。配制和浓度标定方法见附录 A。

3.7 碘溶液 c (1/2I<sub>2</sub>) = 0.1mol/L，称量 40g 碘化钾，溶于 25mL 水中，再称量 12.7g 碘，溶于碘化钾溶液中，并用水稀释 1L。移入容量色瓶中，暗处贮存。

3.8 0.01mol/L 碘溶液：精确吸量 100mL 0.1mol/L 碘溶液于 1L 棕色容量瓶中，另称量 18g 碘化钾溶于少量水中，移入容量瓶中，用水稀释至刻度。

3.9 0.5g/100mL 淀粉溶液：称量 0.5g 可溶性淀粉，加 5mL 水调成糊状后，再加入 100mL 沸水中，并煮沸 2 ~ 3min，至溶液透明，冷却，临用现配。

3.10 1+1 盐酸溶液：50mL 浓盐酸与 50mL 水相混合。

3.11 标准溶液：取硫化钠晶体 ( $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ )，用少量水清洗表面，用滤纸吸干。称量 0.71g 硫化钠晶体，溶于新煮沸冷却的水中，再稀释至 1L。用下述的碘量法标定浓度。标定后，立即用新煮沸冷却的水稀释成 1.00mL 含  $5\mu\text{g}$  的硫化氢标准溶液。由于硫化钠在水溶液中极不稳定，稀释后应立即做标准曲线，标准溶液必须每次新配，现标定，现使用。

标定方法：精确吸量 20.00mL 0.01mol/L 碘的标准溶液于 250mL 碘量瓶中。加 90mL 水，加 1mL (1+1) 盐酸溶液，准确加入 10.00mL 硫化钠溶液，混匀，放在暗处 3min。再用 0.0100mol/L 硫代硫酸钠标准溶液滴定至浅黄色，加 1mL 新配制的 0.5g/100mL 淀粉液呈蓝色，用少量水冲洗瓶的内壁，再继续滴定至蓝色刚刚消失（由于有硫生成，使溶液呈微混浊色。此时，要特别注意滴定终点颜色突变）。记录所用硫代硫酸钠标准溶液的体积。同时另取 10mL 水做空白滴定，其滴定步骤完全相同，记录空白滴定所用硫代硫酸钠标准溶液的体积。样品滴定和空白滴定各重复做两次，两次滴定所用硫代硫酸钠的体积误差不超过 0.05mL。硫化氢浓度用下式计算。

$$c = \frac{V_2 - V_1}{10} \times N \times 17$$

式中： $c$ ——硫化氢的浓度，mg/mL；  
 $V_2$ ——空白滴定所用硫代硫酸钠的体积，mL；  
 $V_1$ ——样品滴定所用硫代硫酸钠的体积，mL；  
 $N$ ——硫代硫酸钠标准溶液的当量浓度；  
 17——硫化氢的当量。

3.12 硫化氢渗透管：购置经国家计量部门用称重法校准过的渗透管，渗透率范围为 0.02 ~ 0.5 $\mu\text{g}/\text{min}$ ，不确定度为 2%。

## 4 仪器

- 4.1 大型气泡吸收管：有 10mL 刻度线，并配有黑色避光套。  
 4.2 空气采样器：流量稳定 0.2 ~ 2L/min，流量稳定。使用时，用皂膜流量计校准采样前采样后的流量，流量误差应小于 5%。  
 4.3 具塞比色管：10mL。  
 4.4 分光光度计：用 20mm 比色皿，在波长 665nm 处测吸光度。  
 4.5 渗透管配气装置：渗透管恒温浴的温度应控制在  $\pm 0.1$  之内，配气系统中气体流量误差应小于 2%（详见 GB 5275《气体分析 标准用混合气体的制备 渗透法》）。

## 5 采样

用一个内装 10mL 吸收液的大型气泡吸收管，以 0.5 ~ 1.5L/min 流量，避光采空气样品 30L。根据现场硫化氢浓度，选择采样流量，使最大采样时间不超过 1h。采样后的样品也应置于暗处，并在 6h 内显色；或在现场加显色液，带回实验室，在当天内比色测定。记录采样时的温度和大气压力。

## 6 操作步骤

### 6.1 标准曲线的绘制

6.1.1 用标准溶液绘制标准曲线：按下表制备标准系列管，先加吸收液，后加标准液，立即倒转混匀。

硫化氢标准系列						
管号	0	1	2	3	4	5
吸收液，mL	10.0	9.9	9.0	9.8	9.4	9.2
标准液，mL	0	0.10	0.20	0.40	0.6	0.8
硫化氢含量， $\mu\text{g}$	0	0.5	1	2	3	4

各管立即加 1mL 混合显色液，加盖倒转，缓缓混合均匀，放置 30min。加 1 滴磷酸氢二

钠溶液，摇匀，以排除  $\text{Fe}^{3+}$  的颜色。用 20mm 比色皿，以水作参比，在波长 665nm 处测定各管吸光度。以硫化氢含量 ( $\mu\text{g}$ ) 为横坐标，吸光度为纵坐标，绘制标准曲线，并计算回归直线的斜率，以斜率倒数作为样品测定的计算因子  $B_s$  ( $\mu\text{g}/\text{吸光度}$ )。

6.1.2 用标准气体绘制标准曲线：将已知渗透率的硫化氢渗透管，在标定渗透率的温度下，恒温 24h 以上。用纯氮气以较小的流量（约 250mL/min）将渗透出来的硫化氢气体带出，并与纯空气进行混合和稀释，调节空气的流量得到不同浓度的硫化氢标准气体。用下式计算硫化氢标准气体的浓度。

$$c = \frac{P}{F_1 + F_2}$$

式中： $c$ ——在标准状况下硫化氢标准气体的浓度， $\text{mg}/\text{m}^3$ ；

$P$ ——硫化氢渗透管的渗透率， $\mu\text{g}/\text{min}$ ；

$F_1$ ——标准状况下氮气流量， $\text{L}/\text{min}$ ；

$F_2$ ——标准状况下稀释空气流量， $\text{L}/\text{min}$ 。

例如渗透率为  $0.05\mu\text{g}/\text{min}$ ，氮气流量为  $0.25\text{L}/\text{min}$ ，空气流量为  $4.75\text{L}/\text{min}$ ，则硫化氢浓度为  $0.01\text{mg}/\text{m}^3$ 。这样，在可测浓度范围内 ( $0.005 \sim 0.13\text{mg}/\text{m}^3$ )，至少制备四个浓度点的硫化氢标准气体，并以零浓度气体作试剂空白测定。各种浓度点的标准气体，按常规采样的操作条件（见本法第 5 节），采集一定体积的标准气体，采样体积应与预计在现场采集空气样品的体积相接近（如采样流量  $1.0\text{L}/\text{min}$ ，采气体积  $30\text{L}$ ）。然后，各浓度点的样品溶液用水补至采样前的吸收液的体积，按用标准溶液绘制标准曲线的操作步骤显色（见 6.1.1），并测定各浓度点的样品溶液的吸光度。以硫化氢标准气体的浓度 ( $\text{mg}/\text{m}^3$ ) 为横坐标，吸光度为纵坐标，绘制标准曲线，并计算回归直线的斜率，以斜率的倒数作为样品测定的计算因子  $B_g$  [ $\text{mg}/(\text{m}^3 \cdot \text{吸光度})$ ]。

## 6.2 样品测定

采样后，用水补充到采样前的吸收液的体积。由于样品溶液不稳定，应在 6 小时内按用标准溶液绘制标准曲线的操作步骤显色（见 6.1.1），测吸光度。在每批样品测定的同时，用  $10\text{mL}$  未采样的吸收液作试剂空白的测定。如果样品溶液吸光度超过标准曲线的范围，则可将样品溶液用吸收液稀释后再分析，计算浓度时，要考虑到样品溶液的稀释倍数。

## 7 结果计算

7.1 用下式将采样体积换算成标准状况下的采样体积。

$$V_0 = V_t \times \frac{P}{p_0} \times \frac{T_0}{t + 273}$$

式中： $V_0$ ——标准状况下的采样体积， $\text{L}$ ；

$V_t$ ——采样体积，由采气流量乘以采样时间而得， $\text{L}$ ；

$T_0$ ——标准状况的绝对温度， $273\text{K}$ ；

$P_0$ ——标准状况的大气压力， $101.3\text{kPa}$ ；

$P$ ——采样时的大气压力， $\text{kPa}$ ；

$t$ ——采样时的空气温度， $^{\circ}\text{C}$ 。

## 7.2 空气中硫化氢浓度计算

7.2.1 用标准溶液制备标准曲线时，空气中硫化氢浓度用下式计算。

$$c = \frac{(A - A_0) \times B_s \times D}{V_0}$$

式中： $c$ ——空气中硫化氢浓度， $\text{mg}/\text{m}^3$ ；

$A$ ——样品溶液的吸光度；

- $A_0$  ——试剂空白的吸光度；  
 $B_s$  ——由 6.1.1 得到的计算因子， $\mu\text{g}/\text{吸光度}$ ；  
 $D$  ——分析时样品溶液的稀释倍数。

7.2.2 用标准气体制备标准曲线时，空气中硫化氢浓度用下式计算。

$$c = (A - A_0) \times B_g \times D$$

式中： $B_g$  ——由 6.1.2 得到的计算因子， $\text{mg}/(\text{m}^3 \cdot \text{吸光度})$ ；  
其他符号与 7.2.1 式相同。

## 8 精密度和准确度

8.1 方法的重现性：用标准溶液制备标准曲线时，各浓度点重复测定的平均变异系数为 6%，斜率平均值在 95% 概率的置信范围为  $0.155 \pm 0.010$  吸光度/ $\mu\text{g}$ 。本法对硫化氢渗透管的渗透率重复测定的变异系数为 2%。

8.2 方法的准确度：流量误差不超过 5%。用本法测定硫化氢渗透管的渗透率与用重量法测得值（重量法测定的不确定度为 2%）相比较平均为 96%。

## 9 参考文献

9.1 GB 11742-89

9.2 崔九思，王钦源，王汉平主编，大气污染监测方法（第二版），pp.967~973，化学工业出版社，北京，1997

## 附录 A 硫代硫酸钠标准溶液制备和浓度标定方法

### A1 试剂配制

A1.1 重铬酸钾基准溶液 [ $c(1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)$ ] = 0.100 0 mol/L：准确称量于 120 干燥至恒重的基准重铬酸钾 4.903g，溶于纯水中，移入 1000mL 容量瓶，并用纯水稀释至刻度，摇匀。

A1.2 硫代硫酸钠标准溶液 [ $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0.1\text{mol/L}$ ] 称取 25g 硫代硫酸钠 ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) 溶于新煮沸冷却后的纯水中，加入 0.2g 无水碳酸钠，并稀释至 1000mL，摇匀。贮于棕色瓶中。放置两周后过滤，待标定。

### A2 浓度标定方法

准确量取 25.00mL 0.1000mol/L 重铬酸钾基准溶液 ( $1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) 于 500mL 碘量瓶中，加 2.0g 碘化钾和 20mL 硫酸溶液 (200g/L)，密塞，摇匀，于暗处放置 10min。加 150mL 纯水，用待标定的硫代硫酸钠溶液 (A1.2) 滴定。近终点时加入 3mL 淀粉指示液 (5g/L)，继续滴定至蓝色变为亮绿色，同时做空白试验。记录基准溶液和空白试验所用硫代硫酸钠溶液的体积。基准溶液和空白试验各重复两次，平行滴定所用硫代硫酸钠溶液体积相差不大于 0.2%。

A2.2 计算：

$$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = \frac{c(1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \times V}{V_1 - V_2}$$

式中： $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$  ——硫代硫酸钠标准滴定溶液的量浓度，mol/L；

$c(1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)$  ——重铬酸钾基准溶液的量浓度，mol/L；

$V$  ——重铬酸钾基准溶液的用量，mL；

$V_1$  ——硫代硫酸钠标准滴定溶液的用量，mL；

$V_2$  ——空白试验硫代硫酸钠标准滴定溶液的用量，mL。

最后以两次实验的平均值表示结果。