

广东省职业卫生技术质量控制中心技术指南

GDOHTQC 008—2022

工作场所空气中硫化氢的 亚甲基蓝-分光光度法

Hydrogen sulfide in workplace air by Methylene blue-spectrophotometer

2022-06-06 发布

2022-06-06 实施

广东省职业卫生技术质量控制中心 发布

前 言

本技术指南按照GB/T 1.1—2020给出的规则起草。

本技术指南由广东省职业卫生技术质量控制中心提出并归口。

本技术指南负责制定单位为广东省职业病防治院,参与制定单位有广州市职业病防治院、佛山市职业病防治所、惠州市职业病防治院和深圳市职业病防治院。

本技术指南主要起草人:林佐侃、张子群、阙冰玲、杨展鸿、吴邦华、马安萍、王伟辉、戎伟丰、丘静静、凌伟洁、李娟、张琼、负建培。

负建培。

工作场所空气中硫化氢的亚甲基蓝-分光光度法

1 范围

本技术指南规定了工作场所空气中化学因素硫化氢的亚甲基蓝-分光光度法。
本技术指南适用于工作场所空气中气态的硫化氢浓度测定。

2 规范性引用文件

下列文件对于本技术指南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技术指南。凡是不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本技术指南。

GBZ 159 工作场所空气中有害物质监测的采样规范

GBZ/T 210.4 职业卫生标准制定指南 第4部分：工作场所空气中化学物质的测定方法

GBZ /T 300.1 工作场所空气有毒物质测定 第1部分：总则

3 原理

空气中气态的硫化氢在稀碱溶液中与锌离子反应生成金属硫化物。在硫酸溶液中，硫化氢与对氨基二甲基苯胺溶液以及三氯化铁溶液作用，生成亚甲基蓝。在665nm波长处测量吸光度，外标法定量。

4 仪器设备与材料

4.1 液体吸收管：棕色大型气泡吸收管或大型气泡吸收管（带黑色遮光罩）。

4.2 空气采样器：满足 0.5L/min 的流量。用流量计在使用前进行流量校准，流量误差应小于 5%。

4.3 具塞比色管：10mL。

4.4 可调式移液枪：0.5mL、1mL、5mL。

4.5 分光光度计：具 1cm 比色皿。

5 试剂

5.1 实验用水为去离子水，试剂为分析纯。

5.2 吸收液：将 4g 氢氧化钠、4g 乙二胺四乙酸（EDTA）、1g 乙酸锌和 15mL 三乙醇胺溶于 1000mL 水中。

5.3 对氨基二甲基苯胺（对氨基二甲基苯胺盐酸盐）溶液：

5.3.1 储备液：量取 50mL 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, CAS:536-46-9），搅拌溶于该溶液中。冰箱中保存备用。可保存 1 年。

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

5.4 三氯化铁溶液：称量 100g 六水合三氯化铁（ $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ）溶于水中，稀释至 100mL。若有沉淀，需要过滤后使用。

5.5 混合显色液：按 1mL 对氨基二甲基苯胺使用液 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。

5.6 磷酸氢二铵溶液：称量 40g 磷酸氢二铵 $[(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4]$ 溶于水中，并稀释至 100mL。

5.7 标准溶液：符合国家标准要求的有证硫化物标准溶液。临用前，用吸收液稀释至 1.0mg/L 的硫化氢标准使用液，该硫化氢标准使用液密封避光置于冰箱中可至少保存 1 星期。

6 样品的采集、运输和保存

6.1 现场采样按照 GBZ 159 执行。

6.2 短时间采样

用装有 5mL 吸收液的棕色大型气泡吸收管或大型气泡吸收管（带黑色遮光罩），以 0.5L/min 流量采集≤15min 空气样品。

6.3 样品空白

打开装有 5mL 吸收液的棕色大型气泡吸收管或大型气泡吸收管（带黑色遮光罩）的进出气口，并立即封闭，然后同样品一起运输、保存和测定。每批次样品不少于 2 个样品空白。

6.4 采样后，立即封闭吸收管的进出气口，与样品空白一起置清洁容器中运输和保存。样品在室温避光条件下可稳定保存 5d。

7 分析步骤

7.1 标准系列溶液的配制与测定：取 7 支具塞比色管，按下表制备标准系列管，先加入吸收液，后加入硫化氢标准使用液，迅速加盖倒转混匀。

管号	0	1	2	3	4	5	6
吸收液, mL	5.00	4.50	4.00	3.00	2.00	1.00	0.00
标准使用液, mL	0.00	0.50	1.00	2.00	3.00	4.00	5.00
硫化氢含量, μg	0.00	0.50	1.00	2.00	3.00	4.00	5.00

混匀后，各管立即加入 0.5mL 混合显色液，加盖倒转，缓缓混合均匀，放置 30min。加 1 滴（0.04mL）磷酸氢二铵溶液，摇匀，用 1cm 比色皿，以水做参比，在波长 665nm 波长下，由低浓度到高浓度依次测定标准系列溶液，以测得的吸光度对相应的硫化氢含量（ μg ）计算回归方程。

7.2 样品处理与测定：将采集后的样品转移至具塞比色管中，用吸收液补充到采样前的吸收液体积，其余处理步骤同标准系列溶液。测得样品溶液吸光度后，由回归方程得样品溶液中硫化氢的含量（ μg ）。

若样品溶液中硫化氢含量超过测定范围，可用吸收液稀释后测定，计算时乘以稀释倍数。

8 计算

8.1 按式（1）将样品的采样体积换算成样品的标准采样体积（ V_{20} ）：

$$V_{20} = V \times \frac{293}{273+t} \times \frac{P}{101.3} \dots\dots\dots (1)$$

式中：

V_{20} —样品的标准采样体积，单位为升（L）；

V —样品的采样体积，单位为升（L）；

t —样品采集时的空气温度，单位为温度（℃）；

P —样品采集时的空气大气压强度，单位为千帕（kPa）。

8.2 按式（2）计算空气中硫化氢的浓度：

$$\rho = \frac{MN}{V_{20}} \dots\dots\dots (2)$$

式中：

ρ —空气中硫化氢的浓度，单位为毫克每立方米（mg/m³）；

M —测得样品溶液中硫化氢的含量（减去样品空白），单位为微克（μg）；

N —稀释倍数；

V_{20} —标准采样体积，单位为升（L）。

9 说明

9.1 本技术指南按照GBZ/T 210.4的方法和要求进行研制。

9.2 本技术指南的定量下限为0.15μg（以5mL吸收液计），最低定量浓度为0.02mg/m³（以采集7.5L空气样品计），相对标准偏差为1.46%~2.05%，采样效率为97.3%~103.1%；当5mL吸收液中加入含量为1~4μg的硫化物标准使用液时，加标回收率为99.0%~103.3%（n=6）。每次实验应测定吸收液的空白和加标回收等质控措施。

9.3 硫化物（S²⁻）是弱碱性物质，在酸性溶液中容易与氢离子生成硫化氢逸散。而在稀碱性溶液中，硫离子也因易氧化而不稳定，一般用含 Cd²⁺和 Zn²⁺一类金属离子的溶液采集空气中的硫化氢，通过生成金属硫化物沉淀，减少采样及保存过程中硫化物的损失。但金属硫化物沉淀产生的悬浊液 pH 会影响回收率，这种情况在溶液中存在较高浓度硫化物时比较明显。另外 Cu²⁺等金属的存在对硫化物氧化起到了催化作用，这种氧化可能是硫化物损失的原因。在稀碱溶液中，可通过加入三乙醇胺和 EDTA 实现硫化物的稳定。三乙醇胺和 EDTA 可与 Cu²⁺和其他金属离子形成络合物，由于部分金属络合物会产生光解，因此需要在室温避光条件下保存采集的样品。

9.4 由于玻璃制造工艺原因，部分棕色玻璃器皿生产过程中加入的金属化合物会导致长期放置于其中的吸收液本底过高，影响测定，因此吸收液宜现用现配。采样后，宜尽快转移至干净的具塞比色管中室温避光保存。

9.5 使用本技术指南与 GBZ/T 160.33-2004 硝酸银法对 101.0mg/m³ 的硫化氢标准气体同时进行采样检测对比实验，实验结果显示：本技术指南检测结果为 100.3±2.3mg/m³(n=6)，相对偏差为-0.7%；硝酸银法检测结果为 88.9±2.1mg/m³(n=6)，相对偏差为-12.0%。本技术指南的检测结果准确性更高。

9.6 当现场空气中氨的浓度小于 $6.7\text{mg}/\text{m}^3$ 、二氧化硫的浓度小于 $13.3\text{mg}/\text{m}^3$ 、二氧化氮的浓度小于 $0.7\text{mg}/\text{m}^3$ 时，不会干扰硫化氢的测定。
