

中华人民共和国国家生态环境标准

HJ 1388—2024

固定污染源废气 硫化氢的测定 亚甲基蓝分光光度法

Stationary source emission—Determination of hydrogen sulfide—
Methylene blue spectrophotometric method

本电子版为正式标准文本，由生态环境部环境标准研究所审校排版。

2024-12-25 发布

2025-07-01 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 方法原理..... 1

4 干扰和消除..... 1

5 试剂和材料..... 1

6 仪器和设备..... 2

7 样品..... 3

8 分析步骤..... 4

9 结果计算与表示..... 4

10 准确度..... 5

11 质量保证和质量控制..... 5

12 废物处置..... 5

附录 A（规范性附录） 硫化物标准溶液的配制和标定..... 6

前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》《中华人民共和国大气污染防治法》，防治生态环境污染，改善生态环境质量，规范固定污染源废气中硫化氢的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定固定污染源有组织排放废气中硫化氢的亚甲基蓝分光光度法。

本标准的附录 A 为规范性附录。

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：上海市环境监测中心、上海市化工环境保护监测站。

本标准验证单位：上海市浦东新区环境监测站、上海市普陀区环境监测站、上海市宝山区环境监测站、上海市金山区环境监测站、上海纺织节能环保中心和上海金艺检测技术有限公司。

本标准生态环境部 2024 年 12 月 25 日批准。

本标准自 2025 年 7 月 1 日起实施。

本标准由生态环境部解释。

固定污染源废气 硫化氢的测定

亚甲基蓝分光光度法

警告:实验中使用的硫酸、氢氧化钠和对氨基二甲基苯胺等具有强烈的腐蚀性和毒性,试剂配制应在通风橱内操作,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

本标准规定了测定固定污染源废气中硫化氢的亚甲基蓝分光光度法。

本标准适用于固定污染源有组织排放废气中硫化氢的测定。

采样体积为 10 L,吸收液体积为 10 mL 时,方法检出限为 0.007 mg/m^3 ,测定下限为 0.028 mg/m^3 。二氧化硫浓度大于 70 mg/m^3 或氮氧化物浓度大于 20 mg/m^3 时,不适用本标准。

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/T 16157 固定污染源排气中颗粒物测定与气态污染物采样方法

HJ/T 47 烟气采样器技术条件

HJ/T 373 固定污染源监测质量保证与质量控制技术规范(试行)

HJ/T 397 固定源废气监测技术规范

HJ 905 恶臭污染环境监测技术规范

3 方法原理

固定污染源废气中硫化氢被氢氧化镉—聚乙烯醇磷酸铵溶液吸收,生成硫化镉胶状沉淀。在硫酸溶液中,硫离子与对氨基二甲基苯胺溶液和三氯化铁溶液反应,生成亚甲基蓝,于 665 nm 波长处测定其吸光度,硫离子(S^{2-})含量与吸光度成正比。

4 干扰和消除

二氧化硫能氧化硫化氢,氮氧化物可与亚甲基蓝反应,使硫化氢测定结果偏低,此干扰无法消除。当二氧化硫浓度大于 70 mg/m^3 或氮氧化物浓度大于 20 mg/m^3 时,应选用其他方法。

5 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,实验用水为新制备的去离子水或蒸馏水。

5.1 硫酸(H_2SO_4): $\rho=1.84 \text{ g/mL}$ 。

5.2 硫酸镉($3\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$)。

5.3 氢氧化钠(NaOH)。

5.4 聚乙烯醇磷酸铵 $[(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_4\text{NP})_n]$ 。

5.5 三氯化铁($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)。

5.6 磷酸氢二铵 $[(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4]$ 。

5.7 对氨基二甲基苯胺盐酸盐 $[\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2 \cdot 2\text{HCl}]$ 。

5.8 硫酸溶液。

量取 50.0 mL 硫酸(5.1),在不断搅拌下缓慢注入 50.0 mL 水中,冷却后使用。

5.9 硫酸镉溶液: $\rho(\text{CdSO}_4)=10.5 \text{ g/L}$ 。

称取 12.9 g 硫酸镉(5.2),溶解于水中,稀释至 1 000 mL。

5.10 氢氧化钠溶液: $\rho(\text{NaOH})=0.90 \text{ g/L}$ 。

称取 0.90 g 氢氧化钠(5.3),溶解于水中,稀释至 1 000 mL。

5.11 聚乙烯醇磷酸铵溶液: $\rho[(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_4\text{NP})_n]=30 \text{ g/L}$ 。

称取 30.0 g 聚乙烯醇磷酸铵(5.4),溶解于水中,稀释至 1 000 mL。

5.12 吸收液。

量取硫酸镉溶液(5.9)、氢氧化钠溶液(5.10)和聚乙烯醇磷酸铵溶液(5.11)各 100 mL,将三种溶液混合在一起,强烈振摇,混匀。此溶液为乳白色悬浊液,置于 4℃以下冷藏,可保存 7 d。

5.13 磷酸氢二铵溶液, $\rho[(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4]=0.4 \text{ g/mL}$ 。

称取 20 g 磷酸氢二铵(5.6),溶解于水中,稀释至 50 mL。

5.14 三氯化铁溶液: $\rho(\text{FeCl}_3)=0.6 \text{ g/mL}$ 。

称取 50 g 三氯化铁(5.5),溶解于水中,稀释至 50 mL。

5.15 对氨基二甲基苯胺贮备液, $\rho[\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2 \cdot 2\text{HCl}]=0.15 \text{ g/mL}$ 。

量取 25.0 mL 硫酸(5.1),在不断搅拌下缓慢注入 15.0 mL 水中。称取 6.0 g 对氨基二甲基苯胺盐酸盐(5.7),溶解于已冷却的上述硫酸溶液中。置于 4℃以下冷藏,可长期保存。

5.16 对氨基二甲基苯胺使用液, $\rho[\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2 \cdot 2\text{HCl}]=3.75 \text{ g/L}$ 。

吸取 2.5 mL 对氨基二甲基苯胺贮备液(5.15),用硫酸溶液(5.8)稀释至 100 mL。

5.17 混合显色剂。

按 1.00 mL 对氨基二甲基苯胺使用液(5.16)和 1 滴(约 0.04 mL)三氯化铁溶液(5.14)的比例相混合,临用现配。若溶液呈现混浊,应重新配制。

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

称取 10.0 g 氢氧化钠(5.3),溶解于水中,稀释至 1 000 mL。

5.19 硫化物标准溶液, $\rho(\text{S}^{2-})=100 \text{ mg/L}$ 。

直接购买市售有证标准物质。也可自行配制,配制和标定方法见附录 A。

5.20 硫化物标准使用液, $\rho(\text{S}^{2-})=2.00 \text{ mg/L}$ 。

吸取 10.00 mL 硫化物标准溶液(5.19)到已加入 5.0 mL 氢氧化钠溶液(5.18)和 400 mL 水的 500 mL 棕色容量瓶中,用水稀释至标线,临用现配。

6 仪器和设备

6.1 烟气采样器:流量范围 0.2 L/min~1.0 L/min,采样管具备加热和保温功能,加热温度 $\geq 120^\circ\text{C}$,其他性能和技术指标应符合 HJ/T 47 规定。

6.2 连接管:聚四氟乙烯软管或硅橡胶管。

6.3 大型气泡吸收管:棕色玻璃,10 mL。

- 6.4 分光光度计:具 10 mm 光程比色皿。
- 6.5 具塞比色管:10 mL。
- 6.6 一般实验室常用仪器和设备。

7 样品

7.1 样品采集和保存

7.1.1 样品采集

固定污染源有组织排放废气布点、采样及参数测定按照 GB/T 16157、HJ/T 373、HJ/T 397 和 HJ 905 的相关规定执行。采样装置示意图见图 1。

在采样管后串联两支各装 10.0 mL 吸收液(5.12)的大型气泡吸收管(6.3),用连接管(6.2)连接至烟气采样器(6.1),将采样管加热至 $\geq 120\text{ }^{\circ}\text{C}$,以 0.5 L/min 流量采样 20 min。若预计样品浓度较高,可适当缩短采样时间,在 1 h 内以等时间间隔采集 3 个~4 个样品。采样前后流量校准相对误差应在 $\pm 10\%$ 以内。

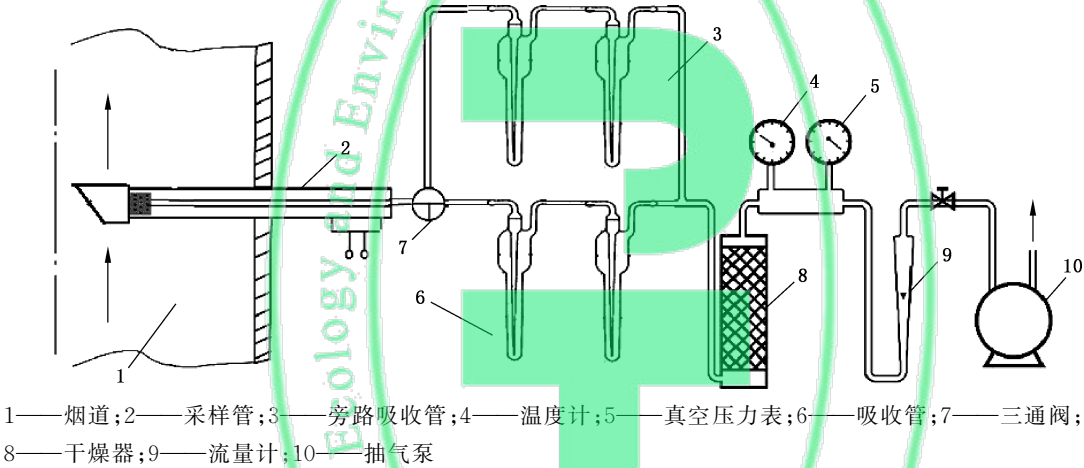


图 1 固定污染源有组织排放废气中硫化氢采样装置示意图

7.1.2 全程序空白样品

每批次样品应至少带 1 个全程序空白样品。将同批次内装 10.0 mL 吸收液(5.12)的 2 支大型气泡吸收管(6.3)串联后带至采样现场,打开进气口和出气口的连接管两端,不与采样器连接,打开后立即用连接管(6.2)封闭大型气泡吸收管进气口和出气口,采样结束后与样品相同条件运输和保存。

7.1.3 样品保存

样品采集后,用连接管(6.2)封闭大型气泡吸收管进气口和出气口,直立置于保存箱内避光保存,样品保存时间为 24 h。如果样品采集后于 4℃以下冷藏、避光运输和保存,样品保存时间为 48 h。

7.2 试样的制备

根据样品浓度分别从第 1 支吸收管和第 2 支吸收管取适量试样于具塞比色管(6.5)中,加入吸收液(5.12)分别定容至 10.0 mL。

注:为方便确定取样量,可在现场多采集 1 个样品,取 5 mL 试样按分析步骤(8.2)操作,根据显色溶液深浅预判样品浓度。

7.3 空白试样的制备

7.3.1 全程序空白试样的制备

从全程序空白样品(7.1.2)第1支吸收管和第2支吸收管各取10.0 mL试样,作为全程序空白试样。

7.3.2 实验室空白试样的制备

移取2个10.0 mL同批次吸收液(5.12)于具塞比色管(6.5)中,作为实验室空白试样。

8 分析步骤

8.1 标准曲线的建立

分别移取0 mL、0.10 mL、0.30 mL、1.00 mL、2.00 mL、4.00 mL硫化物标准使用液(5.20)于6支具塞比色管(6.5)中,用吸收液(5.12)定容至标线,混匀。该标准系列中硫化物质量(以 S^{2-} 计)分别为0 μg 、0.20 μg 、0.60 μg 、2.00 μg 、4.00 μg 、8.00 μg 。向各管加入混合显色剂(5.17)1.0 mL,立即加盖,倒转缓慢混匀后放置15 min。加1滴磷酸氢二铵溶液(5.13)以消除三价铁离子的颜色,混匀。用分光光度计(6.4)在波长665 nm处,用10 mm比色皿,以水为参比测定吸光度。以扣除零浓度点后的吸光度为纵坐标,硫离子(S^{2-})质量(μg)为横坐标建立标准曲线。

8.2 试样测定

按照与标准曲线的建立(8.1)相同步骤测定试样(7.2)。

8.3 空白试验

按照与试样测定(8.2)相同步骤测定全程序空白试样(7.3.1)和实验室空白试样(7.3.2)。

9 结果计算与表示

9.1 结果计算

样品中硫化氢的质量浓度按照公式(1)计算。

$$\rho(\text{H}_2\text{S}) = \left(\frac{m_1}{V_1} + \frac{m_2}{V_2} \right) \times \frac{10.0}{V_{\text{nd}}} \times \frac{34.08}{32.06} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

$\rho(\text{H}_2\text{S})$ ——样品中硫化氢的质量浓度, mg/m^3 ;

m_1 ——第1支吸收管所取试样中硫化物的含量, μg ;

m_2 ——第2支吸收管所取试样中硫化物的含量, μg ;

V_1 ——第1支吸收管中所取试样的体积, mL;

V_2 ——第2支吸收管中所取试样的体积, mL;

10.0 ——吸收液体积, mL;

V_{nd} ——标准状态下干排气采样体积, L;

34.08 —— H_2S 的摩尔质量, g/mol ;

32.06 —— S^{2-} 的摩尔质量, g/mol 。

9.2 结果表示

测定结果小数点后位数的保留与方法检出限一致,最多保留 3 位有效数字。

10 准确度

10.1 精密度

6 家实验室分别对硫化氢质量浓度为 0.195 mg/m^3 、 1.05 mg/m^3 、 5.27 mg/m^3 的统一有证标准气体重复测定 6 次;实验室内相对标准偏差分别为 0.9% ~ 3.5% 、 0.7% ~ 1.9% 、 0.8% ~ 2.5% ;实验室间相对标准偏差分别为 16% 、 3.8% 、 1.7% ;重复性限分别为 0.012 mg/m^3 、 0.041 mg/m^3 、 0.21 mg/m^3 ;再现性限分别为 0.087 mg/m^3 、 0.107 mg/m^3 、 0.31 mg/m^3 。

6 家实验室分别对硫化氢质量浓度为 0.033 mg/m^3 、 0.812 mg/m^3 的统一污水处理、石油化工行业废气实际样品和加标浓度为 5.94 mg/m^3 的合成树脂行业废气样品重复测定 6 次;实验室内相对标准偏差分别为 3.6% ~ 7.7% 、 0.6% ~ 1.7% 、 0.8% ~ 2.4% ;实验室间相对标准偏差分别为 16% 、 3.9% 、 5.0% ;重复性限分别为 0.005 mg/m^3 、 0.028 mg/m^3 、 0.24 mg/m^3 ;再现性限分别为 0.015 mg/m^3 、 0.093 mg/m^3 、 0.86 mg/m^3 。

10.2 正确度

6 家实验室分别对硫化氢质量浓度为 0.195 mg/m^3 、 1.05 mg/m^3 、 5.27 mg/m^3 的统一有证标准气体重复测定 6 次;相对误差范围分别为 -19% ~ 15% 、 -6.1% ~ 2.9% 、 -1.9% ~ 2.3% ;相对误差最终值分别为 $-1.8\% \pm 16\%$ 、 $-1.5\% \pm 0.7\%$ 、 $0 \pm 1.7\%$ 。

6 家实验室分别对硫化氢质量浓度为 0.033 mg/m^3 、 0.812 mg/m^3 、 5.94 mg/m^3 ,加标浓度分别为 0.106 mg/m^3 、 1.06 mg/m^3 、 4.60 mg/m^3 的统一污水处理、石油化工和合成树脂行业废气样品重复测定 6 次;加标回收率范围分别为 92.4% ~ 118% 、 76.0% ~ 102% 、 85.5% ~ 110% ;加标回收率最终值分别为 $105\% \pm 9.3\%$ 、 $93.3\% \pm 9.6\%$ 、 $99.1\% \pm 9.7\%$ 。

11 质量保证和质量控制

11.1 空白试验

每批次样品应至少测定 1 个全程序空白和 2 个实验室空白,空白样品测定结果应低于方法检出限。

11.2 标准曲线

标准曲线的相关系数应 ≥ 0.999 。每次新配制吸收液应重新建立标准曲线。

11.3 穿透试验

第 2 支吸收管样品中硫化氢含量应小于硫化氢样品总量的 10% 。

12 废物处置

实验中产生的废物应集中收集,分类保存,并做好相应标识,依法处置。

附 录 A

(规范性附录)

硫化物标准溶液的配制和标定

除非另有说明,分析时均使用符合国家标准和分析纯试剂,实验用水为新制备的去离子水或蒸馏水。

A.1 试剂配制

A.1.1 可溶性淀粉 $[(C_6H_{10}O_5)_n]$ 。

A.1.2 碘(I_2)。

A.1.3 碘化钾(KI)。

A.1.4 硫代硫酸钠($Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$)。

A.1.5 无水碳酸钠(Na_2CO_3)。

A.1.6 硫化钠($Na_2S \cdot 9H_2O$):结晶状。

A.1.7 重铬酸钾($K_2Cr_2O_7$):基准试剂。

取适量重铬酸钾于称量瓶中,置于 105 °C 烘箱中干燥 2 h,于干燥器内冷却,备用。

A.1.8 硫酸溶液。

量取 20.0 mL 硫酸(5.1)在不断搅拌下缓慢注入 100 mL 水中,冷却。

A.1.9 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(A.1.1),用少量水调成糊状,缓慢倒入 50 mL 沸水,继续煮沸至溶液澄清,稀释至 100 mL,冷却后贮存于试剂瓶中。临用现配。

A.1.10 氢氧化钠溶液: $\rho(NaOH)=10\text{ g/L}$ 。

称取 10.0 g 氢氧化钠(5.3)溶于 1 000 mL 水中,摇匀。

A.1.11 重铬酸钾标准溶液: $c(1/6K_2Cr_2O_7)=0.100\text{ 0 mol/L}$ 。

准确称取 4.9032 g 重铬酸钾(A.1.7)溶于 100 mL 水中,转移至 1 000 mL 容量瓶,定容至标线,摇匀。

A.1.12 碘标准溶液: $c(1/2 I_2)\approx 0.1\text{ mol/L}$ 。

称取 12.7 g 碘(A.1.2)溶于 100 mL 水中,再加入 40.0 g 碘化钾(A.1.3),溶解后转移至 1 000 mL 容量瓶,定容至标线,摇匀,贮存于试剂瓶中。临用现配。

A.1.13 硫代硫酸钠标准溶液: $c(Na_2S_2O_3)\approx 0.1\text{ mol/L}$ 。

称取 24.8 g 硫代硫酸钠(A.1.4)溶于水,加 1 g 无水碳酸钠(A.1.5),转移至 1 000 mL 容量瓶,定容至标线,摇匀,贮存于试剂瓶中,放置 7 d 后标定其准确浓度。如溶液呈现浑浊,应过滤后使用。

A.1.14 硫化物标准溶液: $\rho(S^{2-})\approx 100\text{ mg/L}$ 。

取一定量硫化钠(A.1.6)于布氏漏斗中,用水淋洗除去表面杂质。用干滤纸吸去水分后,称取 0.75 g 溶于少量水,转移至已加入 10.0 mL 氢氧化钠溶液(A.1.10)和 800 mL 水的 1 000 mL 棕色容量瓶,用水定容,摇匀后标定其准确浓度。

A.2 标定

A.2.1 硫代硫酸钠标准溶液标定

在 250 mL 碘量瓶中,加入 1 g 碘化钾(A.1.3)和 50 mL 水,并准确移取 15.00 mL 重铬酸钾标准溶液(A.1.11),振摇至完全溶解后,加 5 mL 硫酸溶液(A.1.8),立即加塞密闭摇匀。于暗处放置 5 min 后,

用待标定的硫代硫酸钠标准溶液滴至溶液呈淡黄色时,加 1 mL 淀粉溶液(A.1.9),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。同时以 15 mL 水代替重铬酸钾标准溶液作为空白溶液做空白滴定。

硫代硫酸钠标准溶液的浓度按照公式(A.1)计算:

$$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = \frac{0.1000 \times 15.00}{V_1 - V_0} \dots\dots\dots (\text{A.1})$$

式中:

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

0.1000 —— 重铬酸钾标准溶液浓度, mol/L;

15.00 —— 重铬酸钾标准溶液体积, mL;

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_0 —— 滴定空白溶液消耗硫代硫酸钠标准溶液的体积, mL。

A.2.2 硫化物标准溶液标定

在 250 mL 碘量瓶中,加入 10 mL 氢氧化钠溶液(A.1.10)、10.00 mL 待标定的硫化物标准溶液,并准确移取 20.00 mL 碘标准溶液(A.1.12)。用水稀释至约 60 mL,加入 5 mL 硫酸溶液(A.1.8),立即加塞密闭后摇匀。于暗处放置 5 min 后,用硫代硫酸钠标准溶液(A.1.13)滴定至溶液呈淡黄色时,加入 1 mL 淀粉溶液(A.1.9),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(A.1.13)的用量。同时以 10 mL 水代替硫化物标准溶液作为空白溶液做空白滴定。

硫化物标准溶液的浓度按照公式(A.2)计算:

$$\rho(\text{S}^{2-}) = \frac{(V_1 - V_0) \times c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \times 16.03 \times 1000}{10.00} \dots\dots\dots (\text{A.2})$$

式中:

$\rho(\text{S}^{2-})$ —— 硫化物标准溶液的浓度, mg/L;

V_1 —— 滴定硫化物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;

16.03 —— 硫化物($1/2\text{S}^{2-}$)的摩尔质量, g/mol;

1000 —— mL 与 L 体积单位换算系数;

10.00 —— 待标定的硫化物标准溶液体积, mL。