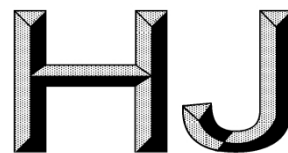


附件 6



中华人民共和国国家生态环境标准

HJ □□□□-202□

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

(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 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.....	6
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废气中硫化氢的亚甲基蓝分光光度法。

附录A为资料性附录。

本标准首次发布。

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、上海金艺检测技术有限公司。

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。

固定污染源废气 硫化氢的测定 亚甲基蓝分光光度法

警告：实验中所使用的硫化氢标准物质和试剂具有一定毒性，应在通风条件下使用，操作时应按规定佩戴防护器具，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/m³，测定下限为 0.028 mg/m³。

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文件，仅注日期的版本适用于本标准。凡是未注日期的引用文件，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 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

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作用生成亚甲基蓝，于 665 nm 波长处测定其吸光度，硫化物（S²⁻）含量与吸光度成正比。

4 干扰和消除

4.1 一氧化碳对硫化氢测定无干扰。

4.2 氮氧化物和二氧化硫浓度分别在 20 mg/m³ 和 50 mg/m³ 以上时对硫化氢测定有负干扰，应采用其他方法。

5 试剂和材料

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

5.1 硫酸（H₂SO₄）：ρ=1.84 g/ml。

5.2 硫酸镉（3CdSO₄•8H₂O）。

5.3 氢氧化钠（NaOH）。

5.4 聚乙烯醇磷酸铵[(C₂H₈O₄NP)_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 $[\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ 。
- 5.8 硫酸溶液。

量取硫酸 (5.1) 50.0 ml, 边搅拌边倒入 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 1000 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 1000 ml。

- 5.11 聚乙烯醇磷酸铵溶液: $\rho[(\text{C}_2\text{H}_8\text{O}_4\text{NP})_n] = 30 \text{ g/L}$ 。

称取 30.0 g 聚乙烯醇磷酸铵 (5.4), 溶解于水中, 稀释至 1000 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 °C 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。

量取硫酸 (5.1) 25.0 ml, 边搅拌边倒入 15.0 ml 水中。称取 6.0 g 对氨基二甲基苯胺 (5.7), 溶解于已冷却的硫酸溶液中。置于 4 °C 下冷藏, 可长期保存。

- 5.16 对氨基二甲基苯胺使用液。

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, 应弃之, 重新配制。

- 5.18 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。

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

吸取硫化物标准溶液 (5.18) 10.00 ml 于 500 ml 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 0~1 L/min。

- 6.2 采样管: 可用不锈钢、硬质玻璃或内衬聚四氟乙烯等材质, 应具备加热和保温功能, 加热温度 > 120 °C。

- 6.3 连接管：聚四氟乙烯软管或硅橡胶管。
- 6.4 大型气泡吸收管：棕色玻璃，10 ml。
- 6.5 具塞比色管：10 ml。
- 6.6 分光光度计：配 10 mm 光程比色皿。
- 6.7 一般实验室常用仪器和设备。

7 样品

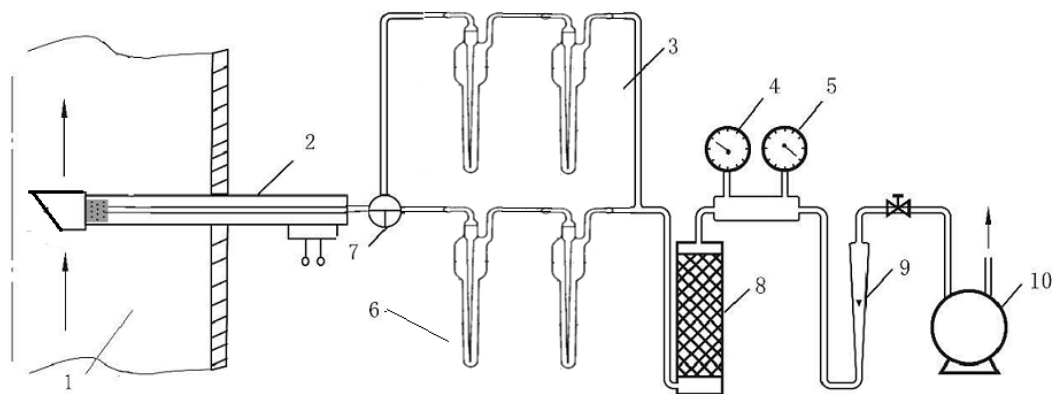
7.1 样品采集和保存

7.1.1 样品采集

固定污染源废气布点及采样应符合 GB/T 16157、HJ/T 373 和 HJ/T 397 的相关规定。采样装置见图 1。

在采样管（6.2）后串联两支各装 10.0 ml 吸收液（5.12）的大型气泡吸收管（6.4），用连接管（6.3）与烟气采样器（6.1）连接。按照气态污染物采集方法，以 0.2 L/min~0.5 L/min 流量连续采样 1 h，或在 1 h 内以等时间间隔采集 3~4 个样品。若预计样品浓度较高，可适当缩短采样时间，不应使用连续采样。采样过程中，应保持采样管保温夹套温度不低于 120 °C。

采样结束后，切断采样器和吸收管之间的管路，抽出采样管，取下吸收管，用连接管密封后避光保存。



1——烟道；2——带加热装置的采样管；3——旁路吸收管；4——温度计；5——真空压力表；6——吸收管；7——三通阀；8——干燥器；9——流量计；10——抽气泵

图 1 固定污染源废气中硫化氢采样装置示意图

7.1.2 全程序空白

将同批次装有 10.0 ml 吸收液（5.12）的两支大型气泡吸收管（6.4）串联后带至采样现场，不与采样器连接，采样结束后随样品一同运回实验室，作为全程序空白。每批样品应至少带 1 组全程序空白。

7.1.3 样品保存

样品采集后应避光运输和保存，1 d 内完成分析测定。如果样品采集后采取冷藏（≤4 ℃）运输及保存，样品最长保存时间为 2 d。

7.2 试样的制备

采样后，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）定容至 10.0 ml。

注：可在现场预先采集 1 个样品并现场添加显色剂，根据显色溶液深浅预判样品浓度。

7.3 空白试样的制备

取 10.0 ml 吸收液（5.12）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（5.19）于 6 支具塞比色管（6.5）中，用吸收液（5.12）定容，混匀。该标准系列中硫化物质量（以 S²⁻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）后混匀。用分光光度计（6.6）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，硫化物（S²⁻）含量（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）相同的分析条件测定试样（7.2）。

8.3 空白试验

按照与试样测定（8.2）相同的分析条件测定实验室空白试样（7.3）。

9 结果计算与表示

9.1 结果计算

固定污染源废气中硫化氢的质量浓度按照公式（1）计算。

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

式中： $\rho(\text{H}_2\text{S})$ ——样品中硫化氢的质量浓度，mg/m³；

m_1 ——从第 1 支吸收管所取试样中硫化物的含量，μg；

m_2 ——从第 2 支吸收管所取试样中硫化物的含量，μg；

- V_1 ——从第 1 支吸收管中所取试样的体积, ml;
 V_2 ——从第 2 支吸收管中所取试样的体积, ml;
10.0——吸收液体积, ml;
 V_n ——根据相关质量或排放标准确定相应状态下的采气体积, 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

测定结果的小数点后保留位数与方法检出限一致, 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浓度为 1.05 mg/m^3 、 5.27 mg/m^3 的有证标准气体进行 6 次重复测定: 实验室内相对标准偏差分别为 $0.7\% \sim 1.9\%$ 、 $0.8\% \sim 2.5\%$; 实验室间相对标准偏差分别为 3.8% 、 1.7% ; 重复性限分别为 0.041 mg/m^3 、 0.210 mg/m^3 ; 再现性限分别为 0.107 mg/m^3 、 0.311 mg/m^3 。

6 家实验室分别对硫化氢浓度为 0.033 mg/m^3 的实际样品进行 6 次重复测定: 实验室内相对标准偏差为 $3.5\% \sim 8.3\%$; 实验室间相对标准偏差为 16% ; 重复性限为 0.005 mg/m^3 ; 再现性限为 0.015 mg/m^3 。

10.2 正确度

6 家实验室分别对硫化氢浓度为 1.05 mg/m^3 、 5.27 mg/m^3 的有证标准气体进行 6 次重复测定: 相对误差分别为 $-6.1\% \sim 2.9\%$ 、 $-1.9\% \sim 2.3\%$; 相对误差最终值分别为 $-1.5\% \pm 0.7\%$ 、 $0 \pm 1.7\%$ 。

6 家实验室分别对硫化氢浓度为 0.033 mg/m^3 、 0.812 mg/m^3 , 加标浓度为 0.106 mg/m^3 、 1.06 mg/m^3 的 2 种实际样品 (聚酯站废气和硫磺废气) 进行 6 次重复测定: 加标回收率分别为 $93.2\% \sim 119\%$ 、 $75.8\% \sim 102\%$; 加标回收率最终值分别为 $105\% \pm 9.3\%$ 、 $93.3\% \pm 9.6\%$ 。

11 质量保证和质量控制

11.1 空白

每批样品至少测定 1 个全程序空白和 2 个实验室空白。全程序空白测定值和实验室空白测定平均值应低于方法检出限。否则, 应查找原因或重新采集样品。

11.2 标准曲线

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

11.3 吸收效率

第 2 支吸收管样品中硫化氢含量应小于硫化氢样品总量 10%，否则，应重新设定采样参数进行采样。

12 废物处置

实验中产生的废物应集中收集，分类保存，并做好相应的标识，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的分析纯试剂，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) 缓慢注入 100 ml 水中，冷却。

A.1.9 淀粉溶液: $\rho[(C_6H_{10}O_5)_n]=10$ 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，定容至 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: $\rho(NaOH)=10$ g/L。

称取 10.0 g 氢氧化钠 (5.3) 溶于 1000 ml 水中，摇匀。

A.1.11 重铬酸钾标准溶液: $c(1/6K_2Cr_2O_7)=0.1000$ 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 1000 ml 容量瓶，定容至标线，摇匀。

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

准确称取 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 1000 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: $c(Na_2S_2O_3)\approx 0.1$ 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 1000 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: $\rho(S^{2-})\approx 100$ 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，称取约 0.75 g 溶于少量水，转移至 100 ml 容量瓶，定容至标线，摇匀后标定其准确浓度。

A.2 标定

A. 2. 2 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试验。

硫代硫酸钠标准溶液的浓度按照公式 (A.1) 计算：

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

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试验。

硫化物标准溶液的浓度按照公式 (A.2) 计算：

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

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。