

居住区大气中硫化氢卫生检验 标准方法 亚甲蓝分光光度法

GB 11742—89

Standard method for hygienic examination of
hydrogen sulfide in air of residential areas—
Methylene blue spectrophotometric method

1 主题内容与适用范围

本标准规定了用亚甲蓝分光光度法测定居住区大气中硫化氢的浓度。

本标准适用于居住区大气中硫化氢浓度的测定，也适用于室内和公共场所空气中硫化氢浓度的测定。

1.1 灵敏度

10mL吸收液中含有1 μg硫化氢应有 0.155 ± 0.010 吸光度。

1.2 检出下限

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

1.3 测定范围

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

1.4 干扰及排除

由于硫化镉在光照下易被氧化，所以采样期间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。空气中 SO_2 浓度小于 $1 \text{mg}/\text{m}^3$ ， NO_2 浓度小于 $0.6 \text{mg}/\text{m}^3$ ，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减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 试剂和材料

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($3\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$)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, $(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4 \cdot 2\text{HCl}$ 〕溶于硫酸溶液中。置于冰箱中，可保存一年。

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

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

3.4 混合显色液：临用时，按1 mL对氨基二甲基苯胺使用液和1滴 (0.04 mL) 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40 g磷酸氢二铵 [$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$] 溶于水中，并稀释至100 mL。

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

3.7 0.10 N 碘溶液：称量40 g碘化钾，溶于25 mL水中，再称量12.7 g碘，溶于碘化钾溶液中，并用水稀释1 L。移入棕色瓶中，暗处贮存。

3.8 0.01 N 碘溶液：精确吸量100 mL 0.10 N碘溶液于1 L棕色容量瓶中，另称量18 g碘化钾溶于少量水中，移入容量瓶中，用水稀释至刻度。

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

3.10 1 + 1 盐酸溶液：50 mL浓盐酸与50 mL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0.71 g硫化钠晶体，溶于新煮沸冷却的水中，再稀释至1 L。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1.00 mL含5 μg 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20.00 mL 0.01 N碘的标准溶液于250 mL碘量瓶中。加90 mL水，加1 mL 1 + 1盐酸溶液，准确加入10.00 mL硫化钠溶液，混匀，放在暗处3 min。再用0.0100 N硫代硫酸钠标准溶液滴定至浅黄色，加1 mL新配制的0.5 %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10 mL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0.05 mL。硫化氢浓度用式 (1) 计算。

$$c = \frac{V_2 - V_1}{10} \times N \times 17 \dots \dots \dots (1)$$

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 仪器和设备

4.1 大型气泡吸收管：有10 mL刻度线，并配有黑色避光套。

4.2 空气采样器：流量范围0.2 ~ 2 L/min，流量稳定。使用时，用皂膜流量计校准采样系列在采样前和采样后的流量，流量误差应小于5 %。

4.3 具塞比色管：10 mL。

4.4 分光光度计：用20 mm比色皿，在波长665 nm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 $\pm 0.1^\circ\text{C}$ 之内，配气系统中气体流量误差应小于2 % (参考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0.5~1.5 L/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 分析步骤

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, μg	0	0.5	1	2	3	4

各管立即加1 mL混合显色液，加盖倒转，缓缓混合均匀，放置30 min。加1滴磷酸氢二钠溶液，摇匀，以排除 Fe^{3+} 的颜色。用20 mm比色皿，以水作参比，在波长665 nm处测定各管吸光度。以硫化氢含量(μg)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24 h以上。用纯氮气以较小的流量(约250 mL/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。用式(2)计算硫化氢标准气体的浓度。

$$c = \frac{P}{F_1 + F_2} \dots\dots\dots (2)$$

式中： c ——在标准状况下硫化氢标准气体的浓度， mg/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，L/min；

F_2 ——标准状况下稀释空气流量，L/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(见第5章)，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30L)。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(mg/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 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 用式(3)将采样体积换算成标准状况下的采样体积。

$$V_0 = V_t \times \frac{p}{p_0} \times \frac{T_0}{t + 273} \dots\dots\dots (3)$$

式中： V_0 ——标准状况下的采样体积，L；
 V_t ——采样体积，由采气流量乘以采样时间而得，L；
 T_0 ——标准状况的绝对温度，273 K；
 p_0 ——标准状况的大气压力，101.3 kPa；
 p ——采样时的大气压力，kPa；
 t ——采样时的空气温度，℃。

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式(4)计算。

$$c = \frac{(A - A_0) \times B_s}{V_0} \times D \dots\dots\dots (4)$$

式中： c ——空气中硫化氢浓度，mg/m³；
 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，μg/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式(5)计算。

$$c = (A - A_0) \times B_g \times D \dots\dots\dots (5)$$

式中： B_g ——由6.1.2得到的计算因子，mg/(m³·吸光度)；
 其他符号与式(4)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 ± 0.010吸光度/μg。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%。

附录 A

硫代硫酸钠标准溶液制备和浓度标定方法

(补充件)

A1 试剂配制

A1.1 0.1000N碘酸钾标准溶液：准确称量3.5668g经105℃干燥2h的碘酸钾（一级），溶于水中，移入1L容量瓶中，加水稀释至刻度，摇匀。

A1.2 0.1N硫代硫酸钠标准溶液：称量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水中，加入0.2g碳酸钠，并稀释至1L，贮于棕色瓶中，如混浊应过滤。放置一周后，标定浓度。

A2 浓度标定方法

准确量取25.00 mL 0.1000N碘酸钾标准溶液，于250 mL碘量瓶中，加入75 mL新煮沸冷却的水，再加3g碘化钾和10 mL冰乙酸。摇匀后，暗处放置3 min，用0.1 N硫代硫酸钠标准溶液滴定析出的碘，至淡黄色。再加1 mL 0.5%淀粉溶液，呈蓝色，再继续滴定至蓝色刚刚退去，即为终点。记录所用硫代硫酸钠溶液体积。重复做两次滴定，所用硫代硫酸钠溶液体积误差不超过0.05 mL，硫代硫酸钠标准溶液的浓度用式（A1）计算：

$$N = \frac{0.1000 \times 25.00}{V} \dots\dots\dots (\text{A } 1)$$

式中：N——硫代硫酸钠标准溶液的当量浓度；

V——滴定所用硫代硫酸钠溶液的体积，mL。

附加说明：

本标准由卫生部卫生监督司提出。

本标准由中国预防医学科学院环境卫生监测所和武汉市卫生防疫站负责起草。

本标准主要起草人崔九思、王汉平。

本标准由卫生部委托技术归口单位中国预防医学科学院环境卫生监测所负责解释。