

# 中华人民共和国国家标准

## 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

10 mL 吸收液中含有 1  $\mu\text{g}$  硫化氢应有  $0.155 \pm 0.010$  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 30 L 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 10 mL 样品溶液中含  $0.15 \sim 4 \mu\text{g}$  硫化氢。若采样体积为 30 L 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 1 h，采样后应在 6 h 之内显色分析。空气中  $\text{SO}_2$  浓度小于  $1 \text{ mg} / \text{m}^3$ ， $\text{NO}_2$  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 4.3 g 硫酸镉 ( $3 \text{ CdSO}_4 \cdot 8 \text{ H}_2\text{O}$ ) 和 0.3 g 氢氧化钠以及 10 g 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 1 L。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 50 mL 浓硫酸，缓慢加入 30 mL 水中，放冷后，称量 12 g 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  $\mu\text{g}$ 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20.00 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》）。