

附件 7

《固定污染源废气 硫化氢的测定 亚甲基蓝分光光度法(征求意见稿)》编制说明

《固定污染源废气 硫化氢的测定 亚甲基蓝分光光度法》标准编制组

二〇二三年十二月

项目名称：《固定污染源废气 硫化氢的测定 亚甲基蓝分光光度法》

项目统一编号：2020-L-62

承担单位：上海市环境监测中心、上海市化工环境保护监测站

编制组主要成员：潘虹、周婷、盛超、张丹、沈朱俊、

潘妙婷、江敏孜、叶宸、王晨珂

环境标准研究所技术管理负责人：曹宇、余若祯

生态环境监测司项目负责人：楚宝临

# 目 录

1	项目背景.....	1
1.1	任务来源.....	1
1.2	工作过程.....	1
2	标准制订的必要性分析.....	2
2.1	硫化氢的环境危害.....	2
2.2	相关生态环境标准和环境管理工作的需要.....	4
3	国内外相关分析方法研究.....	5
3.1	主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究.....	5
3.2	国内相关分析方法研究.....	6
3.3	文献资料研究.....	8
4	标准制订的基本原则和技术路线.....	9
4.1	标准制订的基本原则.....	9
4.2	标准制订的技术路线.....	9
5	方法研究报告.....	12
5.1	方法研究的目标.....	12
5.2	规范性引用文件.....	12
5.3	方法原理.....	12
5.4	干扰和消除.....	13
5.5	试剂和材料.....	15
5.6	仪器和设备.....	20
5.7	样品.....	21
5.7.2	样品的保存.....	24
5.8	分析步骤.....	26
5.9	结果计算.....	27
5.10	实验室内方法特性指标.....	28
5.11	质量保证和质量控制.....	30
6	方法比对.....	30
6.1	方法比对方案.....	30
6.2	方法比对过程及结论.....	31
7	方法验证.....	33
7.1	方法验证方案.....	33
7.2	方法验证过程及结论.....	35
8	标准实施建议.....	36
9	参考文献.....	36
	附件一 方法验证报告.....	39

# 《固定污染源废气 硫化氢的测定 亚甲基蓝分光光度法》 编制说明

## 1 项目背景

### 1.1 任务来源

2019年8月，生态环境部生态环境监测司发布《关于征集生态环境监测类标准制修订建议的通知》，上海市环境监测中心根据该通知的精神，结合自身研究成果和生态环境监测实际工作需要，提出《固定污染源废气 硫化氢的测定 亚甲基蓝分光光度法》标准制修订建议。2020年10月，生态环境部发布《关于开展〈海洋微塑料检测技术规范〉等35项标准规范制修订工作的通知》（监测函〔2020〕73号）正式下达任务。同月，上海市环境监测中心与生态环境部生态环境监测司签订了《绿色通道标准项目任务书》，项目统一编号为2020-L-62。项目承担单位为上海市环境监测中心，协作单位为上海市化工环境保护监测站。

### 1.2 工作过程

#### 1.2.1 成立标准编制组，调查补充国内外相关标准及文献资料

签订项目任务书后，上海市环境监测中心和上海市化工环境保护监测站一起成立了标准编制组（以下简称“编制组”），成员包括多年从事空气和废气中污染物监测的技术人员和目前从事硫化氢分析工作的人员（已取得环境空气和废气硫化氢分析的上岗证），明确了编制组成员的分工和职责。

编制组根据《国家生态环境标准制修订工作规则》（国环规法规〔2020〕4号）的相关规定，补充检索、查询和收集国内外相关标准和文献资料，主要完善了排放标准的限值、废气中硫化氢的采样方法和分析方法比较等内容。

#### 1.2.2 进一步开展方法研究工作，组织方法验证

根据2020年4月22日中国环境监测总站组织的绿色通道标准立项评审会的专家意见，编制组进一步开展方法研究实验，确定和完善标准中各项内容。确定上海市浦东新区环境监测站、上海市宝山区环境监测站、上海市金山区环境监测站、上海市普陀区环境监测站、上海纺织节能环保中心、上海金艺检测技术有限公司6家检测机构作为本项目的的方法验证单位开展验证工作，根据验证试验结果，编制完成方法验证报告。

#### 1.2.3 编写标准征求意见稿和编制说明

在研究实验和验证试验的基础上，编制组不断补充和完善方法文本的各项技术内容，依据《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）<sup>[1]</sup>《环境保护标准编制出版技术指南》（HJ 565-2010）<sup>[2]</sup>编制完成了标准征求意见稿和编制说明（含方法验证报告）。2022

年2月编制组将《固定污染源废气 硫化氢的测定 亚甲基蓝分光光度法》（征求意见稿）和《固定污染源废气 硫化氢的测定 亚甲基蓝分光光度法（征求意见稿）》编制说明报送生态环境部环境标准研究所。

#### 1.2.4 召开标准征求意见稿技术审查会

2022年11月1日，生态环境部生态环境监测司组织召开了本标准的征求意见稿技术审查会（视频会）。会上专家听取了标准主编单位所作的标准文本和编制说明的内容介绍，经质询、讨论，形成以下审查意见：

- 一、标准主编单位提供的材料齐全、内容较完整；
- 二、标准主编单位对国内外方法标准及文献进行了充分调研；
- 三、标准定位正确，技术路线合理可行，方法验证内容完善。

专家组通过该标准征求意见稿的技术审查。建议按照以下意见修改完善后，提请公开征求意见：

- 1、补充完善编制说明中样品采集和保存的试验数据和结论分析；
- 2、进一步完善标准文本干扰和消除、试样制备等章节表述；
- 3、按照《环境监测分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2020）和《环境保护标准编制出版技术指南》（HJ 565-2010）对标准文本和编制说明进行编辑性修改。

会后，标准编制组根据征求意见稿技术审查会意见，进一步补充了试验并修改完善了标准文本和编制说明。

## 2 标准制订的必要性分析

### 2.1 硫化氢的环境危害

#### 2.1.1 硫化氢的基本理化性质

硫化氢（ $H_2S$ ）气体分子是由两个氢原子和一个硫原子组成，为无色、剧毒、酸性气体，有臭鸡蛋味，别名氢硫酸。分子量为34.08，熔点为 $-85.5^{\circ}C$ ，沸点为 $-60.4^{\circ}C$ ，相对密度为（空气=1）1.19，比空气稍重，能溶于水，溶解度随水温的增高而降低。在空气中易燃，燃烧时发出蓝色火焰，并产生对眼和肺非常有害的二氧化硫气体。硫化氢通常情况下以气态存在，当硫化氢与空气或氧气混合到一定比例（4.3%~46%）时形成一种爆炸混合物，遇火爆炸<sup>[3]</sup>。

#### 2.1.2 硫化氢的来源

研究表明，根据硫化氢成因机理可将自然界中的硫化氢分为3大类成因类型：生物成因、热化学成因和火山喷发成因<sup>[4]</sup>。生物成因包括生物降解和微生物硫酸盐还原，生物降解是在腐败作用主导下形成硫化氢的过程，这种方式形成的硫化氢比较常见，如鸡蛋、食物等腐败分解后闻到的气味就是硫化氢<sup>[5]</sup>；生物成因的另一途径是通过硫酸盐还原菌对硫酸盐的异化还原代谢而直接形成硫化氢，该过程是硫化氢生物化学成因的主要作用类型<sup>[4]</sup>。

热化学成因主要包括热化学分解和硫酸盐热化学还原。热化学分解是指含硫有机化合物在高温作用下，含硫杂环断裂形成硫化氢，又称为裂解型硫化氢。硫酸盐热化学还原主要是

指硫酸盐与有机物或烃类发生作用，将硫酸盐矿物还原生成硫化氢和二氧化碳<sup>[6]</sup>。

另外，由于地球内部硫元素的丰度远高于地壳，岩浆活动使地壳深部的岩石熔融并产生含硫化氢的挥发成份，所以火山喷发物中常常含有硫化氢<sup>[7]</sup>。

硫化氢自然产生的现象十分普遍，如城市污水和生活垃圾的腐败分解等都会产生硫化氢。这些情况下产生的硫化氢含量往往不高，对人体健康一般不会构成严重威胁。在自然界，绝大多数硫化氢赋存在油气田中。全球几乎所有发现的气藏中都或多或少含有硫化氢，其含量从刚能被检测到到占天然气体积的 90%以上<sup>[4]</sup>。

自然界中存在的大量硫酸盐在缺氧和还原条件下可被还原，还原生成的硫化氢除逸入大气外，也会转移到天然气、原油和煤等资源中。因而硫化氢废气主要来源于上述自然资源的开采加工利用过程。工业生产如化肥制造、煤炭炼焦、石油提炼等过程中会产生大量含硫化氢废气；染料加工、农药、制革、橡胶、医药、二硫化碳生产、造纸、垃圾处理等过程中也会产生一定量含硫化氢废气。另外，日常生活中也可产生含硫化氢恶臭气体，如鱼、肉、蛋制品的变质过程，咸菜腌渍过程，粪池、垃圾、阴沟等的自然降解过程中都会产生含硫化氢臭气。

### 2.1.3 硫化氢的环境危害

硫化氢对人的危害主要是经呼吸道吸收，主要出现流泪、眼痛、眼内异物感、畏光、视物模糊、流涕等现象，这些现象都能够对人体产生严重危害。硫化氢对机体能够产生一些化学反应，从而影响机体性能。它主要是通过影响细胞色素氧化过程，致使机体缺氧，在缺氧的情况下，中枢神经最容易受到影响。硫化氢是石油化工行业排在首位的职业危害因素<sup>[8]</sup>。硫化氢对人体健康的影响见表 1-1。

表 1-1 硫化氢对人体健康的影响

硫化氢在空气中的浓度 mg/m <sup>3</sup> (ppm)	暴露时间	人体反应
0.011 (0.008)	—	嗅阈
0.18 (0.13)	—	微量的可感觉到的臭味
4-7 (2.8-5)	—	中等强度难闻臭味
30-40 (20-30)	—	虽臭味强烈，仍能耐受，这是能引起局部刺激及全身性症状的阈浓度。部分人会出现眼部刺激症状，轻微的结膜炎。
70-150 (50-100)	1 h~2 h	出现眼及呼吸道刺激症状，吸入 2 min~15 min 即发生嗅觉疲劳，长期接触可引起亚急性或慢性结膜炎。
300-450 (200-300)	1 h	可引起严重反应——眼和呼吸道黏膜强烈刺激症状，并引起神经系统抑制，6 min~8 min 即出现急性眼刺激症状，长期接触可引起肺水肿。
700 (500)	15 min~60 min	可能引起生命危险——发生肺水肿、支气管炎及肺炎，接触时间长者，可引起头痛、头昏、步态不稳、恶心、呕吐、鼻咽发干及疼痛、咳嗽、排尿困难等；昏迷，如不及时救治可出现死亡。
1000 (700)	数分钟	很快引起急性中毒，出现明显的全身症状，开始呼吸加快，接着呼吸麻痹，如不及时救治会死亡。
1400 (1000)	立即	昏迷并呼吸麻痹而死亡，除非立即进行人工呼吸急救。

硫化氢对环境的危害主要体现在以下三方面。一是硫化氢密度比空气大，能够在较低处

扩散到远处，从而扩大其危害影响，同时这种气体遇到明火易燃。二是硫化氢溶于水形成弱酸性氢硫酸溶液，能够对金属产生危害，通常情况下会使井下管束突然断落，同时还会对地面管道、仪表、仪器等产生破坏，甚至会产生严重的火灾，所以应当高度重视。三是硫化氢能加速非金属材料的老化，如橡胶会产生鼓泡胀大、失去弹性；浸油石墨及石棉绳上的油被溶解而导致密封件失效等<sup>[8]</sup>。

## 2.2 相关生态环境标准和环境管理工作的需要

### 2.2.1 生态环境质量标准、生态环境风险管控标准、污染物排放标准对硫化氢的监测要求

目前，我国现行的《恶臭污染物排放标准》（GB 14554-1993）<sup>[9]</sup>、《生活垃圾填埋场污染控制标准》（GB 16889-2008）<sup>[10]</sup>、《医疗废物焚烧环境卫生标准》（GB/T 18773-2008）<sup>[11]</sup>、《城镇污水处理厂污染物排放标准》（GB 18918-2002）<sup>[12]</sup>、《炼焦化学工业污染物排放标准》（GB 16171-2012）<sup>[13]</sup>、《合成树脂工业污染物排放标准》（GB 31572-2015）<sup>[14]</sup>、《无机化学工业污染物排放标准》（GB 31573-2015）<sup>[15]</sup>、《农药制造工业大气污染物排放标准》（GB 39727-2020）<sup>[16]</sup>等污染物排放标准中对硫化氢排放限值都有规定。此外，北京和上海的地方标准中对硫化氢亦有排放限值要求，详见表 2-1。这些标准中，硫化氢的最高允许浓度为 0.01 mg/m<sup>3</sup>~10 mg/m<sup>3</sup>。

表 2-1 国内标准中硫化氢排放限值

排放标准	污染物排放标准值	厂界标准值
《恶臭污染物排放标准》 (GB 14554-1993)	排气筒高度 15 m, 排放量 0.33 kg/h 排气筒高度 30 m, 排放量 1.3 kg/h 排气筒高度 120 m, 排放量 21 kg/h	一级, 0.03 mg/m <sup>3</sup> 二级, 新改扩建 0.06 mg/m <sup>3</sup> 三级, 新改扩建 0.32 mg/m <sup>3</sup>
《生活垃圾填埋场污染控制标准》 (GB 16889-2008)	无	场界应符合 GB 14554 的规定
《医疗废物焚烧环境卫生标准》 (GB/T 18773-2008)	工作场所空气, 10 mg/m <sup>3</sup>	二级, 0.06 mg/m <sup>3</sup> 三级, 0.32 mg/m <sup>3</sup>
《城镇污水处理厂污染物排放标准》 (GB 18918-2002)	无	一级, 0.03 mg/m <sup>3</sup> 二级, 新改扩建 0.06 mg/m <sup>3</sup> 三级, 新改扩建 0.32 mg/m <sup>3</sup>
《炼焦化学工业污染物排放标准》 (GB 16171-2012)	冷鼓、库区焦油各类贮槽, 1 mg/m <sup>3</sup> 脱硫再生塔, 1 mg/m <sup>3</sup>	焦炉炉顶, 0.1 mg/m <sup>3</sup> 厂界, 0.01 mg/m <sup>3</sup>
《合成树脂工业污染物排放标准》 (GB 31572-2015)	车间或生产设施排气筒, 5 mg/m <sup>3</sup>	无
《无机化学工业污染物排放标准》 (GB 31573-2015)	车间或生产设施排气筒, 5 mg/m <sup>3</sup>	企业边界, 0.03 mg/m <sup>3</sup>
《农药制造工业大气污染物排放标准》 (GB 39727-2020)	废水处理设施废气, 5 mg/m <sup>3</sup>	无
北京地标《大气污染物综合排放标准》 (DB11/501-2017)	排气筒, 5.0 mg/m <sup>3</sup> (I 时段) / 3.0 mg/m <sup>3</sup> (II 时段)	无组织, 0.030 mg/m <sup>3</sup>

排放标准	污染物排放标准值	厂界标准值
天津地标《恶臭污染物排放标准》 (DB12/059-2018)	排气筒高度 15 m, 排放量 0.06 kg/h 排气筒高度 20 m, 排放量 0.10 kg/h 排气筒高度 30 m, 排放量 0.34 kg/h	周界, 0.02 mg/m <sup>3</sup>
上海地标《城镇污水处理厂大气污染物排放标准》 (DB31/982-2015)	排气筒, 5 mg/m <sup>3</sup>	厂界监控点, 0.03 mg/m <sup>3</sup>
上海地标《恶臭(异味)污染物排放标准》(DB31/1025-2016)	排气筒, 5 mg/m <sup>3</sup>	周界监控点, 工业区 0.06 mg/m <sup>3</sup> /非工业区 0.03 mg/m <sup>3</sup>

### 2.2.2 生态环境管理重点工作涉及的硫化氢监测要求

目前生态环境管理重点工作涉及硫化氢监测无特殊要求。

## 3 国内外相关分析方法研究

### 3.1 主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究

ISO 19739:2004<sup>[17]</sup>使用不同种类填充柱和检测器的气相色谱法测定天然气中的含硫化合物, 目标化合物为硫化氢、羰基硫化物、C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub> 硫醇、硫化物和四氢噻吩。

EPA Method 11<sup>[18]</sup>用于测定石油气中的硫化氢, 样品经采样管、干燥管、冰水浴, 由硫酸镉-过氧化氢吸收液吸收, 从而生成硫化镉, 然后在酸性介质中加入过量碘溶液释放出硫沉淀, 最后用硫代硫酸钠标准溶液滴定剩余的碘。该方法的测量范围为 8 mg/m<sup>3</sup>~740 mg/m<sup>3</sup>。

EPA Method 15<sup>[19]</sup>用于测定固定污染源的硫化氢, 使用气相色谱法(GC-FPD)进行测定, 其目标化合物还有其他还原性硫化物如二硫化碳(CS<sub>2</sub>)、羰基硫化物(COS), 方法主要受二氧化硫(SO<sub>2</sub>)、硫元素和碱性灰尘干扰, 由于冷凝水可能引起溶于水的化合物损失, 采集废气的采样针、滤膜(滤筒)需保持加热状态。样品通过二氧化硫洗涤器、采样管、分流系统等进入气相色谱进行检测, 硫化氢最低检测浓度为 0.5 ppm。

EPA Method 16B<sup>[20]</sup>主要使用装有火焰光度检测器的气相色谱仪测定固定污染源中的总还原性硫化物, 目标化合物为硫化氢、二甲二硫、二硫化碳、甲硫醇、甲硫醚等。

ASTM D5466-15<sup>[21]</sup>主要用于高浓度甲烷燃料气(如天然气)中挥发性含硫化合物的测定, 这个方法能成功应用于空气、沼气、填埋场废气、精炼气等其它类型气体样品。硫化物的检测范围是 10~1000000 (以 pg 硫报告), 即进样量为 1 ml 时, 检测范围 0.01 mg/m<sup>3</sup>~1000 mg/m<sup>3</sup>。使用惰性的容器进行采样, 如苏玛罐、带有聚丙烯接口的 Tedlar 袋或其他等效容器, 1mL 样品注入到气相色谱仪中, 硫化物经由一大口径、厚膜、甲基硅酮涂层毛细管色谱柱或等效色谱柱分离流出后, 在氢火焰离子检测器或燃烧池内进行反应, 收集所得产物并转移至硫化学发光检测器(SCD)进行检测。

ASTM D5504-20<sup>[22]</sup>气相色谱和化学发光检测法测定气体燃料和天然气中含硫化合物, 该标准适用于气体燃料、天然气中含硫化合物的测定, 也能适用于空气、填埋场废气等其他类型气体中硫化物的测定。样品中硫化物通过气相色谱柱分离后进入硫化学发光检测器, 这



些化合物在富含氢气环境中高温燃烧生成一氧化硫和其他产物，真空泵将燃烧产物抽吸到一个低压反应池，在此处加入过量的臭氧，一氧化硫与臭氧反应生成激发态的  $\text{SO}_2^*$ ， $\text{SO}_2^*$  回到基态时发出特征的蓝色光谱，光波通过滤光片后被光电倍增管接受进行检测，从而实现硫的检测。须使用惰性的容器进行采样，如苏玛罐、带有聚丙烯接口的 Tedlar 袋或其他等效容器。

JIS K 0108:2010<sup>[23]</sup>方法分别采用气相色谱法、亚甲基蓝分光光度法和离子选择电极法测定废气中的硫化氢，其中气相色谱法采用气袋、采气瓶采样，进样量为 100  $\mu\text{l}$  时，硫化氢定量范围分别是：使用热导检测器 (TCD) 为 (280~28000)  $\text{mg}/\text{m}^3$ ，使用火焰光度检测器 (FPD) 为 (0.28~70)  $\text{mg}/\text{m}^3$ ，使用原子发射检测器 (AED) 为 (0.07~70)  $\text{mg}/\text{m}^3$ 。亚甲基蓝分光光度法和离子选择电极法均为吸收瓶采样，前者硫化氢定量范围为 (2.4~9.7)  $\text{mg}/\text{m}^3$ ，后者为 (0.014~1400)  $\text{mg}/\text{m}^3$ 。

从以上标准可以看出，欧美的方法标准侧重于气相色谱法，在测定硫化氢的同时检测含硫有机化合物，而日本工业标准方法选择性多一些。《空气和废气监测分析方法》(第四版增补版) 中亚甲基蓝分光光度法与日本工业标准中亚甲基蓝分光光度法内容是相同的。

### 3.2 国内相关分析方法研究

国内现行的硫化氢检测方法有《空气质量 硫化氢、甲硫醇、甲硫醚和二甲二硫的测定 气相色谱法》(GB/T 14678-1993)<sup>[24]</sup>。该方法使用采气瓶采集环境空气或无组织排放源恶臭气体，以聚酯塑料袋采集排气筒内恶臭气体样品，采用直接进样或浓缩管浓缩后进样的方法注入安装火焰光度检测器的气相色谱仪分析，样品成分经色谱柱分离，由检测器对各种硫化物进行定量分析。在一定浓度范围内，各种硫化物的含量的对数与色谱峰高的对数成正比。其中硫化氢的最低检出量为  $0.2 \times 10^{-9} \text{g}$ ，按浓缩 1 L 气体样品体积计算，方法检出限为  $0.2 \times 10^{-3} \text{mg}/\text{m}^3$ 。

国家环境保护总局《空气和废气监测分析方法》(第四版增补版)<sup>[25]</sup>中给出碘量法和亚甲基蓝分光光度法两种方法。碘量法用乙酸锌溶液采集硫化氢，生成硫化锌沉淀，在酸性溶液中，加过量碘溶液氧化硫化锌，剩余的碘用硫代硫酸钠标准溶液滴定，测定范围 3  $\text{mg}/\text{m}^3$  以上，该方法易受其他氧化、还原性气体干扰。亚甲基蓝分光光度法用氢氧化镉-聚乙烯醇磷酸铵溶液吸收硫化氢，生成硫化镉胶状沉淀。聚乙烯醇磷酸铵能保护硫化镉胶体，使其隔绝空气和阳光，以减少硫化物的氧化和光分解作用。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，根据颜色深浅，用分光光度法测定。测定范围 0.01  $\text{mg}/\text{m}^3 \sim 10 \text{mg}/\text{m}^3$ 。

国家卫生部标准《居住区大气中硫化氢卫生检验标准方法 亚甲基蓝分光光度法》(GB/T 11742-1989)<sup>[26]</sup>，空气中硫化氢用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，若采样体积为 30 L 时，最低检出浓度为 0.005  $\text{mg}/\text{m}^3$ 。

国家职业卫生标准《工作场所有毒物质测定 硫化物》(GBZ/T 160.33-2004)<sup>[27]</sup>，采用硝酸银比色法，多孔玻板吸收管串联采集，用亚砷酸钠-碳酸铵作为吸收液，以 0.5 L/min 的

流量 15 min 采集空气样品，样品加入淀粉溶液和硝酸银溶液反应生成黄褐色硫化银胶体溶液，放置后进行比色，确定硫化氢含量。方法检出限为 0.4  $\mu\text{g/ml}$ ，最低检出浓度为 0.53  $\text{mg/m}^3$ （以采集 7.5 L 空气样品计）。

全国天然气标准化技术委员会提出和归口的天然气标准中有含硫化合物测定的方法。其中《天然气 含硫化合物的测定 第 2 部分：用亚甲蓝法测定硫化氢含量》(GB/T 11060.2-2008) [28]，方法测定范围为 0  $\text{mg/m}^3$ ~23  $\text{mg/m}^3$ ，用乙酸锌溶液吸收气样中的硫化氢，生成硫化锌。在酸性介质中和三价铁离子存在下，硫化锌同 *N,N*-二甲基对苯二胺反应，生成亚甲蓝，用分光光度计测定吸光度。

国家住房和城乡建设部的燃气标准中也有硫化氢的检测内容，《人工煤气组分与杂质含量测定方法》(GB/T 12208-2008) [29]适用于硫化氢含量 10  $\text{mg/m}^3$  以上的人工煤气。煤气中的硫化氢被锌氨络合溶液吸收后，形成硫化锌沉淀，在弱酸性条件下同碘作用，过量的碘用硫代硫酸钠溶液滴定，根据硫代硫酸钠的用量计算硫化氢的浓度。

目前，我国污染物排放标准中引用的硫化氢分析方法标准是《空气质量 硫化氢、甲硫醇、甲硫醚和二甲二硫的测定 气相色谱法》(GB/T 14678-1993)，该方法为九十年代制定，存在样品浓缩对设备要求高，操作难度大，以及方法文本不够完善等问题，无法满足部分污染源的监测。在实际实施过程中，许多实验室使用了《空气与废气监测分析方法》(第四版增补版)中的亚甲基蓝分光光度法。亚甲基蓝分光光度法具有方法灵敏、操作简单、测定快速和干扰物质少等优点，是环境监测系统多年以来一直实施的方法，自 1990 年以来一直被《空气与废气监测分析方法》(第三版)、《空气与废气监测分析方法》(第四版)、《空气与废气监测分析方法》(第四版增补版)收录。有些地方排放标准将其作为配套方法列入标准附录中，如上海市标准《恶臭(异味)污染物排放标准》(DB 31/1025-2016) [30]附录 B 等。碘量法由于只适用于无其它氧化、还原性物质并存时的废气监测，有一定的局限性，且检出限高，无法满足现今固定污染源排放标准监测要求。

亚甲基蓝分光光度法具有普遍适用性，操作简单，易于推广使用。对该方法进行研究和探讨，使方法更加完善、规范，可满足当前生态环境监测工作的需要。本标准方法主要参考《空气和废气监测分析方法》(第四版增补版)的亚甲基蓝分光光度法方法，着重对固定污染源有组织排放废气中硫化氢的测定进行研究，使该方法更加完善、简洁。

表 3-1 国内关于硫化氢的分析标准

标准	方法	原理	测量范围
《空气和废气监测分析方法》(第四版增补版)	气相色谱法 (与 GB/T 14678-1993 等效)	以聚酯塑料袋采集排气筒内恶臭气体样品，采用直接进样或浓缩管浓缩后进样的方法注入安装火焰光度检测器的气相色谱仪分析，样品成分经色谱柱分离，由检测器对各种硫化物进行定量分析。	0.0002 $\text{mg/m}^3$ 以上
	碘量法	用乙酸锌溶液采集硫化氢，生成硫化锌沉淀，在酸性溶液中，加过量碘溶液氧化硫化锌，剩余的碘用硫代硫酸钠标准溶液滴定。	3 $\text{mg/m}^3$ 以上
	亚甲基蓝分光光度法	硫化氢被氢氧化镉-聚乙烯醇磷酸溶液吸收，生成硫化镉胶状沉淀，在硫酸溶液中，硫离子与对氨基二甲苯胺溶液和三氯化铁溶液作用，生成亚甲基蓝。	0.01 $\text{mg/m}^3$ ~ 10 $\text{mg/m}^3$

标准	方法	原理	测量范围
《居住区大气中硫化氢卫生检验标准方法 亚甲基蓝分光光度法》(GB/T 11742-1989)	亚甲基蓝分光光度法	硫化氢用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	0.005 mg/m <sup>3</sup> 以上
《工作场所有毒物质测定 硫化物》(GBZ/T 160.33-2004)	硝酸银比色法	多孔玻板吸收管串联采集,用亚砷酸钠-碳酸铵作为吸收液,样品加入淀粉溶液和硝酸银溶液反应生成黄褐色硫化银胶体溶液,放置后进行比色。	0.53 mg/m <sup>3</sup> 以上
《天然气 含硫化化合物的测定 第2部分:用亚甲基蓝测定硫化氢含量》(GB/T 11060.2-2008)	亚甲基蓝分光光度法	用乙酸锌溶液吸收气样中的硫化氢,生成硫化锌。在酸性介质中和三价铁离子存在下,硫化锌同 <i>N,N</i> -二甲基对苯二胺反应,生成亚甲基蓝,用分光光度计测定吸光度。	0~23 mg/m <sup>3</sup>
《人工煤气组分与杂质含量测定方法》(GB/T 12208-2008)	碘量法	硫化氢被锌氨络合溶液吸收后,形成硫化锌沉淀,在弱酸性条件下同碘作用,过量的碘用硫代硫酸钠溶液滴定,根据硫代硫酸钠的用量计算硫化氢的浓度。	10 mg/m <sup>3</sup> 以上

### 3.3 文献资料研究

相关文献资料中关于空气和废气中硫化氢的检测方法和相关研究如下:

(1) 包农建等<sup>[31]</sup>用碘量法测定固定污染源废气中高浓度硫化氢,该方法准确可靠、操作简单,被应用于焦化、石油化工、冶金等行业。使用乙酸锌溶液吸收气样中的硫化氢,向溶液中加入 1-2 滴冰乙酸防止乙酸锌的水解,加入 3%乙醇防止发泡现象的产生。

(2) 蓝智慧等<sup>[32]</sup>用气相色谱法测定废气中的硫化氢,利用多维气相色谱的反吹(预切割)技术,采用 2 根色谱柱,用适当的注射器干燥步骤,消除空气中水分对硫化氢测定结果的影响,以氢火焰离子检测器检测煤气中的硫化氢。

(3) 韩丛碧等<sup>[33]</sup>采用硫化学发光检测器-气相色谱法测定废气中挥发性硫化物,建立了废气中羰基硫、硫化氢、二硫化碳、甲硫醇、乙硫醇、甲硫醚、乙硫醚、丙硫醇、异丙硫醇、噻吩及二甲二硫等 11 种挥发性硫化物的分析方法,进样体积为 0.2 ml 时,硫化物的检出限为 0.03 mg/m<sup>3</sup>~0.1 mg/m<sup>3</sup>,测定了炼油厂部分恶臭污染源和化工厂瓦斯气中硫化物,加标回收率为 83.7%~108.8%。

(4) 周文喜等<sup>[34]</sup>用气相分子吸收光谱法测定污染源废气中硫化氢,采用乙酸锌-乙酸钠溶液吸收,然后把乙酸锌-乙酸钠吸收液与酸反应产生的硫化氢气体直接导入气相分子吸收光谱仪的测量系统,在锌灯 202.6 nm 波长处测定吸光度,进而求得硫化物含量。当采样体积为 7.5 L 时,检出限为 0.004 mg/m<sup>3</sup>,样品加标回收率再 91.0%~98.5%之间。

(5) 刘献军等<sup>[35]</sup>建立了亚甲基蓝-高效液相色谱法测定卷烟主流烟气中的硫化氢,烟气中的硫化氢用乙酸锌-乙酸钠溶液吸收,生成硫化锌胶体沉淀。在酸性条件下,硫化锌游离出硫离子,并在三价铁离子的氧化作用下与 *N,N*-二甲基对苯二胺二盐酸盐定量生成亚甲基蓝。利用亚甲基蓝在紫外-可见光区有吸收的特性,用高效液相色谱仪间接测定硫化氢。

(6) 吴丽倩等<sup>[36]</sup>对硫化氢气体传感器法进行了汇总,硫化氢气体传感器可分为金属、电化学和光谱吸收硫化氢气体传感器等。传感器法拥有较好的响应和高灵敏度,但往往恢复时间比较长,寿命不长且稳定性不强。

(7) 卢卫<sup>[37]</sup>、包农建<sup>[38]</sup>等用亚甲基蓝分光光度法测定污染源废气中硫化氢，从吸收液的配制、吸收瓶的选择、加热采样、标准曲线配制和试样测定等介绍在实际工作中的应用。

(8) 曹晓梅<sup>[39]</sup>、郭俊花<sup>[40]</sup>等对焦炉煤气中硫化氢测定方法进行了比较探讨，分别对几种吸收液进行了吸收效率试验，吸收液主要有乙酸锌溶液、锌氨络合液、氢氧化钠-乙酸镉溶液、氨性氯化锌溶液等。结果表明乙酸锌法最低，锌氨络合液次之，氯化锌法最高。氢氧化钠-乙酸镉溶液法和锌氨络合液法相当。

(9) 郑淑瑾等<sup>[41]</sup>对亚甲基蓝分光光度法测定空气中硫化氢在吸收液采样过程中的稳定性进行了研究，对比了 6 种吸收液，分别为 A 液：醋酸锌+氢氧化钠+硫酸铵+甘油，B 液：A 液+EDTA，C 液：硫酸镉+氢氧化钠+聚乙烯醇，D 液：C 液+EDTA，E 液：氢氧化钠+EDTA+甘油，F 液：氢氧化钠+三乙醇胺+EDTA+乙酸锌。最终得出为了使硫化氢在吸收液中动态（采样）和静态（运输、保存）都保持稳定，除按常规用去离子无氧水并避光外，必须具备吸收液呈强碱性状态、有金属络合剂 EDTA 和适量锌离子存在这三个条件的结论，并推荐采用 F 液作为采集空气中硫化氢的吸收液。

本标准采用亚甲基蓝分光光度法测定固定污染源废气中硫化氢，采样的关键是选择最佳的吸收液。

## 4 标准制订的基本原则和技术路线

### 4.1 标准制订的基本原则

本标准依据《国家生态环境标准制修订工作规则》（国环法规〔2020〕4号）和《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）的要求制定。

(1) 确保方法的检出限和测定范围满足相关生态环境标准和生态环境工作的要求。

按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）要求进行方法检出限和测定下限的验证，确保本标准方法检出限能满足相关排放标准的要求。

(2) 方法准确可靠，满足各项方法特性指标的要求。

通过实验室内和实验室间对标准样品和实际样品加标的测定分析，以及与现行标准的方法比对，确保本标准方法准确可靠，精密度和正确度等方法特性指标满足要求。

(3) 方法具有普遍适用性，易于推广使用。

本标准使用分光光度法技术和吸收液采样方法，符合国内生态环境监测机构能力现状，确保制订的方法简单易行，满足实验室基本的仪器和技术能力要求，具有广泛的适用性。

### 4.2 标准制订的技术路线

根据《国家生态环境标准制修订工作规则》（国环法规〔2020〕4号）和《国家生态环境监测标准制修订工作细则（试行）》（监测函〔2021〕25号）的规定，大气方法标准分为环境空气和固定污染源废气。环境空气标准适用于环境空气和固定污染源无组织排放监控点的环境空气，固定污染源废气标准适用于固定污染源有组织排放废气。本标准作为固定污染源废气标准，适用于固定污染源有组织废气中硫化氢的测定，不包含无组织废气内容。采用亚甲基蓝分光光度法，该方法为经典的硫化物检测方法。生态环境部发布的《水质 硫化

物的测定 亚甲基蓝分光光度法》（HJ 1226-2021）和《土壤和沉积物 硫化物的测定 亚甲基蓝分光光度法》（HJ 833-2017）亦均采用了亚甲基蓝分光光度法。本标准制订主要参考《空气和废气监测分析方法》（第四版增补版），重点在于样品采集效率、样品保存条件、分析条件控制以及质量保证和质量控制要求等。

#### 4.2.1 标准的主要技术内容

标准的主要技术内容包括：样品采集使用的吸收液、采集方式、样品保存方法和时间的确定、分析条件的确定、质量控制和质量保证措施研究、方法检出限、精密度、正确度的验证等。

#### 4.2.2 技术路线图

标准制订的技术路线图见图 1。

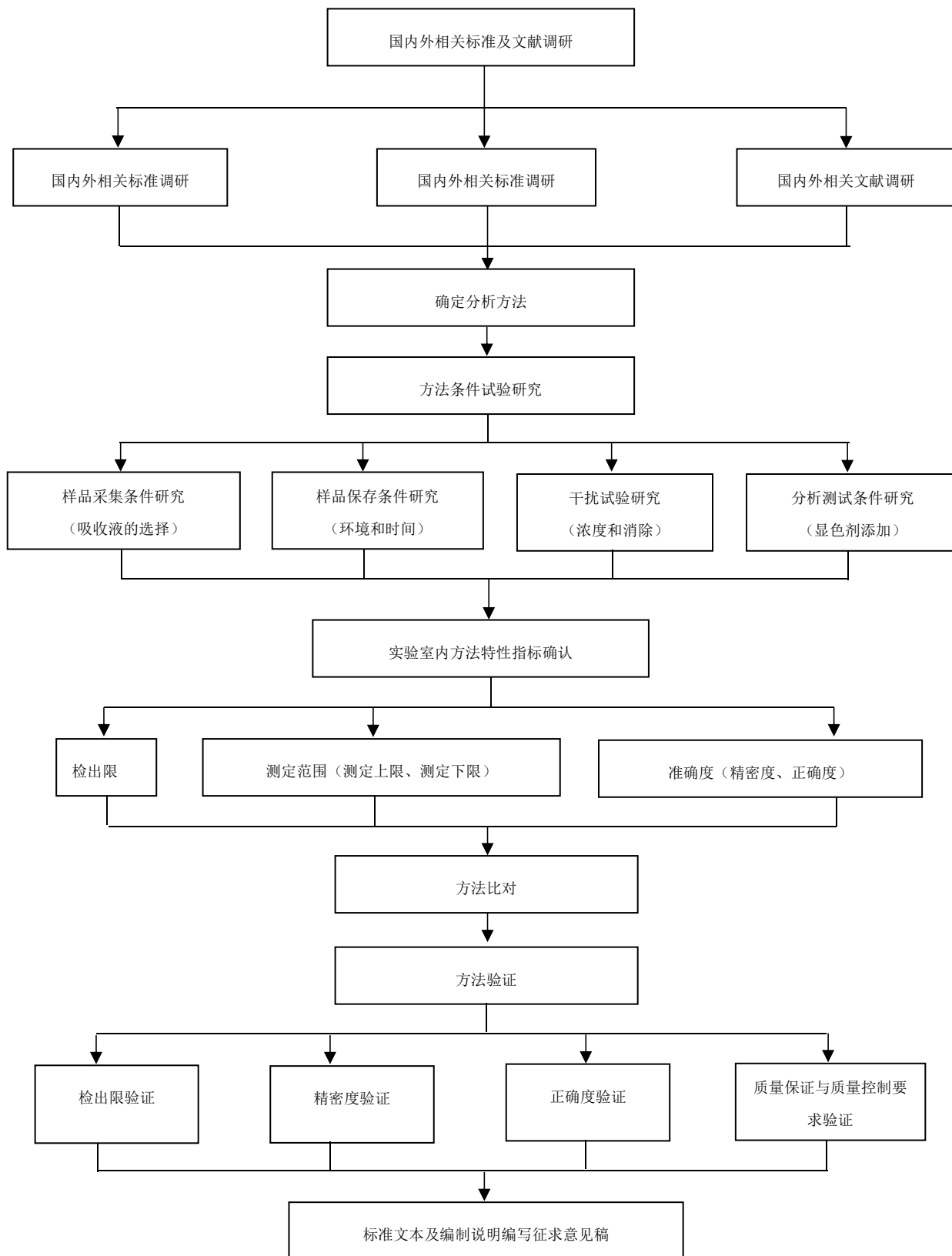


图 1 标准制订的技术路线图

## 5 方法研究报告

### 5.1 方法研究的目标

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。当采样体积为 10 L，吸收液体积为 10.0 ml 时，方法检出限为 0.007 mg/m<sup>3</sup>，测定下限为 0.028 mg/m<sup>3</sup>。

本方法标准可满足现行《恶臭污染物排放标准》（GB 14554-1993）、《炼焦化学工业污染物排放标准》（GB 16171-2012）、《合成树脂工业污染物排放标准》（GB 31572-2015）、《无机化学工业污染物排放标准》（GB 31573-2015）、《农药制造工业大气污染物排放标准》（GB 39727-2020）等排放标准限值（1 mg/m<sup>3</sup>~10 mg/m<sup>3</sup>）的测定要求，方法的灵敏度能满足判断排放是否超标的测试要求。《生活垃圾填埋场污染控制标准》（GB 16889-2008）、《医疗废物焚烧环境卫生标准》（GB/T 18773-2008）、《城镇污水处理厂污染物排放标准》（GB 18918-2002）等标准未对固定污染源有组织排放有规定，因此不是本标准的研究目标。

### 5.2 规范性引用文件

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。所以将上面 3 个标准作为规范性引用文件，并做如下陈述。

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

### 5.3 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。聚乙烯醇磷酸铵能保护硫化镉胶体，使其隔绝空气和阳光，以减少硫化物的氧化和光分解作用。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，根据颜色深浅，于 665 nm 波长处用分光光度计测定吸光度。

在众多的硫化物比色测定方法中，亚甲基蓝法具有良好的选择性和灵敏性。当含硫离子的溶液与对氨基二甲基苯胺的酸性溶液混合，加入 Fe<sup>3+</sup>（硫酸铁铵或三氯化铁），则溶液首先变成红色的中间化合物，继而生成蓝色的亚甲基蓝（MB）染料，在标准的反应条件下，亚甲基蓝溶液吸收曲线见图 2，最大吸收峰在 665 nm。

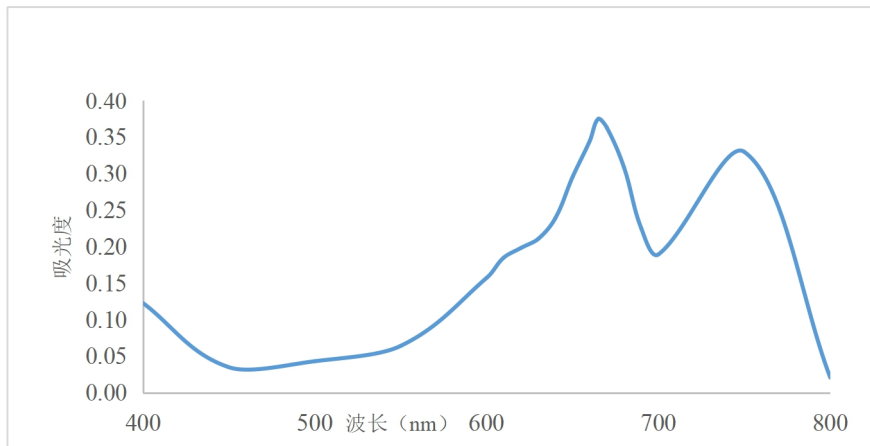


图 2 亚甲基蓝溶液吸收曲线

#### 5.4 干扰和消除

##### 5.4.1 二氧化硫的干扰试验

《空气和废气监测分析方法》（第四版增补版）中给出“污染源废气监测时 10 倍于硫化氢浓度的二氧化硫共存不干扰测定”，编制组对此进行了验证。对标准曲线的低、中、高三个浓度水平分别添加 10 倍浓度的二氧化硫进行干扰试验。具体为：配制硫化氢浓度分别为 0.062 mg/m<sup>3</sup>，0.416 mg/m<sup>3</sup>，0.705 mg/m<sup>3</sup> 样品，每个浓度样品分别加浓度为 0.6 mg/m<sup>3</sup>，4.0 mg/m<sup>3</sup>，8.0 mg/m<sup>3</sup> 的二氧化硫（SO<sub>2</sub>）。试验结果表明不存在干扰，即二氧化硫浓度在 8 mg/m<sup>3</sup> 以下对硫化氢检测无干扰。测定结果见表 5-1-1。

表 5-1-1 二氧化硫干扰试验 1

SO <sub>2</sub> 添加浓度 硫化氢浓度	0.06 mg/m <sup>3</sup>	4.0 mg/m <sup>3</sup>	8.0 mg/m <sup>3</sup>
0.062 mg/m <sup>3</sup>	0.066	0.058	0.060
0.416 mg/m <sup>3</sup>	0.430	0.417	0.423
0.705 mg/m <sup>3</sup>	0.717	0.726	0.725

考虑到固定污染源二氧化硫的浓度水平，编制组提高了二氧化硫浓度又进行干扰试验。配制硫化氢浓度为 0.064 mg/m<sup>3</sup> 和 0.744 mg/m<sup>3</sup> 吸收液，按硫化氢采样方法分别以 0.5 L/min 流量采样 20 min 二氧化硫标气，以二氧化硫浓度分别为 50 mg/m<sup>3</sup>、77 mg/m<sup>3</sup>、90 mg/m<sup>3</sup>、105 mg/m<sup>3</sup> 进行干扰试验。干扰试验中不同浓度二氧化硫配制方法如下：

测试材料：（1）4L 二氧化硫 383 mg/m<sup>3</sup> 标准气体，平衡气为氮气，不确定度 2%，1 瓶；

（2）8L 氮气，纯度 99.999%，1 瓶。

配气设备：（1）北京承天动态稀释仪，1 台。（2）气体减压阀 2 只。



配气浓度：配制二氧化硫浓度为 50 mg/m<sup>3</sup>、77 mg/m<sup>3</sup>、90 mg/m<sup>3</sup>、105 mg/m<sup>3</sup>。

配气过程：二氧化硫 383 mg/m<sup>3</sup> 标准气体、氮气加减压阀连接动态稀释仪，气体分压均设定为 0.3 MPa，设定出气流量为 2 L/min。二氧化硫出气浓度依次设置为 50 mg/m<sup>3</sup>、77 mg/m<sup>3</sup>、90 mg/m<sup>3</sup>、105 mg/m<sup>3</sup>。设备按需求浓度自动调节稀释比，待出气压力稳定所配制气体浓度即分别为 50 mg/m<sup>3</sup>、77 mg/m<sup>3</sup>、90 mg/m<sup>3</sup>、105 mg/m<sup>3</sup>。

结果表明随二氧化硫浓度增加，对硫化氢的检测存在负干扰。具体为：二氧化硫浓度为 50 mg/m<sup>3</sup> 时，硫化氢回收率在 99% 以上。二氧化硫浓度升高至 77 mg/m<sup>3</sup>、90 mg/m<sup>3</sup> 和 105 mg/m<sup>3</sup> 时，硫化氢回收率从 80% 逐步降低到 65% 左右。基本确定二氧化硫浓度在 50 mg/m<sup>3</sup> 以上对硫化氢测定有干扰，测定结果见表 5-1-2。

表 5-1-2 二氧化硫干扰试验 2

SO <sub>2</sub> 添加浓度 \ 硫化氢浓度	50 mg/m <sup>3</sup>	77 mg/m <sup>3</sup>	90 mg/m <sup>3</sup>	105 mg/m <sup>3</sup>
0.064 mg/m <sup>3</sup>	0.064	0.058	0.046	0.044
0.744 mg/m <sup>3</sup>	0.736	0.614	0.576	0.478

为进一步核实二氧化硫的干扰浓度，在二氧化硫浓度 50 mg/m<sup>3</sup> 至 77 mg/m<sup>3</sup> 之间增加浓度点再进行干扰试验。试验结果表明，二氧化硫浓度升高至 55 mg/m<sup>3</sup> 时，硫化氢回收率已降低至 93%，影响硫化氢的检测结果，测定结果见表 5-1-3。

表 5-1-3 二氧化硫干扰试验 3

SO <sub>2</sub> 添加浓度 \ 硫化氢浓度	55 mg/m <sup>3</sup>	60 mg/m <sup>3</sup>	65 mg/m <sup>3</sup>	70 mg/m <sup>3</sup>
0.064 mg/m <sup>3</sup>	0.063	0.059	0.055	0.054
0.744 mg/m <sup>3</sup>	0.697	0.652	0.616	0.610

根据以上干扰试验确定二氧化硫浓度在 50 mg/m<sup>3</sup> 以下对硫化氢的测定无干扰。

#### 5.4.2 氮氧化物的干扰试验

对于固定污染源废气中可能存在的氮氧化物进行了干扰试验。配制硫化氢浓度为 0.064 mg/m<sup>3</sup> 和 0.744 mg/m<sup>3</sup> 吸收液，按硫化氢采样方法采集氮氧化物标气进行干扰试验，氮氧化物浓度分别为 1 mg/m<sup>3</sup>、5 mg/m<sup>3</sup>、10 mg/m<sup>3</sup>、15 mg/m<sup>3</sup>、20 mg/m<sup>3</sup>、30 mg/m<sup>3</sup>、40 mg/m<sup>3</sup>。试验结果表明，氮氧化物浓度升高至 20 mg/m<sup>3</sup> 时，硫化氢回收率已降低至 80% 左右，影响硫化氢的检测结果的准确性，测定结果见表 5-1-4。

表 5-1-4 氮氧化物干扰试验

NO <sub>x</sub> 添加浓度 \ 硫化氢浓度	1 mg/m <sup>3</sup>	5 mg/m <sup>3</sup>	10 mg/m <sup>3</sup>	15 mg/m <sup>3</sup>	20 mg/m <sup>3</sup>	30 mg/m <sup>3</sup>	40 mg/m <sup>3</sup>
	0.064 mg/m <sup>3</sup>	0.068	0.057	0.059	0.059	0.052	0.046
0.744 mg/m <sup>3</sup>	0.068	0.067	0.059	0.060	0.052	0.048	0.031

NOx 添加浓度 硫化氢浓度		1 mg/m <sup>3</sup>	5 mg/m <sup>3</sup>	10 mg/m <sup>3</sup>	15 mg/m <sup>3</sup>	20 mg/m <sup>3</sup>	30 mg/m <sup>3</sup>	40 mg/m <sup>3</sup>
		平均回收率	106%	96.9%	92.2%	93.8%	81.2%	73.4%
0.744 mg/m <sup>3</sup>	测定值 1	0.691	0.631	0.630	0.613	0.574	0.514	0.385
	测定值 2	0.678	0.645	0.625	0.593	0.578	0.504	0.391
	平均回收率	91.9%	85.8%	84.4%	81.0%	77.4%	60.3%	52.2%

根据以上干扰试验确定氮氧化物浓度在 20 mg/m<sup>3</sup> 以上对硫化氢的测定有干扰。

#### 5.4.3 一氧化碳的干扰试验

对于固定污染源废气中可能存在的一氧化碳进行了干扰试验。配制硫化氢浓度为 0.064 mg/m<sup>3</sup> 和 0.744 mg/m<sup>3</sup> 吸收液，按硫化氢采样方法采集一氧化碳标气进行干扰试验，一氧化碳浓度分别为 20 mg/m<sup>3</sup>、40 mg/m<sup>3</sup>、50 mg/m<sup>3</sup>、60 mg/m<sup>3</sup>、70 mg/m<sup>3</sup>、80 mg/m<sup>3</sup>、90 mg/m<sup>3</sup>、100 mg/m<sup>3</sup>。试验结果表明，一氧化碳浓度升高至 100 mg/m<sup>3</sup> 时，硫化氢回收率依然在 80% 以上，不影响硫化氢检测结果的准确性，测定结果见表 5-1-5。

表 5-1-5 一氧化碳干扰试验

CO 添加浓度 硫化氢浓度		20 mg/m <sup>3</sup>	40 mg/m <sup>3</sup>	50 mg/m <sup>3</sup>	60 mg/m <sup>3</sup>	70 mg/m <sup>3</sup>	80 mg/m <sup>3</sup>	90 mg/m <sup>3</sup>	100 mg/m <sup>3</sup>
		0.064 mg/m <sup>3</sup>	测定值 1	0.062	0.061	0.059	0.062	0.067	0.062
	测定值 2	0.062	0.062	0.060	0.064	0.063	0.063	0.064	0.063
	平均回收率	96.9%	96.9%	93.8%	98.4%	102%	96.9%	100%	100%
0.744 mg/m <sup>3</sup>	测定值 1	0.652	0.661	0.656	0.660	0.656	0.668	0.658	0.640
	测定值 2	0.659	0.663	0.658	0.663	0.655	0.669	0.658	0.641
	平均回收率	88.2%	89.0%	88.3%	82.1%	88.2%	89.8%	88.4%	86.0%

根据以上干扰试验确定一氧化碳对硫化氢的测定无干扰。

### 5.5 试剂和材料

#### 5.5.1 吸收液

硫化氢的吸收方式主要有两种，一是利用强碱与弱酸性的硫化氢气体反应，二是利用硫离子很容易与 Cu<sup>2+</sup>、Zn<sup>2+</sup>、Cd<sup>2+</sup> 等重金属离子生成难溶的硫化物沉淀。从表 5-2 中可见，国内主要的硫化氢吸收液有以下三种：乙酸锌溶液、氢氧化镉溶液、氢氧化钠溶液。编制组用 0.05 mg/L、0.2 mg/L、0.4 mg/L 三种不同浓度的硫化物样品，对上述三种常用的硫化物吸收液的吸收效率进行测试，试验结果详见表 5-3。

表 5-2 国内关于硫化氢的吸收液

方法标准	分析方法	吸收液
《空气和废气监测分析方法》（第四版增补版）（废气）	碘量法	乙酸锌溶液

方法标准	分析方法	吸收液
《空气和废气监测分析方法》（第四版增补版）（空气和废气）	亚甲基蓝分光光度法	氢氧化镉—聚乙烯醇磷酸溶液
GB/T 11742-1989（大气）	亚甲基蓝分光光度法	碱性氢氧化镉悬浮液
GBZ/T 160.33-2004（场所）	硝酸银比色法	亚砷酸钠-碳酸铵
GB/T 11060.2-2008（天然气）	亚甲基蓝分光光度法	乙酸锌溶液
GB/T 12208-2008（人工煤气）	碘量法	锌氨络合溶液
HJ 1226-2021（水质）	亚甲基蓝分光光度法	氢氧化钠溶液
HJ 833-2017（土壤和沉积物）	亚甲基蓝分光光度法	氢氧化钠溶液

表 5-3 三种类型吸收液的吸收效率

硫化物浓度	0.05 mg/L/回收率	0.2 mg/L/回收率	0.4 mg/L/回收率
2%氢氧化钠	87.3 %	90.2 %	91.9 %
5%乙酸锌-1.25%乙酸钠	67.3 %	76.3 %	78.7 %
氢氧化镉	74.0 %	75.0 %	74.3 %

结果表明氢氧化钠溶液吸收效果最好，乙酸锌和氢氧化镉吸收效果稍低，理论上应首选氢氧化钠作为硫化氢的吸收液。编制组又进行不同浓度氢氧化钠吸收液的吸收效率试验，选择不同浓度的氢氧化钠吸收液，对 0.2 mg/L 硫化物样品进行试验，每个浓度重复 2 次，平均回收率结果见表 5-4，结果表明 1%氢氧化钠溶液吸收效率最佳。

表 5-4 最佳氢氧化钠浓度试验（硫化物浓度 0.2 mg/L）

NaOH 浓度	0.1 %	0.5 %	1 %	1.5 %	2 %
平均回收率	91.5 %	88.0 %	96.5 %	93.5 %	94.0 %

文献<sup>[42]</sup>指出，使用氢氧化钠溶液作为吸收液时，硫化氢气体的吸收效果容易受到环境空气或载气中所存在的痕量氧的影响，尤其是低浓度时，引入的误差不容忽视。当吸收液中不加入乙二胺四乙酸（EDTA）时，通气 120 min 后，吸收液中硫化物的浓度降低 33%左右，并提出使用氢氧化钠-丙三醇-EDTA 溶液吸收的方法。为此，编制组在上述试验确定下来的最佳浓度吸收液（1%NaOH）中加入不同浓度 EDTA 进行试验。分别称取 10.0 g 氢氧化钠和不同质量（0.04 g、0.2 g、0.8 g、2.0 g、4.0 g）的 EDTA，溶解于约 200 ml 新鲜纯水中，加入 50 g 丙三醇，混匀定容至 1000 ml。结果见表 5-5，结果表明吸收液含有 0.5 mmol/L EDTA，对硫化物低中高三个浓度的吸收效率均可达 90%以上。

表 5-5 最佳 EDTA 浓度试验

EDTA 浓度	0.1mmol/L	0.5 mmol/L	2 mmol/L	5 mmol/L	10 mmol/L
硫化物 0.04 mg/L/回收率	82.0 %	90.0 %	64.0 %	44.0 %	49.0 %
硫化物 0.2 mg/L/回收率	102 %	100 %	97.8 %	92.0 %	79.2 %
硫化物 0.4 mg/L/回收率	97.5 %	98.1 %	96.0 %	80.1 %	55.5 %

对上述试验确定下来的最佳吸收效率的吸收液（1%NaOH-0.5 mmol/L EDTA-50 g 丙三醇吸收液）进行模拟采样以确定吸收效率，并同时使用《空气和废气监测分析方法》（第四版增补版）方法做比对试验。即分别用氢氧化钠吸收液（1%NaOH-0.5 mmol/L EDTA-50 g 丙三醇）和氢氧化镉吸收液（氢氧化镉—聚乙烯醇磷铵溶液）配制硫化物浓度为 0.4 mg/L 的溶液进行通气试验，以 0.5 L/min 的流速分别通氮气和空气（默认不含硫化氢），通气时间分别是 10 min、20 min、40 min、60 min、90 min，比对试验结果见表 5-6。

表 5-6 吸收液通气时间试验

硫化物 0.4 mg/L \ 通气时间	10 min	20 min	40 min	60 min	90 min
NaOH 吸收液（通氮气）	94.0 %	94.5 %	91.0 %	92.0 %	94.5 %
NaOH 吸收液（通空气）	86.0 %	73.0 %	70.5 %	71.0 %	43.0 %
Cd(OH) <sub>2</sub> 吸收液（通氮气）	92.5 %	94.5 %	92.5 %	96.0 %	101 %
Cd(OH) <sub>2</sub> 吸收液（通空气）	101 %	94.5 %	108 %	96.0 %	100 %

从结果来看，使用氢氧化钠吸收液，即使已经加了 EDTA 和丙三醇抗氧化剂，通空气后的回收率随时间一路降低，通气 90 min 后，吸收液中的硫化物浓度仅有原来的 43 %。而使用氢氧化镉吸收液，则不管是通氮气还是空气，回收率在通气 90 min 后均能保持 100 %。此结论和文献<sup>[43]</sup>中所述“以氢氧化镉悬混液做硫化氢的吸收液可有效滞留硫化氢，即使在约 3 L/min 较高的流量下，亦能获得满意的吸收效果，此为乙酸锌所不及”相符。综上可以得出氢氧化钠吸收液不适用于采集废气中硫化氢，而氢氧化镉吸收液可以很好地避免废气中氧的影响。但考虑到镉盐有一定的毒性，编制组又试验了用锌盐代替镉盐的可能性。根据文献调研，采用了以下三组不同的锌盐吸收液进行了试验，结果见表 5-7、表 5-8。

吸收液 1: 1 g 乙酸锌+4 g 氢氧化钠+15 ml 三乙醇胺+4 g EDTA 二钠，用水定容至 1 L

吸收液 2: 5 g 硫酸锌+6 g 氢氧化钠+70 g 硫酸铵，用水定容至 1 L

吸收液 3: 5 g 硫酸锌+6 g 氢氧化钠+70 g 硫酸铵+50 g 丙三醇，用水定容至 1 L

表 5-7 三种锌盐吸收液的吸收效率

硫化物浓度	0.05 mg/L	0.2 mg/L	0.4 mg/L
锌盐吸收液 1	91.0 %	90.5 %	83.0 %
锌盐吸收液 2	70.0 %	94.0 %	92.1 %
锌盐吸收液 3	72.0 %	95.0 %	88.8 %

表 5-8 三种锌盐吸收液通气时间试验

硫化物 0.4 mg/L \ 通气时间	10 min	20 min	40 min	60 min	90 min
锌盐吸收液 1（通氮气）	13.0 %	13.3 %	15.5 %	14.8 %	13.3 %
锌盐吸收液 1（通空气）	14.5 %	14.8 %	14.3 %	13.0 %	15.5 %

硫化物 0.4 mg/L	通气时间				
	10 min	20 min	40 min	60 min	90 min
锌盐吸收液 2 (通氮气)	87.5 %	81.5 %	80.8 %	82.0 %	85.5 %
锌盐吸收液 2 (通空气)	90.8 %	89.0 %	84.8 %	84.0 %	84.5 %
锌盐吸收液 3 (通氮气)	82.5 %	84.5 %	84.8 %	80.3 %	82.8 %
锌盐吸收液 3 (通空气)	92.8 %	89.8 %	90.0 %	92.8 %	88.5 %

从表 5-7 结果来看，三种锌盐吸收液对不同浓度硫化物的吸收效率基本都能达到 70 % 以上，但从通气试验表 5-8 结果来看，吸收液 1 的通气后吸收效率很低，且使用该吸收液绘制校准曲线发现其线性不好（相关系数 0.991）、灵敏度低（斜率 0.0154），能确定吸收液 1 不适用。吸收液 2 和吸收液 3 均为锌氨络合溶液，吸收效率在 84.0 %~92.8 %，可满足硫化氢的采样要求。

考虑到废气中硫化氢从现场采集后运输到实验室分析会有时间间隔以及样品的保存要求，对吸收效率较好的两种锌盐吸收液和镉盐吸收液进行样品保存试验。用三种吸收液配制硫化物溶液，浓度为 0.06 mg/L 和 0.4 mg/L，棕色瓶室温保存，分别放置 0 h、8 h、1 d、2 d、4 d 进行测试。结果见表 5-9。其中镉盐吸收液 1：4.3 g 硫酸镉+0.3g 氢氧化钠+10g 聚乙烯醇磷酸铵，用水定容至 1 L。锌盐吸收液 2 和锌盐吸收液 3 同上。

表 5-9 三种吸收液室温保存试验

硫化物 0.06 mg/L		0 h	8 h	1 d	2 d	4 d
室温	镉盐吸收液 1	88.3 %	84.2 %	85.0 %	84.2 %	84.2 %
	锌盐吸收液 2	69.2 %	71.7 %	74.2 %	68.3 %	69.2 %
	锌盐吸收液 3	65.8 %	62.5 %	68.3 %	65.0 %	65.0 %
冷藏	镉盐吸收液 1	95.8 %	90.8 %	97.5 %	93.3 %	95.0 %
	锌盐吸收液 2	65.8 %	62.5 %	65.0 %	65.8 %	60.0 %
	锌盐吸收液 3	75.0 %	63.3 %	75.0 %	70.0 %	75.8 %
硫化物 0.4 mg/L		0 h	8 h	1 d	2 d	4 d
室温	镉盐吸收液 1	94.3 %	92.5 %	92.8 %	91.5 %	89.9 %
	锌盐吸收液 2	84.3 %	83.0 %	82.0 %	82.5 %	83.1 %
	锌盐吸收液 3	90.6 %	88.9 %	90.4 %	89.1 %	90.6 %
冷藏	镉盐吸收液 1	94.4 %	92.8 %	93.8 %	93.3 %	92.8 %
	锌盐吸收液 2	85.9 %	84.8 %	85.3 %	85.0 %	84.5 %
	锌盐吸收液 3	89.8 %	88.3 %	89.0 %	88.8 %	89.3 %

从结果来看，冷藏条件下，镉盐吸收液 1 和锌盐吸收液 3 对模拟采集的硫化氢样品保存 4 天，样品浓度基本没有变化，且回收率较好，其中镉盐吸收液 1 要明显好于锌盐吸收液 3。对于低浓度样品，冷藏保存的回收率明显高于室温保存的。为此，编制组对保存结果较好的 2 组吸收液又对硫化氢标准气体进行了检测，检出结果见表 5-11。

表 5-11 两种吸收液的标气试验

硫化氢标气 3.9 mg/m <sup>3</sup>	第 1 次测定 mg/m <sup>3</sup>	第 2 次测定 mg/m <sup>3</sup>	第 3 次测定 mg/m <sup>3</sup>	第 4 次测定 mg/m <sup>3</sup>	平均测定浓度 mg/m <sup>3</sup>

硫化氢标气 3.9 mg/m <sup>3</sup>	第 1 次测定 mg/m <sup>3</sup>	第 2 次测定 mg/m <sup>3</sup>	第 3 次测定 mg/m <sup>3</sup>	第 4 次测定 mg/m <sup>3</sup>	平均测定浓度 mg/m <sup>3</sup>
镉盐吸收液 1	3.74	3.75	4.00	3.91	3.85
锌盐吸收液 3	2.74	2.71	2.76	2.81	2.76

从结果来看，使用锌盐吸收液 3 对浓度为 3.9 mg/m<sup>3</sup> 的硫化氢标气检测结果明显偏低，准确度差，相对误差高达-29%，无法满足废气中硫化氢的采集要求。故最终编制组选择使用镉盐吸收液 1，即氢氧化镉溶液作为废气中硫化氢的吸收液，吸收液配制方法如下：

分别配制溶液 I：10.5 g/L 硫酸镉，溶液 II：0.90 g/L 氢氧化钠和溶液 III：30.0 g/L 聚乙烯醇磷酸铵，溶液 I、II、III 可长期保存。根据需求将溶液 I、II、III 按 1:1:1 比例混合在一起，强烈振摇，混匀。在冰箱中可保存一周。

### 5.5.2 混合显色剂

根据方法原理，含硫离子的溶液与对氨基二甲基苯胺的酸性溶液混合，在加入三价铁离子后反应生成中间体化合物，继而生成亚甲基蓝染料。三价铁离子可以由硫酸铁铵溶液或三氯化铁溶液提供。《水质 硫化物的测定 亚甲基蓝分光光度法》（HJ 1226-2021）和《土壤和沉积物 硫化物的测定 亚甲基蓝分光光度法》（HJ 833-2017）均使用硫酸铁铵溶液，《空气和废气监测分析方法》（第四版增补版）使用三氯化铁溶液，编制组对这两种试剂分别进行了试验。

- ① 吸收液：4.3 g 硫酸镉（3CdSO<sub>4</sub>·8H<sub>2</sub>O）0.30 g 氢氧化钠 10 g 聚乙烯醇磷酸铵，用水稀释至 1 L。
- ② 胺试剂（2 g/L）：2.0 g 对氨基二甲基苯胺溶于 700 ml 水中，缓慢加入 200 ml 浓硫酸，冷却后稀释至 1 L。
- ③ 硫酸铁铵溶液（0.1 g/ml）：25 g 硫酸铁铵[Fe(NH<sub>4</sub>)(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·12H<sub>2</sub>O]溶于 100 ml 水中，缓慢加入 5 ml 浓硫酸，冷却后稀释至 250 ml。
- ④ 三氯化铁溶液（0.6 g/ml）：50 g 三氯化铁（FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O）溶于水中，稀释至 50 ml。
- ⑤ 胺试剂（4 g/L）：4.0 g 对氨基二甲基苯胺溶于 700 ml 水中，缓慢加入 200 ml 浓硫酸，冷却后稀释至 1 L。

分别用以上试剂绘制标准曲线，试验了不同浓度的胺试剂和硫酸铁铵加入量，见表 5-12-1、表 5-12-2；试验了不同浓度的胺试剂和三氯化铁加入量，见表 5-13-1 和表 5-13-2。

表 5-12-1 标准曲线-硫酸铁铵（①10 ml+②1 ml+③0.1 ml）

序号	空白	1	2	3	4	5	6
硫化物含量μg	0.00	0.20	0.60	1.40	3.00	5.00	8.00
吸光度	0.000	0.016	0.050	0.118	0.255	0.408	0.618
校准曲线	$r=0.9991$ 截距 $a=0.0065$ 斜率 $b=0.0780$						

表 5-12-2 标准曲线-硫酸铁铵（①10 ml+②1 ml+③0.4 ml）

序号	空白	1	2	3	4	5	6
----	----	---	---	---	---	---	---

序号	空白	1	2	3	4	5	6
硫化物含量 $\mu\text{g}$	0.00	0.20	0.60	1.40	3.00	5.00	8.00
吸光度	0.0025	0.0183	0.0518	0.1069	0.2020	0.3390	0.5178
校准曲线	$r=0.9995$ 截距 $a=0.0073$ 斜率 $b=0.0643$						

表 5-13-1 标准曲线-三氯化铁 (①10 ml+⑤1 ml+④0.4 ml)

序号	空白	1	2	3	4	5	6
硫化物含量 $\mu\text{g}$	0.00	0.20	0.60	1.40	3.00	5.00	8.00
吸光度	0.0114	0.0247	0.0562	0.1217	0.2526	0.4094	0.6242
校准曲线	$r=0.9996$ 截距 $a=0.0016$ 斜率 $b=0.0774$						

表 5-13-2 标准曲线-三氯化铁 (①10 ml+②1 ml+④0.1 ml)

序号	空白	1	2	3	4	5	6
硫化物含量 $\mu\text{g}$	0.00	0.20	0.60	1.40	3.00	5.00	8.00
吸光度	0.000	0.016	0.048	0.124	0.268	0.432	0.672
校准曲线	$r=0.9996$ 截距 $a=0.0028$ 斜率 $b=0.0846$						
硫化物含量 $\mu\text{g}$	0.00	0.20	0.60	1.40	3.00	5.00	8.00
吸光度	0.000	0.016	0.053	0.125	0.258	0.447	0.697
校准曲线 2	$r=0.9998$ 截距 $a=0.0002$ 斜率 $b=0.0875$ (绘制日期: 2023.2)						

对比标准曲线的斜率可以看出,使用硫酸铁铵溶液的灵敏度不及使用三氯化铁溶液,且硫酸铁铵试剂很容易结晶析出,每次使用前需水浴加热,待结晶溶解方可使用,比较麻烦。故确定使用三氯化铁溶液提供三价铁离子加入显色反应。

### 5.5.3 标准溶液

硫化物标准溶液:  $\rho(\text{S}^{2-})=100 \mu\text{g/ml}$ 。直接购买市售有证标准溶液。也可自行配制,配制和标定方法见附录 A。

《空气和废气监测分析方法》(第四版增补版)中给出的是用硫化钠( $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ )固体配制,并用碘量法标定。由于硫化钠是强还原剂,易被空气氧化生成 S、 $\text{SO}_3^{2-}$ 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 及 $\text{SO}_4^{2-}$ 等。在用碘量法标定硫化钠溶液时, $\text{SO}_3^{2-}$ 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 也能与碘( $\text{I}_2$ )反应,使标定出的硫化氢浓度数值偏高,用于绘制标准曲线时,则斜率偏低。硫化钠试剂中的微量金属杂质(例如 $\text{Fe}^{3+}$ ),对 $\text{S}^{2-}$ 离子的氧化起催化作用,故硫化钠溶液很不稳定,浓度衰减较快。而现在直接购买市售有证标准溶液非常方便,浓度准确且可溯源,故推荐直接购买市售有证标准溶液,但亦保留了自行配制,在附录 A(规范性附录)中给出了使用硫化钠固体配制方法和标定方法。

### 5.6 仪器和设备

依据引用标准《固定污染源排气中颗粒物测定与气态污染物采样方法》(GB/T 16157-1996)<sup>[44]</sup>、《固定污染源监测质量保证与质量控制技术规范(试行)》(HJ/T 373-2007)

[45]和《固定源废气监测技术规范》（HJ/T 397-2007）[46]的采样要求并结合实验室分析，本标准列举了相关的仪器设备。

#### 5.6.1 烟气采样器：流量范围 0~1 L/min。

硫化氢废气采样装置为烟气采样器，其采样流量范围为 0~1 L/min，采样前应对采样器流量进行校准和气密性检查。目前市场上商品化的烟气采样器可满足上述规范的要求。

5.6.2 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。

5.6.3 连接管：聚四氟乙烯软管或硅橡胶管。

5.6.4 大型气泡吸收管：棕色玻璃，10 ml。

5.6.5 具塞比色管：10 ml。

5.6.6 分光光度计：配 10 mm 光程比色皿。

5.6.7 一般实验室常用仪器。

### 5.7 样品

#### 5.7.1 样品的采集

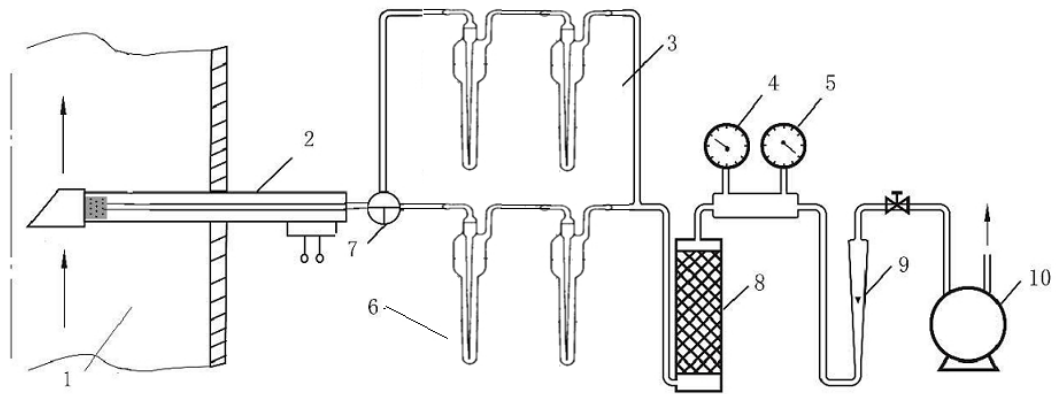
固定污染源废气布点及采样应符合 GB/T 16157、HJ/T 373 和 HJ/T 397 的相关规定。采样装置见图 1。

《固定污染源排气中颗粒物测定与气态污染物采样方法》（GB/T 16157-1996）气态污染物采样和采样时间做如下规定。9.4.1.4 c 采样：接通采样管路，调节采样流量至所需流量，采样期间应保持流量恒定，波动应不大于 ±10%。9.4.1.4 d 采样时间：视待测污染物浓度而定，但每个样品采样时间一般不少于 10 min。《固定源废气监测技术规范》（HJ/T 397-2007）10.2.2 除相关标准另有规定，排气筒中废气的采样以连续 1 h 的采样获取平均值，或在 1 h 内，以等时间间隔采集 3 个~4 个样品。

穿透试验结果表明，1 L/min 的流量不仅会造成硫化氢样品浓度的偏低，而且第 2 支吸收管样品中硫化氢含量超出硫化氢样品总量的 10%，不能满足 HJ/T 373-2007 的要求。对于低浓度硫化氢样品，可以使用 0.2 L/min 流量连续采样 1h。而对于高浓度硫化氢样品连续采样 1h 会造成结果偏低，使用 0.2 L/min ~0.5 L/min 流量短时间采样是较为合适的采样方法。

故确定硫化氢样品的采集方式为：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 1h，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。





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3 固定污染源废气中硫化氢采样示意图

#### 5.7.1.1 吸收管选择

本方法应采用大型气泡吸收管（见图4）采样，避免使用多孔玻板吸收管，以防止金属硫化物氧化和堵塞玻板。用镉盐为吸收剂，生成的硫化镉具光敏性，故首选有避光作用的棕色吸收管。

大型气泡吸收管各部位是有尺寸规定的，按其直下部管径 14 mm 计算，加入 10 ml 吸收液，液柱大致高 6.5 cm，其中吸收管是插入吸收瓶底部，能够保证硫化氢气体的充分吸收。

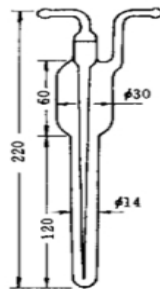


图4 大型气泡吸收管

#### 5.7.1.2 采样温度对吸收效率的影响

固定污染源废气中硫化氢的采样依据《固定污染源排气中颗粒物测定与气态污染物采样方法》（GB/T 16157-1996）中 9.3.1.4 规定，为了防止采集的气体中的水分在采样管内冷凝，避免待测污染物溶于水产生误差，故需将采样管加热。并给出了 16 种气态污染物所需加热的最低温度，其中硫化氢为  $>120^{\circ}\text{C}$ 。编制组对排气温度大于  $120^{\circ}\text{C}$  的实际污染源废气进行采样，由于采样过程中无法测定吸收液温度，采样完毕后对吸收液温度进行测定。以 0.5 L/min 流流量采样 20min 和 0.2 L/min 流量采样 60min，吸收液温度均为  $10^{\circ}\text{C}$ ，与环境温度

大致相同，排气温度最终并没有升高吸收液的温度。但考虑到高温气体在采样过程中可能会引起吸收液温度短时升高，编制组进行了温度对吸收效率的影响试验。

用浓度为 5.0 mg/m<sup>3</sup> 硫化氢标准气体模拟实际样品，串联 2 支吸收管，以 0.5 L/min 和 1.0 L/min 流速分别采集样品，将吸收管放入水浴中，调节水浴温度分别为 8℃、25℃和 55℃，以此观察温度对吸收效率的影响。结果发现 3 种温度下，两种流速采集标气测定结果的相对误差均小于 5%。高温气体直接进入吸收液，气体中的硫化氢与吸收液中的氢氧化镉反应生成硫化镉沉淀，温度对反应影响不大，故无需采取冷却措施。结果见表 5-14。

表 5-14 温度影响试验（硫化氢浓度 5.0 mg/m<sup>3</sup>）

(0.5 L/min 流量) 吸收液温度	8 °C	25 °C	55 °C
第 1 次测定硫化氢浓度 mg/m <sup>3</sup>	5.02	4.57	4.87
第 2 次测定硫化氢浓度 mg/m <sup>3</sup>	4.89	5.19	4.61
硫化氢平均浓度 mg/m <sup>3</sup>	4.96	4.88	4.74
(1.0 L/min 流量) 吸收液温度	8 °C	25 °C	55 °C
第 1 次测定硫化氢浓度 mg/m <sup>3</sup>	4.78	4.97	5.05
第 2 次测定硫化氢浓度 mg/m <sup>3</sup>	4.96	4.86	4.82
硫化氢平均浓度 mg/m <sup>3</sup>	4.87	4.92	4.94

### 5.7.1.3 穿透试验

为确定是否需要 2 支吸收管串联采样，编制组用浓度为 5.0 mg/m<sup>3</sup> 硫化氢标准气体模拟实际样品进行穿透试验。串联 2 支吸收管，分别以 0.5 L/min 流量采气 20 min、40 min 和 60 min，以及 1.0 L/min 流量采气 10 min、30 min 和 60 min。分别测试第一支吸收管和第二支吸收管中硫化氢浓度。根据技术审查会专家意见后续又补充了以 0.2 L/min 流量采气 20 min、40 min 和 60 min 的试验，以及用浓度为 0.4 mg/m<sup>3</sup> 硫化氢标准气体进行穿透试验。结果见表 5-15-1、表 5-15-2。。

表 5-15-1 穿透试验（硫化氢浓度 5.0 mg/m<sup>3</sup>）

采样流量 1.0 L/min	采气 10 min	采气 30 min	采气 60 min
第一支管硫化氢浓度 mg/m <sup>3</sup>	4.17	2.55	1.40
第二支管硫化氢浓度 mg/m <sup>3</sup>	0.715	0.620	0.732
第一支管+第二支管 mg/m <sup>3</sup>	4.88	3.17	2.13
采样流量 0.5 L/min	采气 20 min	采气 40 min	采气 60 min
第一支管硫化氢浓度 mg/m <sup>3</sup>	4.85	3.02	2.62
第二支管硫化氢浓度 mg/m <sup>3</sup>	0.030	0.019	0.035
第一支管+第二支管 mg/m <sup>3</sup>	4.88	3.04	2.66
采样流量 0.2 L/min	采气 20 min	采气 40 min	采气 60 min
第一支管硫化氢浓度 mg/m <sup>3</sup>	5.33	3.92	3.57
第二支管硫化氢浓度 mg/m <sup>3</sup>	0.019	0.002	0.001
第一支管+第二支管 mg/m <sup>3</sup>	5.35	3.92	3.57

表 5-15-2 穿透试验 2 (硫化氢浓度 0.4 mg/m<sup>3</sup>)

采样流量 0.5 L/min	采气 20 min	采气 40 min	采气 60 min
第一支管硫化氢浓度 mg/m <sup>3</sup>	0.395	0.360	0.341
第二支管硫化氢浓度 mg/m <sup>3</sup>	0.005	0.003	0.001
第一支管+第二支管 mg/m <sup>3</sup>	0.400	0.363	0.342
采样流量 0.2 L/min	采气 20 min	采气 40 min	采气 60 min
第一支管硫化氢浓度 mg/m <sup>3</sup>	0.372	0.380	0.396
第二支管硫化氢浓度 mg/m <sup>3</sup>	0.064	0.025	0.008
第一支管+第二支管 mg/m <sup>3</sup>	0.436	0.405	0.404

表 5-15-3 穿透试验 3 (实际样品硫化氢浓度 0.6 mg/m<sup>3</sup>)

采样方式	第 1 次	第 2 次	第 3 次
以 0.2 L/min 流量连续采样 1h	0.602	0.611	0.608
在 1 h 内以 0.5 L/min 流量等时间间隔采集 3 个样品	0.582	0.599	0.605

从结果来看, 以 0.2 L/min 和 0.5 L/min 采样 20 min 和 60 min, 第二支吸收管样品中硫化氢含量只有硫化氢样品总量的 2%, 满足《固定污染源监测质量保证与质量控制技术规范》(HJ/T 373-2007) 中规定的“末级吸收的检测结果小于吸收总量 10%”的要求, 但为了保险起见, 采样过程仍应串联 2 支吸收管, 提高吸收效率, 确保检测结果准确。而以 1.0 L/min 流量采样 10 min, 第 2 支吸收管样品中硫化氢含量达到硫化氢样品总量的 15%, 不能满足 HJ/T 373-2007 的要求。同时, 不管是以 0.5 L/min 还是以 1.0 L/min 流量采样 30 min 后, 标气的测定结果均明显降低, 硫化氢浓度大致为原浓度的 60%左右, 采样 60 min 则只有原浓度的 40%~50%。采用低流量 0.2 L/min 情况略好些, 但随采样时间延长, 标气测定值也只有原浓度的 75%和 70%。但对于低浓度样品, 采用低流量连续采样 60 min, 则结果准确度高。综上, 固定污染源废气中硫化氢的最佳采样方式是以 0.2 L/min 流量连续采样 1h, 或在 1 h 内以 0.5 L/min 流量等时间间隔采集 3 个样品取平均值。用这两种采样方法对实际样品进行采集分析, 结果可比性好, 见表 5-15-3。根据穿透试验, 最终确定以下采样方式: 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 1h, 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。

### 5.7.2 样品保存

吸收液中的聚乙烯醇磷酸铵能保护硫化镉胶体, 使其隔绝空气和阳光, 以减少硫化物的氧化和光分解作用。但考虑到废气中硫化氢从现场采集后运输到实验室分析会有时间间隔以及样品的保存要求, 应进行样品保存条件试验。用氢氧化镉-聚乙烯醇磷酸铵吸收液配制硫化物浓度为 0.06 mg/L 和 0.4 mg/L 两种溶液, 以 1 L/min 流量通空气 10 min 后保存于棕色瓶作为模拟样品, 分别对室温和冷藏 ( $\leq 4^{\circ}\text{C}$ ) 2 种保存条件进行了试验。后续又对 2 个硫化氢实际样品进行了保存时间试验, 结果见表 5-16-1 和表 5-16-2。

表 5-16-1 模拟样品保存试验

硫化物 0.06 mg/L		0 h	8 h	1 d	2 d	4 d
室温	吸收液	88.3 %	84.2 %	85.0 %	84.2 %	84.2 %
冷藏	吸收液	95.8 %	90.8 %	97.5 %	93.3 %	95.0 %
硫化物 0.4 mg/L		0 h	8 h	1 d	2 d	4 d
室温	吸收液	94.3 %	92.5 %	92.8 %	91.5 %	89.9 %
冷藏	吸收液	94.4 %	92.8 %	93.8 %	93.3 %	92.8 %

表 5-16-2 实际样品保存试验

硫化氢 2.11 mg/m <sup>3</sup>		0 h	1 d	2 d	3 d	衰减到%
冷藏	吸收液	2.11	2.08	2.09	2.08	98.6
硫化氢 9.32 mg/m <sup>3</sup>		0 h	1 d	2 d	3 d	衰减到%
冷藏	吸收液	9.32	8.79	8.82	8.76	94.0

表 5-16-3 实际样品保存试验 2

硫化氢 0.050 mg/m <sup>3</sup>		0 h	8 h	1 d	2 d	衰减到%
室温	现场	/	0.063	0.046	0.034	54.0
	实验室	0.051	0.046	0.044	0.032	62.7
冷藏	现场	/	0.060	0.055	0.037	61.7
	实验室	0.050	0.045	0.043	0.044	88.0
硫化氢 0.667 mg/m <sup>3</sup>		0 h	8 h	1 d	2 d	衰减到%
室温	现场	/	0.672	0.645	0.648	96.4
	实验室	0.678	0.655	0.675	0.663	97.8
冷藏	现场	/	0.650	0.633	0.633	97.4
	实验室	0.656	0.639	0.610	0.635	96.8

从模拟样品保存试验结果来看，冷藏条件下，吸收液对模拟采集的硫化氢样品保存 4 d，样品浓度基本没有变化，回收率较好。对于低浓度样品，冷藏保存的回收率明显高于室温保存的。本标准主要的参考方法《空气和废气监测分析方法》（第四版增补版）中规定的样品保存时间只有 8 h。编制组经过多次试验，硫化氢模拟样品保存 4 d 浓度衰减不超过 10%。

从实际样品的保存试验结果来看，对高浓度硫化氢实际样品来说，保存 2 d 浓度衰减仍不超过 10%，但对于低浓度硫化氢实际样品，同样保存 2 d，现场添加显色剂的样品浓度衰减会比实验室添加显色剂的样品更高。同时，冷藏保存可降低样品浓度的衰减。样品保存 1 d，不管是室温还是冷藏保存，样品浓度衰减至 86%，但延至 2 d 时，室温保存衰减至 62%，而采取冷藏保存，则明显降低了衰减，仅衰减到 88%。考虑到硫化氢实际样品的多样性和复杂性，最终把样品保留时间缩短在 1 d，但如果样品采集后在避光环境中冷藏（≤4℃）运输及保存，最长保存时间可达 2 d。这样既能确保样品保存效果，又留出了实验室分析的时间间隔，增加了可操作性。

## 5.8 分析步骤

### 5.8.1 标准曲线的建立

综合考虑固定污染源废气中硫化氢的浓度，调整了标准曲线的范围，依据 HJ 168-2020 的要求确定的 4 倍检出限作为标准曲线除零浓度外的第一点浓度，即测定下限。由于亚甲基蓝分光光度法测定范围宽，在测定范围内有很好的线性响应，此次选取分光光度法最佳测量范围吸光度 0.7 以下，作为测定上限。

分别移取 0 ml、0.10 ml、0.30 ml、1.00 ml、2.00 ml、4.00 ml 硫化物标准使用液于 6 支具塞比色管中，用吸收液定容，混匀。该标准系列中硫化物质量（以 S 计）分别为 0  $\mu\text{g}$ 、0.20  $\mu\text{g}$ 、0.60  $\mu\text{g}$ 、1.40  $\mu\text{g}$ 、3.00  $\mu\text{g}$ 、5.00  $\mu\text{g}$ 、8.00  $\mu\text{g}$ 。向各管加入混合显色剂 1.0 ml，立即加盖，倒转缓慢混匀，放置 15 min。加 1 滴磷酸氢二胺溶液后混匀。在波长 665 nm 处，用 10 mm 比色皿，以水为参比，测定吸光度。以扣除零浓度点的吸光度为纵坐标，硫化物含量（ $\mu\text{g}$ ）为横坐标建立标准曲线，见表 5-17。

表 5-17 标准曲线测定

序号	1	2	3	4	5	6
硫化物加入量 (ml)	0	0.10	0.30	1.00	2.00	4.00
硫化物含量 ( $\mu\text{g}$ )	0	0.20	0.60	2.00	4.00	8.00
吸光度	0	0.017	0.048	0.124	0.268	0.672
标准曲线	相关系数: 0.9999, 截距: 0.001, 斜率: 0.0777					

### 5.8.2 显色剂添加时间

本标准主要的参考方法《空气和废气监测分析方法》（第四版增补版）要求现场添加显色剂，此一直为实验室困扰。为此编制组对显色剂添加时间进行试验。用吸收液配制硫化物浓度为 0.06 mg/L 和 0.4 mg/L 两组溶液，立即加显色剂后分别放置 0 h、8 h、1 d、2 d 进行比色测试，和分别放置 0 h、8 h、1 d、2 d 后再加显色剂后比色测定进行比较。见表 5-18。

表 5-18 显色剂添加时间试验

硫化物 0.06 mg/L	0 h	8 h	1 d	2 d
加显色剂后放置	0.060	0.062	0.061	0.063
放置后加显色剂	0.060	0.063	0.066	0.056
硫化物 0.4 mg/L	0 h	8 h	1 d	2 d
加显色剂后放置	0.420	0.421	0.424	0.417
放置后加显色剂	0.420	0.433	0.436	0.415

从以上结果来看，两种添加显色剂的方式对检出结果均没有影响。为避免现场添加试剂容易引起沾污，编制组首选样品采集后现场密封吸收瓶回实验室进行分析。用此方式对实际样品在现场添加显色剂和回实验室添加显色剂进行了比对测试，结果两种方式差别不大。见表 5-19。但从实际样品保存试验结果看，同样保存 2 d，现场添加显色剂的样品浓度衰减会

比实验室添加显色剂的样品更高,见表 5-16-3。故编制组确定采用实验室添加显色剂的方法,减少现场添加试剂的不可控因素,以便更好地控制显色条件,确保检测结果的准确性。

表 5-19 显色剂添加比对

样品编号	现场加显色剂硫化氢 mg/m <sup>3</sup>	回实验室加显色剂硫化氢 mg/m <sup>3</sup>	相对偏差 %
Y001	0.366	0.389	3.0
Y002	0.792	0.798	0.4

### 5.8.3 显色时间

取校准曲线中间浓度硫化物含量 3.00 μg,在加入显色剂后 1 h 内不同时间测定吸光度发现,显色 5 min 至 60 min 吸光度基本不变,最后确定显色时间为 15 min。见图 5。

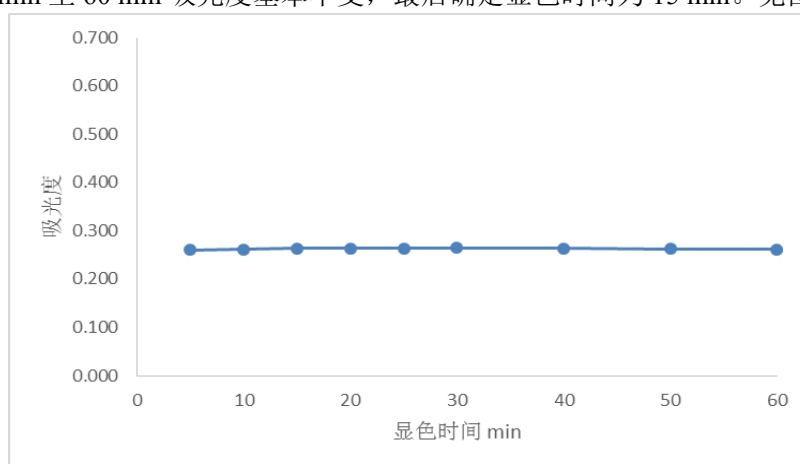


图 5 显色时间曲线

## 5.9 结果计算

### 5.9.1 结果计算

固定污染源废气中硫化氢的质量浓度按式(1)进行计算。

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

式中:  $\rho(\text{H}_2\text{S})$ ——样品中硫化物的质量浓度, mg/m<sup>3</sup>;

$m_1$ ——从第 1 支吸收管所取试料中硫化物的含量, μg;

$m_2$ ——从第 2 支吸收管所取试料中硫化物的含量, μg;

$V_1$ ——从第 1 支吸收管中所取试料的体积, ml;

$V_2$ ——从第 2 支吸收管中所取试料的体积, 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<sub>2</sub>S 的摩尔质量, g/mol;

32.06——S 的摩尔质量, g/mol。

## 5.9.2 结果表示

测定结果小数点后位数与方法检出限保持一致，最多保留3位有效数字。

## 5.10 实验室内方法特性指标

### 5.10.1 检出限

按照《环境监测分析方法标准制定技术导则》（HJ 168-2020）附录A的规定，因为空白试验中未能检出硫化氢，所以使用浓度为预期方法检出限3~5倍的样品，按照给定分析方法的全过程进行处理和测定，共进行7次平行测定。样品溶液中待检物质的方法检出限MDL计算公式如下：

$$MDL=t \times S$$

其中： $t$ 表示研究值的99%可信度和采用 $n-1$ 自由度的估计的标准偏差，7次重复测量的 $t=3.143$ ； $S$ 表示重复测定7次的标准偏差。

对于固定污染源废气中硫化氢检出限的测定，采用在吸收液中加硫化物标准使用液的方法制备检出限样品。配制硫化物含量为0.20  $\mu\text{g}$ 的样品，按照标准方法的分析步骤平行测定7次，计算仪器检出限。配制硫化物含量为0.20  $\mu\text{g}$ 的样品，模拟采样过程，0.5 L/min流量采集不含硫化氢的清洁空气，采集20 min，采样体积为10 L。按照标准方法的分析步骤平行测定7次，计算方法检出限。以采样体积10 L计算出硫化氢浓度为0.021  $\text{mg}/\text{m}^3$ ，仪器检出限为0.001  $\text{mg}/\text{m}^3$ ，方法检出限为0.007  $\text{mg}/\text{m}^3$ 。见表5-20。

表 5-20 方法检出限

平行号	试样	备注	
测定结果 ( $\text{mg}/\text{m}^3$ )	1	0.027	
	2	0.031	
	3	0.025	
	4	0.028	
	5	0.029	
	6	0.028	
	7	0.031	
平均值 $\bar{x}_i$ ( $\text{mg}/\text{m}^3$ )	0.028		
标准偏差 $S_i$ ( $\text{mg}/\text{m}^3$ )	0.0021		
$t$ 值	3.143		
计算的方法检出限 ( $\text{mg}/\text{m}^3$ )	0.007		
仪器检出限 ( $\text{mg}/\text{m}^3$ )	0.001		
方法检出限 ( $\text{mg}/\text{m}^3$ )	0.007		
测定下限 ( $\text{mg}/\text{m}^3$ )	0.028		

对于固定污染源废气，当采样体积 10 L，采用亚甲基蓝分光光度法测定硫化氢，其检出限为 0.007  $\text{mg}/\text{m}^3$ ，测定下限为 0.028  $\text{mg}/\text{m}^3$ ，远远低于 1  $\text{mg}/\text{m}^3$  的排放限值要求，可以满足固定污染源废气中硫化氢的检测要求。

### 5.10.2 精密度

分别对3个不同浓度的硫化氢标准气体进行精密度测试。使用上海伟创标准气体分析技术有限公司生产3个硫化氢标准物质，标准物质认定证书浓度分别为0.4 mg/m<sup>3</sup>、3.8 mg/m<sup>3</sup>、7 mg/m<sup>3</sup>（定值条件：101.325kPa，15℃），根据定值条件换算成标准状态下硫化氢浓度分别为0.422 mg/m<sup>3</sup>、4.01 mg/m<sup>3</sup>、7.38 mg/m<sup>3</sup>。按照固定污染源废气采集方法串联2支分别装有10 ml吸收液的吸收管，用烟气采样器采集钢瓶中硫化氢气体，每种浓度标气样品重复测定6次，测定结果见表5-21。由表中结果可知，测定值的相对标准偏差在1.4%~3.8%之间，本方法精密度良好。

表 5-21 方法精密度

平行号		试 样		
		浓度 1	浓度 2	浓度 3
测定结果 (mg/m <sup>3</sup> )	1	0.448	3.83	7.27
	2	0.475	3.56	7.48
	3	0.432	3.78	7.31
	4	0.455	3.86	7.19
	5	0.464	3.68	7.34
	6	0.479	3.82	7.39
平均值 $\bar{x}_i$ (mg/m <sup>3</sup> )		0.459	3.78	7.33
标准偏差 $S_i$ (mg/m <sup>3</sup> )		0.018	0.11	0.10
相对标准偏差 $RSD_i$		3.8	3.0	1.4

### 5.10.3 正确度

对3个不同浓度的硫化氢有证标准物质进行准确度试验。标气浓度和采样方法同上，用吸收液采集钢瓶中硫化氢气体，每种浓度样品重复测定6次，测定结果见表5-22。由表中结果可知，测定结果的相对误差绝对值在9%以下，本方法准确度良好。

表 5-22 方法正确度-硫化物标准样品测定

平行号		有证标准物质/标准样品		
		浓度 1	浓度 2	浓度 3
测定结果 (mg/m <sup>3</sup> )	1	0.448	3.83	7.27
	2	0.475	3.56	7.48
	3	0.432	3.78	7.31
	4	0.455	3.86	7.19
	5	0.464	3.68	7.34
	6	0.479	3.82	7.39
平均值 $\bar{x}_i$ (mg/m <sup>3</sup> )		0.459	3.78	7.33
有证标准物质/标准样品含量 (mg/m <sup>3</sup> )		0.422	4.01	7.38
相对误差 $RE_i$ (%)		8.8	-5.7	0.7



## 5.11 质量保证和质量控制

本标准依据《固定污染源监测质量保证与质量控制技术规范》（HJ/T 373-2007）、《固定源废气监测技术规范》（HJ/T 397-2007）等技术规范要求和实验室间验证结果，给出以下质控措施和规定。

### 5.11.1 空白

根据HJ/T 373要求，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。

### 5.11.2 标准曲线

标准曲线的线性相关系数应 $\geq 0.999$ 。方法验证时，6家实验室建立的标准曲线线性相关系数均大于0.999。因为标准曲线使用吸收液作为基质进行测定，所以每次新配制吸收液时应重新建立标准曲线。

### 5.11.3 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的10%，否则应重新设定采样参数进行采样。根据穿透试验，第2支吸收管中硫化氢含量只有硫化氢样品总量的2%，为保险起见，采样过程仍应串联两支吸收管，提高吸收效率，确保检测结果准确。

## 6 方法比对

### 6.1 方法比对方案

#### 6.1.1 比对方法

国内现行的硫化氢检测方法为《空气质量 硫化氢、甲硫醇、甲硫醚和二甲二硫的测定 气相色谱法》（GB/T 14678-1993）。该方法聚酯塑料袋采集污染源样品，采用直接进样或浓缩管浓缩后进样的方法注入气相色谱仪分析，样品成分经色谱柱分离，由火焰光度检测器（FPD）对各种硫化物进行定量分析。编制组首选气相色谱法（GB/T 14678-1993）和亚甲基蓝分光光度法对硫化氢测定进行比对试验。在比对过程中又增加了《气相色谱和化学发光检测法测定气体燃料和天然气中含硫化合物》（ASTM D5504-2020）和同样采用吸收液采样的碘量法《空气和废气监测分析方法》（第四版增补版）方法进行比对。

#### 6.1.2 比对样品

首先是2个不同浓度的硫化氢标准气体，然后是方法验证中的1个实际样品（硫磺尾气）进行方法比对试验。与碘量法比对时采用对3种不同类型的实际样品以基体加标方式获得的7组样品进行。由于碘量法的检出限为 $3 \text{ mg/m}^3$ ，所以比对样品硫化氢浓度均大于 $3 \text{ mg/m}^3$ 。

## 6.2 方法比对过程及结论

### 6.2.1 比对试验数据汇总

先后进行了硫化氢标气和实际样品的比对试验，数据汇总见表 6-1 和表 6-2 和表 6-3。其中新方法与碘量法比对数据采用配对样品  $t$  检验判定两种方法的测定结果是否具有显著性差异，具体方法如下：

a) 对 3 种实际样品各采集 7 组样品，采用在样品吸收液中标的方式获得 7 组比对样品，分别用亚甲基蓝分光光度法和碘量法进行测定，获得 7 组配对测定数据 A 和 B。

b) 获得配对差值的算术平均值  $\bar{d}$ ，及配对差值的标准差  $S_d$ 。

c) 计算检验统计量：

$$t = \frac{\bar{d}}{S_d/\sqrt{n}} \sim t_{(n-1,0.95)}$$

d) 若双侧检验  $P < \alpha$  (显著性水平) = 0.05，则两种方法的测定结果有显著差异，反之，则两种方法的测定结果没有显著差异。

比对结果见表 6-1、表 6-2 和表 6-3。

表 6-1 标气比对结果

硫化氢标气	1.0 (mg/m <sup>3</sup> )	5.0 (mg/m <sup>3</sup> )
亚甲基蓝分光光度法	1.04	5.27
GB/T 14678-1993	0.913	4.82

表 6-2 实际样品比对结果

	分析方法	实际样品测定结果 (mg/m <sup>3</sup> )						说明
第一次	亚甲基蓝分光光度法	0.647						吸收液采样
	GB/T 14678-1993	0.131						气袋采样
第二次	亚甲基蓝分光光度法	0.949	1.63	1.51			吸收液采样	
	GB/T 14678-1993	0.0250	0.0237	0.0286			苏玛罐采样	
第三次	亚甲基蓝分光光度法	0.726	0.814	0.792			先采集在 60 L 气袋后从气袋中分别采吸收液和苏玛罐	
	GB/T 14678-1993	0.056	0.070	0.054				
第四次	亚甲基蓝分光光度法	0.334	0.075	0.012			吸收液采样	
	ASTM D5504-20	1.32	0.33	0.36			苏玛罐采样	
第五次	亚甲基蓝分光光度法	0.404	0.599	0.526			先采集在 60 L 气袋后从气袋中分别采吸收液和苏玛罐	
	ASTM D5504-20	0.65	1.06	0.80				
第六次	亚甲基蓝分光光度法	1.37	1.70	2.11	6.5	7.5	9.32	气袋采样 (焦炉煤气)
	ASTM D5504-20	1.8	2.6	3.6	10.9	10.9	16.7	

表 6-3 新方法 with 碘量法比对数据结果

废气类型	样本数量 $n$	新方法测定值 $A$ (mg/m <sup>3</sup> )	比对方法测定值 $B$ (mg/m <sup>3</sup> )	配对差值 $d$ (mg/m <sup>3</sup> )	检验统计量 ( $t$ )	$t_{(n-1,0.095)}$ ( $n=7$ )
------	----------	---------------------------------	----------------------------------	-------------------------------	---------------	-----------------------------

废气类型	样本数量 $n$	新方法测定值 $A$ ( $\text{mg}/\text{m}^3$ )	比对方法测定值 $B$ ( $\text{mg}/\text{m}^3$ )	配对差值 $d$ ( $\text{mg}/\text{m}^3$ )	检验统计量 ( $t$ )	$t_{(n-1,0.095)}$ ( $n=7$ )
焦炉废气	1	2.92	3.20	-0.28	2.425	2.447
	2	4.93	5.57	-0.64		
	3	6.10	6.40	-0.30		
	4	7.29	7.17	0.12		
	5	8.27	8.29	-0.02		
	6	9.10	9.24	-0.14		
	7	10.1	10.4	-0.3		
硫磺废气	1	3.01	3.08	-0.07	0.863	2.447
	2	4.92	5.39	-0.47		
	3	6.20	6.10	0.10		
	4	7.54	7.23	0.31		
	5	8.22	8.53	-0.31		
	6	9.51	9.66	-0.15		
	7	10.4	10.4	0		
污水站氧化废气	1	3.18	3.20	-0.02	1.664	2.447
	2	5.21	5.03	0.18		
	3	6.28	5.92	0.36		
	4	7.46	7.58	-0.12		
	5	8.47	8.17	0.30		
	6	9.23	9.30	-0.07		
	7	10.4	10.2	0.2		

### 6.2.2 方法比对结论

从硫化氢标气比对和 6 次的实际样品比对结果来看,气相色谱法和亚甲基蓝分光光度法两者之间结果的可比性并不理想。气相色谱法 (GC-FPD) 测定废气中硫化氢的结果明显比亚甲基蓝分光光度法低很多,而气相色谱法 (GC-SCD) 测定废气中硫化氢的结果比亚甲基蓝分光光度法高。对同样采用吸收液进行采样的亚甲基蓝分光光度法和碘量法,3 种废气配对结果的  $t$  值在 0.863~2.425 之间,均小于  $t_{(6,0.095)}=2.447$ ,表明这两种方法不存在显著性差异。

### 6.2.3 原因分析

气相色谱法 (GC-FPD) 测定废气中硫化氢的结果明显比分光光度法低,其原因是硫化氢极易容易在仪器管路中吸附,同时受固定污染源废气中水分的影响,容易造成结果偏低。硫化学发光检测器 (SCD) 是目前公认的检测硫元素最灵敏、选择性最宽的检测器,且不受大多数样品基质的干扰,广泛应用于各种样品中的硫化物分析,包括石油天然气、石油化工品中的硫化物以及气体中的硫化物等。其工作原理是从色谱柱洗脱出的含硫化合物跟载气一起流入燃烧室,在高温下 ( $>1800\text{ }^\circ\text{C}$ ) 燃烧成  $\text{SO}$ ,然后和臭氧  $\text{O}_3$  发生反应形成激发态  $\text{SO}_2$ ,激发态  $\text{SO}_2$  衰变至基态,发出特征的蓝色光谱 ( $280\text{ nm}\sim 420\text{ nm}$ ),光波  $h\nu$  通过滤光片后被光电倍增管接收进行检测,从而实现检测。废气中的烃类物质可同时在燃烧室内燃烧,可能会导致数据偏高。此外气相色谱法使用气袋采集的是瞬时样,分光光度法使用吸收

液采集的是连续样，排放不均匀也可能导致比对结果不理想。

## 7 方法验证

### 7.1 方法验证方案

#### 7.1.1 验证实验室和验证人员

本标准依据《环境监测分析方法标准制定技术导则》（HJ 168-2020）的要求，通过筛选确定6家方法验证单位，参与方法验证的实验室分别是编号1上海市浦东新区环境监测站、编号2上海市普陀区环境监测站、编号3上海市宝山区环境监测站、编号4上海市金山区环境监测站、编号5上海纺织节能环保中心、编号6上海金艺检测技术有限公司。选取理由主要是基于硫化氢实际样品保存时间短，气体吸收管样品邮寄无法保证时效等原因。经过方法研究，固定污染源废气中硫化氢采用气泡吸收管采样，吸收液需要在避光冷藏条件下运输及保存，并在24小时内完成分析。如果选择非上海的实验室，则涉及到验证样品的邮寄问题，运输条件和时效无法保证，有可能导致方法验证失败。此次方法验证选择的上海6家实验室具有较好的代表性。其中有4家为环境监测系统内实验室（编号1~编号4），2家为社会机构（编号5~编号6），有位于市区的实验室（编号1、编号4、编号5），也有位于郊区的实验室（编号2、编号3、编号6），兼顾了验证单位的检测能力以及区域代表，能够达到方法验证的要求。

具体验证实验室和验证人员的基本情况见表7-1。

表7-1 参与方法验证的实验室和人员基本情况

实验室号	验证实验室	姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	从事相关分析年限
1	上海市浦东新区环境监测站	沈丽萍	女	41	工程师	环境监测	20年
		殷丽	女	34	工程师	环境工程	10年
2	上海市普陀区环境监测站	侯顺婷	女	31	工程师	环境工程	9年
		李思维	男	31	工程师	生物科学	9年
3	上海市宝山区环境监测站	沈明洁	女	44	高工	自然地理学	18年
		杜昕	男	33	助理工程师	环境工程	11年
4	上海市金山区环境监测站	陶林花	女	33	工程师	环境工程	10年
		戴朱珍	女	34	工程师	环境工程	10年
5	上海纺织节能环保中心	顾婷婷	女	34	助理工程师	环境监测与管理	13年
		徐丹丹	女	27	分析员	环境科学	3年
6	上海金艺检测技术有限公司	李静	女	36	工程师	环境科学	14年
		金婷	女	36	工程师	轻化工程	13年

#### 7.1.2 方法验证方案

结合固定污染源废气中硫化氢采样及其分析特点，并结合标准制定的要求进行6家实验室的方法验证。方法验证工作主要通过统一分发硫化氢标准样品和采集的硫化氢实际样品等，

通过对标准样品、实际样品和实际样品加标的形式，分别对本方法的标准曲线、方法检出限、测定下限、方法精密度及正确度进行验证。

#### 7.1.2.1 标准曲线和仪器检出限

分别移取 0 ml、0.10 ml、0.30 ml、0.70 ml、1.50 ml、2.50 ml、4.00 ml 硫化物标准使用液于 6 支具塞比色管中，用吸收液定容，混匀。该标准系列中硫化物质量（以 S 计）分别为 0  $\mu\text{g}$ 、0.20  $\mu\text{g}$ 、0.60  $\mu\text{g}$ 、1.40  $\mu\text{g}$ 、3.00  $\mu\text{g}$ 、5.00  $\mu\text{g}$ 、8.00  $\mu\text{g}$ 。向各管加入混合显色剂 1.00 ml，立即加盖，倒转缓慢混匀，放置 15 min。加 1 滴磷酸氢二胺溶液后混匀。在波长 665 nm 处，用 10 mm 比色皿，以水为参比，测定吸光度。以吸光度对硫化物含量（ $\mu\text{g}$ ）建立标准曲线。

6 家实验室自行用吸收液配制硫化物含量为 0.20  $\mu\text{g}$  的试样，按照样品的分析步骤平行测定 7 次，按照 HJ 168-2020 附录 A 中相关方法计算仪器检出限。

#### 7.1.2.2 方法检出限和测定下限

编制组选择硫化物含量为 0.20  $\mu\text{g}$  的吸收液经过模拟采样（0.5 L/min 流量采集不含硫化氢的清洁空气，采集 20 min，采样体积为 10 L。）作为方法检出限样品。由编制组统一制备后分发给 6 家验证实验室。6 家实验室按照样品的分析步骤平行测定 7 次，按照 HJ 168-2020 附录 A 中相关方法计算方法检出限和测定下限。

#### 7.1.2.3 方法精密度

编制组选择 1 个浓度在测定下限附近的硫化氢实际样品（中国石化上海石油化工股份有限公司环水部聚酯站废气排口）和 2 个中、高浓度的硫化氢标准气体样品（上海伟创标准气体分析技术有限公司生产，标准物质认定证书浓度分别为 1  $\text{mg}/\text{m}^3$ 、5  $\text{mg}/\text{m}^3$ （定值条件：101.325 kPa，15 $^{\circ}\text{C}$ ），根据定值条件换算成标准状态下硫化氢浓度分别为 1.05  $\text{mg}/\text{m}^3$ 、5.27  $\text{mg}/\text{m}^3$ ），做为低、中、高三个浓度水平样品，按照固定污染源废气采集方法串联 2 支分别装有 10 ml 吸收液的吸收管，用烟气采样器采集固定污染源和钢瓶中硫化氢气体。由编制组统一采集完毕后作为精密度样品分发给 6 家验证实验室。6 家实验室按照样品的分析步骤进行测定，每个样品平行测定 6 次，按照 HJ 168-2020 附录 A 中相关方法对测定值、实验室内相对标准偏差、实验室间相对标准偏差、重复性限、再现性限等进行计算。

#### 7.1.2.4 方法正确度

编制组选择 2 个不同浓度的硫化氢标准气体样品（上海伟创标准气体分析技术有限公司生产，标准物质认定证书浓度分别为 1  $\text{mg}/\text{m}^3$ 、5  $\text{mg}/\text{m}^3$ （定值条件 101.325 kPa，15 $^{\circ}\text{C}$ ），根据定值条件换算成标准状态下硫化氢浓度分别为 1.05  $\text{mg}/\text{m}^3$ 、5.27  $\text{mg}/\text{m}^3$ ），按照固定污染源废气采集方法串联 2 支分别装有 10 ml 吸收液的吸收管，用烟气采样器采集钢瓶中硫化氢气体。由编制组统一采集完毕后作为正确度样品分发给 6 家验证实验室。6 家实验室按照样品的分析步骤进行测定，每个样品平行测定 6 次，按照 HJ 168-2020 附录 A 中相关方法对测定值、实验室内相对误差、实验室间相对误差、相对误差最终值等进行计算。

编制组选择 2 个固定污染源废气（中国石化上海石油化工股份有限公司环水部聚酯站废

气排口和炼油部 3#硫磺废气排口），按照固定污染源废气采集方法串联 2 支分别装有 10 ml 吸收液的吸收管，用烟气采样器采集固定污染源中硫化氢气体。由编制组统一采集完毕后作为正确度样品分发给 6 家验证实验室。6 家实验室按照样品的分析步骤进行测定，每个样品平行测定 6 次，并对分发的吸收液样品进行加标测定 6 次，按照 HJ 168-2020 附录 A 中相关方法对加标回收率、加标回收率最终值等进行计算。

## 7.2 方法验证过程及结论

### 7.2.1 验证过程

首先筛选确定方法验证单位，收集各验证单位使用的仪器和设备、试剂和材料和验证人员的信息。向验证单位提供方法验证方案、按照方法验证方案准备实验用品，与验证单位确定验证时间。在方法验证前，验证人员应熟悉和掌握方法原理、操作步骤及流程。方法验证过程中所用的试剂和材料、仪器和设备及分析步骤均符合方法相关要求。

### 7.2.2 验证结论

#### 7.2.2.1 标准曲线

6 家验证实验室均使用了生态环境部标准样品研究所的硫化物标准溶液，标准曲线的相关系数均大于 0.999，整个验证过程中校准曲线的斜率在 0.0714~0.0847 之间。各验证实验室均测定了硫化物有证标准样品，结果在标准样品的不确定度范围内。

#### 7.2.2.2 检出限

6 家验证实验室对检出限试样（浓度为 0.021 mg/m<sup>3</sup>）进行仪器检出限和方法检出限测试。仪器检出限结果中最小值为 0.004 mg/m<sup>3</sup>，最大值为 0.006 mg/m<sup>3</sup>，最终选取最大值 0.006 mg/m<sup>3</sup> 作为仪器检出限。方法检出限结果中最小值为 0.001 mg/m<sup>3</sup>，最大值为 0.007 mg/m<sup>3</sup>，最终选取最大值 0.007 mg/m<sup>3</sup> 作为方法检出限，仪器检出限低于方法检出限。测试检出限样品浓度为方法检出限的 3 倍，符合 HJ 168-2020 附录 A 对于方法检出限确定方法中“浓度值或含量为估计方法检出限值 3~5 倍的样品”的要求，经判断结果是合理的。以 4 倍检出限作为测定下限，为 0.028 mg/m<sup>3</sup>。最终方法检出限如下：

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<sup>3</sup>，测定下限为 0.028 mg/m<sup>3</sup>。

方法检出限和测定下限远远低于《炼焦化学工业污染物排放标准》（GB 16171-2012）标准中硫化氢浓度 1 mg/m<sup>3</sup> 的限值规定，以及《合成树脂工业污染物排放标准》（GB 31572-2015）、《无机化学工业污染物排放标准》（GB 31573-2015）、《农药制造工业大气污染物排放标准》（GB 39727-2020）等标准中硫化氢浓度 5 mg/m<sup>3</sup> 的限值规定。可以满足固定污染源废气中硫化氢的检测要求。

#### 7.2.2.3 精密度

6 家实验室分别对硫化氢浓度为 1.05 mg/m<sup>3</sup>、5.27 mg/m<sup>3</sup> 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%~1.9%、0.8%~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<sup>3</sup>、0.210 mg/m<sup>3</sup>；再现性限分别为 0.107 mg/m<sup>3</sup>、0.311 mg/m<sup>3</sup>。

6 家实验室分别对硫化氢浓度为 0.033 mg/m<sup>3</sup> 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%~8.3%；实验室间相对标准偏差为 16%；重复性限为 0.005 mg/m<sup>3</sup>；再现性限为 0.015 mg/m<sup>3</sup>。

方法具有良好的精密度。

#### 7.2.2.4 正确度

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

6 家实验室分别对硫化氢浓度为 0.033 mg/m<sup>3</sup>、0.812 mg/m<sup>3</sup>，加标浓度为 0.106 mg/m<sup>3</sup>、1.06 mg/m<sup>3</sup> 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%~119%、75.8%~102%；加标回收率最终值分别为 105%±9.3%、93.3%±9.6%。

方法具有良好的正确度。

各实验室验证结果表明，方法检出限低于各类排放标准限值，能够满足固定污染源硫化氢的测定需求，方法精密度和正确度统计结果能满足方法特性指标要求。具体验证结果见附件一《方法验证报告》。

## 8 标准实施建议

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。

## 9 参考文献

- [1] 《环境监测分析方法标准制定技术导则》（HJ 168-2020）[S].
- [2] 《环境保护标准编制出版技术指南》（HJ 565-2010）[S].
- [3] 侯磊.硫化氢气体的检测及其安全防范措施[J].中国高新技术企业，2009（19）.
- [4] 朱光有等.含硫化氢天然气的形成机制及分布规律研究[J].天然气地球科学，2004，15（2）166-170.
- [5] 张广太.煤矿硫化氢赋存机理及治理研究[J].太原理工大学，2007.
- [6] 陈童.东胜油区硫化氢形成机理及影响因素研究[J].中国石油大学，2011.
- [7] 苑艺翰.H<sub>2</sub>S 废气处理技术及研究进展[J].内蒙古石油化工，2017，（11）108-109.
- [8] 付尧.硫化氢在炼油行业的危害及防护措施[J].化工管理，2017，（29）259.
- [9] 《恶臭污染物排放标准》（GB 14554-1993）[S].
- [10] 《生活垃圾填埋场污染控制标准》（GB 16889-2008）[S].
- [11] 《医疗废物焚烧环境卫生标准》（GB/T 18773-2008）[S].
- [12] 《城镇污水处理厂污染物排放标准》（GB 18918-2002）[S].
- [13] 《炼焦化学工业污染物排放标准》（GB 16171-2012）[S].

- [14] 《合成树脂工业污染物排放标准》（GB 31572-2015）[S].
- [15] 《无机化学工业污染物排放标准》（GB 31573-2015）[S].
- [16] 《农药制造工业大气污染物排放标准》（GB 39727-2020）[S].
- [17] ISO19739:2004 .Natural gas-Determination of sulfur compounds using gas chromatography[S]
- [18] EPA Method 11.Determination of hydrogen sulfide content of fuel gas streams in petroleum refineries[S].
- [19] EPA Method15.Determination of hydrogen sulfide, carbonyl sulfide, and carbon disulfide emissions from stationary sources[S].
- [20] EPA Method 16B.Determination of total reduced sulfur emissions from stationary sources[S].
- [21] ASTM D5466-15.Standard test method for determination of volatile organic compounds in atmospheres (Canister sampling methodology) [S].
- [22] ASTM D5504-20.Standard test method for determination of sulfur compounds in natural gas and gaseous fuels by gas chromatography and chemiluminescence[S].
- [23] JIS K 0108:2010.Methods for determination of hydrogen sulfide in flue gas[S].
- [24] 《空气质量 硫化氢、甲硫醇、甲硫醚和二甲二硫的测定 气相色谱法》(GB/T 14678-1993) [S].
- [25] 易江.空气和废气监测分析方法（第四版增补版）[M].北京：中国环境出版社，2007：171-177，475-477.
- [26] 《居住区大气中硫化氢卫生检验标准方法 亚甲基蓝分光光度法》（GB/T 11742-1989）[S].
- [27] 《工作场所有毒物质测定 硫化物》（GBZ/T 160.33-2004）[S].
- [28] 《天然气 含硫化合物的测定 第2部分：用亚甲蓝法测定硫化氢含量》（GB/T 11060.2-2008）[S].
- [29] 《人工煤气组分与杂质含量测定方法》（GB/T 12208-2008）[S].
- [30] 《上海 恶臭（异味）污染物排放标准》（DB 31/1025-2016）[S].
- [31] 包农建,刘涛.碘量法测定固定源废气中高浓度硫化氢的应用[J].北方环境, 2013, 29(2): 80-82.
- [32] 蓝智慧.废气中硫化氢的气相色谱测定法[J].环境科学, 2013, 32-33.
- [33] 韩丛碧,李凌波.硫化学发光检测器-气相色谱法测定废气中挥发性硫化物[J].中国环境监测, 2012,28(3): 93-96.
- [34] 周文喜,吴仙荣.气相分子吸收光谱法测定污染源废气中的硫化氢[J].轻工科技, 2013,172(3): 99-100.
- [35] 刘献军,庄亚东,朱怀远,朱莹.亚甲基蓝-高效液相色谱法测定卷烟主流烟气中的硫化氢[J].分析测试学报, 2012,31(11): 1406-1410.
- [36] 吴丽倩,宋红杰,吕戈.硫化氢气体传感器的研究进展[J].分析测试学报, 2018,37(10): 1192-1198.
- [37] 卢卫.亚甲基蓝分光光度法测定污染源废气中的硫化氢[J].福建分析测试, 2004, 13(3-4):



2025-2026.

- [38] 包农建.亚甲基蓝分光光度法测定污染源废气中的硫化氢在实际工作中的应用[J].北方环境, 2012, 24 (2) : 148-155.
- [39] 曹晓梅, 杨贵宝, 孟祥荣.焦炉煤气中 H<sub>2</sub>S 测定方法的比较[J].染料与化工, 2006, 37 (4): 45-48.
- [40] 郭俊花.焦炉煤气中硫化氢测定方法的探讨[J].化工管理, 2014, 67.
- [41] 郑淑瑾, 刘其中.空气中硫化氢测定方法的研究\_硫化氢在吸收液采样过程中的稳定性研究[J].中国卫生检验, 1998, 8 (5) : 269-271.
- [42] 魏复盛等.水和废水监测分析方法指南(中册)[M].北京: 中国环境科学出版社, 287-297.
- [43] 水和废水监测分析方法指南编委会.水和废水监测分析方法指南(上册)[M].北京: 中国环境科学出版社, 203-214.
- [44] 《固定污染源排气中颗粒物测定与气态污染物采样方法》(GB/T16157-1996) [S].
- [45] 《固定污染源监测质量保证与质量控制技术规范(试行)》(HJ/T 373-2007) [S].
- [46] 《固定源废气监测技术规范》(HJ/T 397-2007) [S].

附件一

# 方法验证报告

方法名称：固定污染源废气 硫化氢的测定  
亚甲基蓝分光光度法

项目主编单位：上海市环境监测中心、上海市化工环境保护监测站

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

项目负责人及职称：潘虹（高级工程师）

通讯地址：上海市徐汇区三江路 55 号 电话：021- 24011746

报告编写人及职称：潘虹（高级工程师）

报告日期：2021 年 12 月 30 日

## A.1 原始测试数据

### A.1.1 实验室基本情况

表A.1-1 参加验证的人员情况登记表

实验室号	验证实验室	姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	从事相关分析年限
1	上海市浦东新区环境监测站	沈丽萍	女	41	工程师	环境监测	20年
		殷丽	女	34	工程师	环境工程	10年
2	上海市普陀区环境监测站	侯顺婷	女	31	工程师	环境工程	9年
		李思维	男	31	工程师	生物科学	9年
3	上海市宝山区环境监测站	沈明洁	女	44	高工	自然地理学	18年
		杜昕	男	33	助理工程师	环境工程	11年
4	上海市金山区环境监测站	陶林花	女	33	工程师	环境工程	10年
		戴朱珍	女	34	工程师	环境工程	10年
5	上海纺织节能环保中心	顾婷婷	女	34	助理工程师	环境监测与管理	13年
		徐丹丹	女	27	分析员	环境科学	3年
6	上海金艺检测技术有限公司	李静	女	36	工程师	环境科学	14年
		金婷	女	36	工程师	轻化工程	13年

表A.1-2 使用仪器情况登记表

实验室号	仪器名称	规格型号	仪器出厂编号	性能状况
1	紫外可见分光光度计	7230G	070611040023	合格
	烟气采样器	崂应3072	H02109180	合格
2	紫外可见分光光度计	TU-1901	17-1901-01-0377	合格
	烟气采样器	TH-600	52611013	合格
3	紫外可见分光光度计	Cary50	UV0903M151	合格
	烟气采样器	崂应3072	H06035028	合格
4	紫外可见分光光度计	UV-1900	A12425600824	合格
	烟气采样器	崂应3012H-D	1A13030076	合格
5	紫外可见分光光度计	TU-1810D	26-1884-01-0034	合格
	烟气采样器	明华MH3041B	3041B0197	合格
6	紫外可见分光光度计	CARY 100	MY19210002	合格
	智能烟气采样器	HX-631	503281017	合格

表A.1-3 使用试剂及溶剂登记表

实验室号	名称	生产厂家、规格	备注
1	硫化物标准物质	生态环境部标准样品研究所、100 mg/L	

实验室号	名称	生产厂家、规格	备注
	硫酸镉	上海麦克林AR、100 g	
	聚乙烯醇磷酸铵	天津市化学试剂研究所、25 g	
	三氯化铁	广东汕头市西陇化工厂、500 g	
	对氨基二甲基苯胺	天津市化学试剂研究所、25 g	
2	硫化物标准物质	生态环境部标准样品研究所、100 mg/L	
	硫酸镉	润捷化学AR、100 g	
	聚乙烯醇磷酸铵	天津市化学试剂研究所、25 g	
	三氯化铁	国药集团化学试剂有限公司AR、500 g	
	对氨基二甲基苯胺	天津市化学试剂研究所、25 g	
3	硫化物标准物质	生态环境部标准样品研究所、100 mg/L	
	硫酸镉	麦克林、100 g	
	聚乙烯醇磷酸铵	天津市化学试剂研究所、25 g	
	三氯化铁	广东汕头市西陇化工厂、500 g	
	对氨基二甲基苯胺	天津市化学试剂研究所、25 g	
4	硫化物标准物质	生态环境部标准样品研究所、100 mg/L	
	硫酸镉	麦克林、100 g	
	聚乙烯醇磷酸铵	天津市化学试剂研究所、25 g	
	三氯化铁	广东汕头市西陇化工厂、500 g	
	对氨基二甲基苯胺	天津市化学试剂研究所、25 g	
5	硫化物标准物质	生态环境部标准样品研究所、100 mg/L	
	硫酸镉	上海润捷化学试剂有限公司、100 g	
	聚乙烯醇磷酸铵	国药集团化学试剂有限公司、25 g	
	三氯化铁	上海沃凯生物技术有限公司、500 g	
	对氨基二甲基苯胺	阿拉丁生物科技有限公司、25 g	
6	硫化物标准物质	生态环境部标准样品研究所、100 mg/L	
	硫酸镉	沪试10005626、100 g	
	聚乙烯醇磷酸铵	沪试30203960、25 g	
	三氯化铁	沪试10011918、500 g	
	对氨基二甲基苯胺	沪试30008260、25 g	

#### A. 1. 2 方法检出限、测定下限测试数据

表A. 1-4 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：上海市浦东新区环境监测站

测试日期：2021. 8. 19

实验室号 1	试样	备注
测定结果 (mg/m <sup>3</sup> )	1	0.024
	2	0.023
	3	0.023

实验室号 1	试 样	备注
	4	0.024
	5	0.023
	6	0.024
	7	0.025
平均值 $\bar{x}_1$ (mg/m <sup>3</sup> )	0.024	
标准偏差 $S_1$ (mg/m <sup>3</sup> )	0.0011	
$t$ 值	3.143	
计算的方法检出限 (mg/m <sup>3</sup> )	0.0035	
仪器检出限 (mg/m <sup>3</sup> )	0.004	
方法检出限 (mg/m <sup>3</sup> )	0.004	
测定下限 (mg/m <sup>3</sup> )	0.016	

表A. 1-5 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：上海市普陀区环境监测站

测试日期：2021. 8. 19

实验室号 2	试 样	备注
测定结果 (mg/m <sup>3</sup> )	1	0.021
	2	0.022
	3	0.022
	4	0.024
	5	0.024
	6	0.025
	7	0.025
平均值 $\bar{x}_1$ (mg/m <sup>3</sup> )	0.024	
标准偏差 $S_1$ (mg/m <sup>3</sup> )	0.0012	
$t$ 值	3.143	
计算的方法检出限 (mg/m <sup>3</sup> )	0.0037	
仪器检出限 (mg/m <sup>3</sup> )	0.005	
方法检出限 (mg/m <sup>3</sup> )	0.006	
测定下限 (mg/m <sup>3</sup> )	0.024	

表A. 1-6 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：上海市宝山区环境监测站

测试日期：2021. 8. 19

实验室号 3		试 样	备注
测定结果 (mg/m <sup>3</sup> )	1	0.023	
	2	0.022	
	3	0.022	
	4	0.022	
	5	0.022	
	6	0.025	
	7	0.022	
平均值 $\bar{x}_1$ (mg/m <sup>3</sup> )		0.023	
标准偏差 $S_1$ (mg/m <sup>3</sup> )		0.0012	
$t$ 值		3.143	
计算的方法检出限 (mg/m <sup>3</sup> )		0.0036	
仪器检出限 (mg/m <sup>3</sup> )		0.005	
方法检出限 (mg/m <sup>3</sup> )		0.004	
测定下限 (mg/m <sup>3</sup> )		0.016	

表A. 1-7 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：上海市金山区环境监测站  
测试日期：2021. 8. 19

实验室号 4		试 样	备注
测定结果 (mg/m <sup>3</sup> )	1	0.021	
	2	0.025	
	3	0.022	
	4	0.022	
	5	0.020	
	6	0.022	
	7	0.026	
平均值 $\bar{x}_1$ (mg/m <sup>3</sup> )		0.023	
标准偏差 $S_1$ (mg/m <sup>3</sup> )		0.0023	
$t$ 值		3.143	
计算的方法检出限 (mg/m <sup>3</sup> )		0.0071	
仪器检出限 (mg/m <sup>3</sup> )		0.006	
方法检出限 (mg/m <sup>3</sup> )		0.007	
测定下限 (mg/m <sup>3</sup> )		0.028	

表A. 1-8 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：上海纺织节能环保中心

测试日期：2021. 8. 19

实验室号 5		试 样	备注
测定结果 (mg/m <sup>3</sup> )	1	0.018	
	2	0.019	
	3	0.019	
	4	0.019	
	5	0.021	
	6	0.021	
	7	0.019	
平均值 $\bar{x}_1$ (mg/m <sup>3</sup> )		0.020	
标准偏差 $S_1$ (mg/m <sup>3</sup> )		0.0007	
$t$ 值		3.143	
计算的方法检出限 (mg/m <sup>3</sup> )		0.0022	
仪器检出限 (mg/m <sup>3</sup> )		0.005	
方法检出限 (mg/m <sup>3</sup> )		0.003	
测定下限 (mg/m <sup>3</sup> )		0.012	

表A. 1-9 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：上海金艺检测技术有限公司

测试日期：2021. 8. 19

实验室号 6		试 样	备注
测定结果 (mg/m <sup>3</sup> )	1	0.010	
	2	0.010	
	3	0.010	
	4	0.010	
	5	0.010	
	6	0.010	
	7	0.010	
平均值 $\bar{x}_1$ (mg/m <sup>3</sup> )		0.010	
标准偏差 $S_1$ (mg/m <sup>3</sup> )		0.0003	
$t$ 值		3.143	
计算的方法检出限 (mg/m <sup>3</sup> )		0.0009	
仪器检出限 (mg/m <sup>3</sup> )		0.005	
方法检出限 (mg/m <sup>3</sup> )		0.001	
测定下限 (mg/m <sup>3</sup> )		0.004	

A. 1.3 方法精密度测试数据

表A. 1-10 精密度测试数据

验证单位：上海市浦东新区环境监测站

测试日期：2021.9.8-28

实验室编号 1		试 样			备注
		浓度 1	浓度 2	浓度 3	
测定结果 (mg/m <sup>3</sup> )	1	0.036	0.995	5.16	
	2	0.035	0.995	5.20	
	3	0.036	0.997	5.16	
	4	0.038	0.987	5.26	
	5	0.038	0.965	5.26	
	6	0.038	0.974	5.16	
平均值 $\bar{x}_i$ (mg/m <sup>3</sup> )		0.037	0.986	5.20	
标准偏差 $S_i$ (mg/m <sup>3</sup> )		0.001	0.013	0.05	
相对标准偏差 $RSD_i$ (%)		3.5	1.3	1.0	
注1：试样浓度1在测定下限附近取值，浓度1<浓度2<浓度3。					

表A. 1-11 精密度测试数据

验证单位：上海市普陀区环境监测站

测试日期：2021.9.8-28

实验室号 2		试 样			备注
		浓度 1	浓度 2	浓度 3	
测定结果 (mg/m <sup>3</sup> )	1	0.032	1.06	5.19	
	2	0.033	1.04	5.21	
	3	0.033	1.06	5.20	
	4	0.033	1.03	5.28	
	5	0.030	1.03	5.28	
	6	0.032	1.03	5.28	
平均值 $\bar{x}_i$ (mg/m <sup>3</sup> )		0.032	1.04	5.24	
标准偏差 $S_i$ (mg/m <sup>3</sup> )		0.001	0.01	0.04	
相对标准偏差 $RSD_i$ (%)		3.9	1.4	0.8	
注1：试样浓度1在测定下限附近取值，浓度1<浓度2<浓度3。					

表A. 1-12 精密度测试数据

验证单位：上海市宝山区环境监测站

测试日期：2021.9.8-28

实验室号 3		试 样			备注
		浓度 1	浓度 2	浓度 3	



实验室号 3		试 样			备注
		浓度 1	浓度 2	浓度 3	
测定结果 (mg/m <sup>3</sup> )	1	0.039	1.05	5.27	
	2	0.036	1.04	5.31	
	3	0.042	1.05	5.42	
	4	0.039	1.05	5.33	
	5	0.045	1.06	5.34	
	6	0.039	1.03	5.42	
平均值 $\bar{x}_i$ (mg/m <sup>3</sup> )		0.040	1.05	5.35	
标准偏差 $S_i$ (mg/m <sup>3</sup> )		0.003	0.01	0.06	
相对标准偏差 $RSD_i$ (%)		8.3	1.0	1.1	
注1: 试样浓度1在测定下限附近取值, 浓度1<浓度2<浓度3。					

表A. 1-13 精密度测试数据

验证单位: 上海市金山区环境监测站  
测试日期: 2021. 9. 8-28

实验室号 4		试 样			备注
		浓度 1	浓度 2	浓度 3	
测定结果 (mg/m <sup>3</sup> )	1	0.026	1.01	5.17	
	2	0.023	0.980	5.13	
	3	0.024	0.985	5.00	
	4	0.025	0.989	5.39	
	5	0.025	1.02	5.10	
	6	0.026	1.02	5.20	
平均值 $\bar{x}_i$ (mg/m <sup>3</sup> )		0.025	1.00	5.17	
标准偏差 $S_i$ (mg/m <sup>3</sup> )		0.001	0.018	0.13	
相对标准偏差 $RSD_i$ (%)		4.8	1.8	2.5	
注1: 试样浓度1在测定下限附近取值, 浓度1<浓度2<浓度3。					

表A. 1-14 精密度测试数据

验证单位: 上海纺织节能环保中心  
测试日期: 2021. 9. 8-28

实验室号 5		试 样			备注
		浓度 1	浓度 2	浓度 3	
测定结果 (mg/m <sup>3</sup> )	1	0.030	1.08	5.33	
	2	0.033	1.07	5.34	
	3	0.029	1.09	5.21	
	4	0.030	1.09	5.27	
	5	0.030	1.08	5.29	

实验室号 5		试 样			备注
		浓度 1	浓度 2	浓度 3	
	6	0.035	1.08	5.23	
平均值 $\bar{x}_i$ (mg/m <sup>3</sup> )		0.031	1.08	5.28	
标准偏差 $S_i$ (mg/m <sup>3</sup> )		0.002	0.008	0.05	
相对标准偏差 $RSD_i$ (%)		7.1	0.7	1.0	
注1: 试样浓度1在测定下限附近取值, 浓度1<浓度2<浓度3。					

表A. 1-15 精密度测试数据

验证单位: 上海金艺检测技术有限公司

测试日期: 2021. 9. 8-28

实验室号 6		试 样			备注
		浓度 1	浓度 2	浓度 3	
测定结果 (mg/m <sup>3</sup> )	1	0.037	1.05	5.48	
	2	0.032	1.08	5.33	
	3	0.034	1.03	5.33	
	4	0.034	1.05	5.34	
	5	0.036	1.08	5.50	
	6	0.036	1.05	5.38	
平均值 $\bar{x}_i$ (mg/m <sup>3</sup> )		0.035	1.06	5.39	
标准偏差 $S_i$ (mg/m <sup>3</sup> )		0.002	0.02	0.08	
相对标准偏差 $RSD_i$ (%)		5.3	1.9	1.4	
注1: 试样浓度1在测定下限附近取值, 浓度1<浓度2<浓度3。					

#### A. 1. 4 方法正确度测试数据

表A. 1-16 有证标准物质/标准样品测试数据

验证单位: 上海市浦东新区环境监测站

测试日期: 2021. 9. 8-28

实验室号 1		有证标准物质/标准样品		备注
		浓度 1	浓度 2	
测定结果 (mg/m <sup>3</sup> )	1	0.995	5.16	
	2	0.995	5.20	
	3	0.997	5.16	
	4	0.987	5.26	
	5	0.965	5.26	
	6	0.974	5.16	
平均值 $\bar{x}_i$ (mg/m <sup>3</sup> )		0.986	5.20	
有证标准物质浓度 $\mu_a$ (mg/m <sup>3</sup> )		1.05	5.27	

实验室号 1	有证标准物质/标准样品		备注
	浓度 1	浓度 2	
相对误差 $RE_i$ (%)	6.1	1.3	

表A. 1-17 有证标准物质/标准样品测试数据

验证单位：上海市普陀区环境监测站

测试日期：2021. 9. 8-28

实验室号 2		有证标准物质/标准样品		备注
		浓度 1	浓度 2	
测定结果 ( $\text{mg}/\text{m}^3$ )	1	1.06	5.19	
	2	1.04	5.21	
	3	1.06	5.20	
	4	1.03	5.28	
	5	1.03	5.28	
	6	1.03	5.28	
平均值 $\bar{x}_i$ ( $\text{mg}/\text{m}^3$ )		1.04	5.24	
有证标准物质浓度 $\mu_a$ ( $\text{mg}/\text{m}^3$ )		1.05	5.27	
相对误差 $RE_i$ (%)		1.0	0.6	

表A. 1-18 有证标准物质/标准样品测试数据

验证单位：上海市宝山区环境监测站

测试日期：2021. 9. 8-28

实验室号 3		有证标准物质/标准样品		备注
		浓度 1	浓度 2	
测定结果 ( $\text{mg}/\text{m}^3$ )	1	1.05	5.27	
	2	1.04	5.31	
	3	1.05	5.42	
	4	1.05	5.33	
	5	1.06	5.34	
	6	1.03	5.42	
平均值 $\bar{x}_i$ ( $\text{mg}/\text{m}^3$ )		1.05	5.35	
有证标准物质浓度 $\mu_a$ ( $\text{mg}/\text{m}^3$ )		1.05	5.27	
相对误差 $RE_i$ (%)		0	1.5	

表A. 1-19 有证标准物质/标准样品测试数据

验证单位：上海市金山区环境监测站

测试日期：2021.9.8-28

实验室号 4		有证标准物质/标准样品		备注
		浓度 1	浓度 2	
测定结果 (mg/m <sup>3</sup> )	1	1.01	5.17	
	2	0.980	5.13	
	3	0.985	5.00	
	4	0.989	5.39	
	5	1.02	5.10	
	6	1.02	5.20	
平均值 $\bar{x}_i$ (mg/m <sup>3</sup> )		1.00	5.17	
有证标准物质浓度 $\mu_a$ (mg/m <sup>3</sup> )		1.05	5.27	
相对误差 RE <sub>i</sub> (%)		4.8	1.9	

表A. 1-20 有证标准物质/标准样品测试数据

验证单位：上海纺织节能环保中心

测试日期：2021.9.8-28

实验室号 5		有证标准物质/标准样品		备注
		浓度 1	浓度 2	
测定结果 (mg/m <sup>3</sup> )	1	1.08	5.33	
	2	1.07	5.34	
	3	1.09	5.21	
	4	1.09	5.27	
	5	1.08	5.29	
	6	1.08	5.23	
平均值 $\bar{x}_i$ (mg/m <sup>3</sup> )		1.08	5.28	
有证标准物质浓度 $\mu_a$ (mg/m <sup>3</sup> )		1.05	5.27	
相对误差 RE <sub>i</sub> (%)		2.9	0.2	

表A. 1-21 有证标准物质/标准样品测试数据

验证单位：上海金艺检测技术有限公司

测试日期：2021.9.8-28

实验室号 6		有证标准物质/标准样品		备注
		浓度 1	浓度 2	
测定结果 (mg/m <sup>3</sup> )	1	1.05	5.48	
	2	1.08	5.33	
	3	1.03	5.33	

实验室号 6		有证标准物质/标准样品		备注
		浓度 1	浓度 2	
	4	1.05	5.34	
	5	1.08	5.50	
	6	1.05	5.38	
平均值 $\bar{x}_i$ (mg/m <sup>3</sup> )		1.05	5.39	
有证标准物质浓度 $\mu_a$ (mg/m <sup>3</sup> )		1.05	5.27	
相对误差 RE <sub>i</sub> (%)		0	2.3	

表A. 1-22 实际样品加标测试数据

验证单位：上海市浦东新区环境监测站

测试日期：2021.9.8-28

实验室号 1		实际样品				备注
		样品 1		样品 2		
		样品	加标样品	样品	加标样品	
测定结果 ( $\mu\text{g}$ )	1	0.245	1.141	3.22	4.90	
	2	0.220	1.192	3.25	4.62	
	3	0.232	1.129	3.27	4.69	
	4	0.258	1.154	3.24	4.90	
	5	0.245	1.242	3.27	4.91	
	6	0.258	1.141	3.27	4.60	
平均值 $\bar{x}_i$ 、 $\bar{y}_i$ ( $\mu\text{g}$ )		0.243	1.167	3.25	4.77	
加标量 $\mu$ ( $\mu\text{g}$ )		1.0		2.0		
加标回收率 $P_i$ (%)		92.4		76.0		

表A. 1-23 实际样品加标测试数据

验证单位：上海市普陀区环境监测站

测试日期：2021.9.8-28

实验室号 2		实际样品				备注
		样品 1		样品 2		
		样品	加标样品	样品	加标样品	
测定结果 ( $\mu\text{g}$ )	1	0.227	1.393	3.40	5.33	
	2	0.214	1.406	3.40	5.49	
	3	0.227	1.406	3.46	5.46	
	4	0.214	1.434	3.34	5.45	
	5	0.227	1.434	3.34	5.28	
	6	0.245	1.365	3.42	5.30	

实验室号 2	实际样品				备注
	样品 1		样品 2		
	样品	加标样品	样品	加标样品	
平均值 $\bar{x}_i$ 、 $\bar{y}_i$ ( $\mu\text{g}$ )	0.226	1.406	3.39	5.39	
加标量 $\mu$ ( $\mu\text{g}$ )	1.0		2.0		
加标回收率 $P_i$ (%)	118		100		

表A. 1-24 实际样品加标测试数据

验证单位：上海市宝山区环境监测站

测试日期：2021. 9. 8-28

实验室号 3		实际样品				备注
		样品 1		样品 2		
		样品	加标样品	样品	加标样品	
测定结果 ( $\mu\text{g}$ )	1	0.287	1.344	3.54	5.46	
	2	0.274	1.330	3.60	5.43	
	3	0.301	1.344	3.48	5.38	
	4	0.247	1.277	3.62	5.49	
	5	0.314	1.303	3.56	5.45	
	6	0.287	1.290	3.52	5.39	
平均值 $\bar{x}_i$ 、 $\bar{y}_i$ ( $\mu\text{g}$ )		0.285	1.315	3.55	5.43	
加标量 $\mu$ ( $\mu\text{g}$ )		1.0		2.0		
加标回收率 $P_i$ (%)		103		94.0		

表A. 1-25 实际样品加标测试数据

验证单位：上海市金山区环境监测站

测试日期：2021. 9. 8-28

实验室号 4		实际样品				备注
		样品 1		样品 2		
		样品	加标样品	样品	加标样品	
测定结果 ( $\mu\text{g}$ )	1	0.209	1.302	3.43	5.27	
	2	0.196	1.343	3.51	5.47	
	3	0.182	1.302	3.56	5.48	
	4	0.209	1.343	3.50	5.58	
	5	0.209	1.356	3.56	5.65	
	6	0.196	1.356	3.61	5.49	
平均值 $\bar{x}_i$ 、 $\bar{y}_i$ ( $\mu\text{g}$ )		0.200	1.334	3.53	5.49	
加标量 $\mu$ ( $\mu\text{g}$ )		1.0		2.0		

实验室号 4	实际样品				备注
	样品 1		样品 2		
	样品	加标样品	样品	加标样品	
加标回收率 $P_i$ (%)	113		98.0		

表A. 1-26 实际样品加标测试数据

验证单位：上海纺织节能环保中心

测试日期：2021.9.8-28

实验室号 5	实际样品				备注	
	样品 1		样品 2			
	样品	加标样品	样品	加标样品		
测定结果 ( $\mu\text{g}$ )	1	0.183	1.233	3.34	5.42	
	2	0.195	1.270	3.34	5.43	
	3	0.183	1.208	3.40	5.40	
	4	0.170	1.208	3.34	5.30	
	5	0.183	1.245	3.32	5.42	
	6	0.195	1.208	3.28	5.32	
平均值 $\bar{x}_i$ 、 $\bar{y}_i$ ( $\mu\text{g}$ )		0.185	1.229	3.34	5.38	
加标量 $\mu$ ( $\mu\text{g}$ )		1.0		2.0		
加标回收率 $P_i$ (%)		104		102		

表A. 1-27 实际样品加标测试数据

验证单位：上海金艺检测技术有限公司

测试日期：2021.9.8-28

实验室号 6	实际样品				备注	
	样品 1		样品 2			
	样品	加标样品	样品	加标样品		
测定结果 ( $\mu\text{g}$ )	1	0.231	1.134	3.54	5.30	
	2	0.204	1.180	3.58	5.40	
	3	0.217	1.268	3.54	5.36	
	4	0.228	1.249	3.60	5.37	
	5	0.211	1.230	3.57	5.38	
	6	0.198	1.247	3.55	5.40	
平均值 $\bar{x}_i$ 、 $\bar{y}_i$ ( $\mu\text{g}$ )		0.215	1.218	3.56	5.37	
加标量 $\mu$ ( $\mu\text{g}$ )		1.0		2.0		
加标回收率 $P_i$ (%)		100		90.5		

### A.1.5 其他需要说明的问题

在方法验证过程中未出现异常或意外情况。

## A.2 方法验证数据汇总

### A.2.1 方法检出限、测定下限汇总

表A.2-1 方法检出限、测定下限汇总表

实验室号	试样	
	检出限 (mg/m <sup>3</sup> )	测定下限 (mg/m <sup>3</sup> )
1	0.004	0.016
2	0.004	0.024
3	0.004	0.016
4	0.007	0.028
5	0.003	0.012
6	0.001	0.004

结论：6家实验室验证结果表明，以亚甲基蓝分光光度法测定固定污染源废气中硫化氢的检出限为0.007 mg/m<sup>3</sup>，测定下限为0.028 mg/m<sup>3</sup>。

### A.2.2 方法精密度数据汇总

表A.2-2 精密度测试数据汇总表

实验室号	浓度 1			浓度 2			浓度 3		
	$\bar{X}_i$ mg/m <sup>3</sup>	$S_i$ mg/m <sup>3</sup>	RSD <sub>i</sub> %	$\bar{X}_i$ mg/m <sup>3</sup>	$S_i$ mg/m <sup>3</sup>	RSD <sub>i</sub> %	$\bar{X}_i$ mg/m <sup>3</sup>	$S_i$ mg/m <sup>3</sup>	RSD <sub>i</sub> %
1	0.037	0.001	3.5	0.986	0.013	1.3	5.20	0.05	1.0
2	0.032	0.001	3.9	1.04	0.01	1.4	5.24	0.05	0.8
3	0.040	0.003	8.3	1.05	0.01	1.0	5.35	0.06	1.1
4	0.025	0.001	4.8	1.00	0.02	1.8	5.17	0.13	2.5
5	0.031	0.002	7.1	1.08	0.01	0.7	5.28	0.05	1.0
6	0.035	0.002	5.3	1.06	0.02	1.9	5.39	0.08	1.4
$\bar{x}$ (mg/m <sup>3</sup> )	0.033			1.04			5.27		
$S'$ (mg/m <sup>3</sup> )	0.005			0.04			0.09		
RSD' (%)	16			3.8			1.7		
重复性限 $r$ (mg/m <sup>3</sup> )	0.005			0.041			0.210		
再现性限 $R$ (mg/m <sup>3</sup> )	0.015			0.107			0.311		

结论：对低、中、高三个不同浓度的硫化氢样品在6个实验室内进行测定，实验室间相对标准偏差分别为16%、3.8%、1.7%。重复性限 $r$ 为0.005 mg/m<sup>3</sup>、0.041 mg/m<sup>3</sup>、0.210 mg/m<sup>3</sup>；



再现性  $R$  为  $0.015 \text{ mg/m}^3$ 、 $0.107 \text{ mg/m}^3$ 、 $0.311 \text{ mg/m}^3$ 。

### A. 2. 3 方法正确度数据汇总

表A. 2-3 有证标准物质/标准样品测试数据汇总表

实验室号	浓度 1 ( $1.05 \text{ mg/m}^3$ )		浓度 2 ( $5.27 \text{ mg/m}^3$ )	
	$\bar{X}_i$ ( $\text{mg/m}^3$ )	$RE_i$ (%)	$\bar{X}_i$ ( $\text{mg/m}^3$ )	$RE_i$ (%)
1	0.986	-6.1	5.22	-1.3
2	1.04	-1.0	5.21	-0.6
3	1.05	0	5.36	1.5
4	1.00	-4.8	5.11	-1.9
5	1.08	2.9	5.33	0.2
6	1.06	0	5.38	2.3
$\bar{RE}$ (%)	-1.5		0	
$\bar{S}_{RE}$ (%)	0.7		1.7	

结论：6家实验室对硫化氢浓度为  $1.05 \text{ mg/m}^3$  和  $5.27 \text{ mg/m}^3$  有证标准物质测定结果的相对误差为  $-6.1\% \sim 2.9\%$ 、 $-1.9\% \sim 2.3\%$ ；相对误差最终值为  $-1.5\% \pm 0.7\%$ 、 $0\% \pm 1.7\%$ 。

表A. 2-4 实际样品加标测试数据汇总表

实验室号	样品 1 ( $0.033 \text{ mg/m}^3$ )	样品 2 ( $0.812 \text{ mg/m}^3$ )
	$P_i$ (%)	$P_i$ (%)
1	93.2	76.0
2	118	99.7
3	103	94.0
4	113	98.0
5	105	102
6	99.4	90.1
$\bar{P}$ (%)	105	93.3
$\bar{S}_P$ (%)	9.3	9.6

结论：6家实验室对不同浓度水平的实际样品的加标回收率分别为  $93.2\% \sim 118\%$ 、 $76.0\% \sim 112\%$ ；回收率的最终范围为  $105\% \pm 9.3\%$ 、 $93.3\% \pm 9.6\%$ 。

表A. 2-5 校准控制指标数据汇总表

实验室号	校准曲线相关系数	中间点浓度测定偏差
1	0.9995~0.9996	/
2	0.9997~0.9999	/
3	0.9995~0.9999	/
4	0.9997~0.9999	/

实验室号	校准曲线相关系数	中间点浓度测定偏差
5	0.9997~0.9998	/
6	0.9996~0.9999	/

结论：6家实验室绘制标准曲线的相关系数均大于0.999。

### A.3 方法验证结论

编制组在进行发验证报告数据统计时，所有数据全部采用，未进行取舍。6家实验室验证结果表明：

#### (1) 检出限及测定下限

通过对6家验证实验室中检出限数据汇总，采样体积为10L，吸收液体积为10ml时，检出限为0.007 mg/m<sup>3</sup>，测定下限为0.028 mg/m<sup>3</sup>。方法检出限能够满足《炼焦化学工业污染物排放标准》(GB 16171-2012)标准中硫化氢浓度1 mg/m<sup>3</sup>的限值规定，以及《合成树脂工业污染物排放标准》(GB 31572-2015)、《无机化学工业污染物排放标准》(GB 31573-2015)、《农药制造工业大气污染物排放标准》(GB 39727-2020)等标准中硫化氢浓度5 mg/m<sup>3</sup>的限值规定。

#### (2) 精密度

6家实验室分别对低浓度(0.033 mg/m<sup>3</sup>)、中浓度(1.05 mg/m<sup>3</sup>)、高浓度(5.27 mg/m<sup>3</sup>)三个不同浓度的硫化氢样品进行测定，实验室间相对标准偏差为16%、3.8%、1.7%。重复性限*r*为0.005 mg/m<sup>3</sup>、0.041 mg/m<sup>3</sup>、0.210 mg/m<sup>3</sup>；再现性*R*为0.015 mg/m<sup>3</sup>、0.107 mg/m<sup>3</sup>、0.311 mg/m<sup>3</sup>。

#### (3) 正确度

6家实验室对硫化氢浓度为1.05 mg/m<sup>3</sup>和5.27 mg/m<sup>3</sup>有证标准物质测定结果的相对误差为-6.1%~2.9%、-1.9%~2.3%；相对误差最终值为-1.5%±0.7%、0%±1.7%。

6家实验室分别对硫化氢浓度为0.033 mg/m<sup>3</sup>的聚酯站废气实际样品、硫化氢浓度为0.812 mg/m<sup>3</sup>的硫磺废气实际样品进行了6次重复加标分析测定，加标浓度分别为0.106 mg/m<sup>3</sup>、1.06 mg/m<sup>3</sup>，加标回收率分别为：93.2%~119%、75.8%~102%；加标回收率最终值分别为：105%±9.3%、93.3%±9.6%。

本方法具有较好的重复性和再现性，方法各项特性指标达到预期要求。