

固定污染源废气硫化氢的测定：亚甲基蓝分光光度法方法验证

朱英皓

上海市奉贤区环境监测站，上海

收稿日期：2026年8月26日；录用日期：2026年9月27日；发布日期：2026年10月12日

摘要

本研究对《固定污染源废气 硫化氢的测定 亚甲基蓝分光光度法》(HJ 1388-2024)开展系统性方法验证，对方法的检出限、测定下限、精密度、正确度等关键指标进行系统验证。同时，比较了该方法与上海市地方标准的操作细节的差异。研究结果表明，本实验室已具备采用该方法开展固定污染源废气硫化氢监测的能力，研究结果可为奉贤区及周边化工园区硫化氢的标准化监测提供技术支撑。

关键词

硫化氢，亚甲基蓝分光光度法，方法验证

Determination of Hydrogen Sulfide in Exhaust Gas from Stationary Pollution Sources: Method Validation of Methylene Blue Spectrophotometry

Yinghao Zhu

Fengxian District Environmental Monitoring Station of Shanghai, Shanghai

Received: August 26, 2026; accepted: September 27, 2026; published: October 12, 2026

Abstract

In this study, key indicators including the detection limit, lower limit of determination, precision and trueness of the method specified in Determination of Hydrogen Sulfide in Exhaust Gas from

文章引用：朱英皓. 固定污染源废气硫化氢的测定：亚甲基蓝分光光度法方法验证[J]. 环境保护前沿, 2026, 16(10): 1585-1591. DOI: 10.12677/aep.2026.1610158

Stationary Pollution Sources—Methylene Blue Spectrophotometry (HJ 1388-2024) were systematically verified. Meanwhile, the differences in operational details between this method and the relevant Shanghai local standard were compared. The results show that the laboratory is capable of monitoring hydrogen sulfide in exhaust gas from stationary pollution sources using this method. The findings can provide technical support for the standardized monitoring of hydrogen sulfide in Fengxian District and surrounding chemical industrial parks.

Keywords

Hydrogen Sulfide, Methylene Blue Spectrophotometry, Method Validation

Copyright © 2026 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

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°C ,沸点为 -60.4°C ,相对密度为 1.19 (空气 = 1),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。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%)时就形成一种爆炸混合物,遇火爆炸[1]。

硫化氢主要产生于工业脱硫、废水处理等生产环节。本实验室所在的奉贤区地处杭州湾北岸,集聚了化工、污水处理、垃圾焚烧等企业,其排放的硫化氢具有浓度低、湿度大、成分复杂的特征,因此对硫化氢的监测方法的检出限、抗干扰能力提出了更高的实际监测要求。

本实验室此前一直采用上海市地方标准《城镇污水处理厂大气污染物排放标准》(DB31/982-2016) (以下简称 DB31/982) [2]及《恶臭(异味)污染物排放标准》(DB31/1025-2016) (以下简称 DB31/1025) [3]开展辖区内硫化氢监测,2024 年 12 月 25 日生态环境部发布国标《固定污染源废气 硫化氢的测定 亚甲基蓝分光光度法》(HJ 1388-2024) (以下简称 HJ 1388) [4],并于 2025 年 7 月 1 日起实施。该方法作为国家标准,在多方面与地方标准存在差异,亟需通过系统验证评估其在本地区复杂工况下的适用性。值得注意的是,HJ1388-2024 主要由上海市环境监测中心、上海市化工环境保护监测站起草[4],与本地区长期采用的地方标准在方法体系上具有延续性,开展新国标与地方标准的方法验证与衔接研究,对本地区环境监测工作更具有现实意义。

因此,本研究基于《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ168-2020) (以下简称 HJ168) [5],对 HJ1388 方法进行方法检出限、精密度、正确度等关键指标的验证,为奉贤区及周边化工园区硫化氢监测工作的标准化、规范化提供技术支撑。在此基础上,本研究进一步将“针对低浓度污染源优化标准方法”的思路与“新旧环境标准过渡期的方法验证范式”加以提炼,以期同类基层环境监测机构提供可借鉴的实践路径。

2. 实验部分

2.1. 仪器和设备

智能双路烟气采样器(崂应 3072)、紫外可见分光光度计(L5-S)。

2.2. 试剂和主要材料

硫化物标准物质(100 mg/L、1.76 mg/L，生态环境部环境发展中心标准样品研究所)，硫化氢标准气体 (1.07 mg/m³、5.30 mg/m³、0.217mg/m³，定值条件：101.325 KPa，15℃，上海伟创标准气体分析技术有限公司)，聚乙烯醇磷铵(天津市化学试剂研究所有限公司)，三氯化铁(AR 国药集团化学试剂有限公司)，对氨基二甲基苯胺盐酸盐(AR 上海麦克林)。

2.3. 方法检出限和测定下限

按照标准 HJ168 要求，进行方法检出限和测定下限验证。由于空白试验目标化合物未检出，对浓度为 0.0400 mg/m³ 的空白加标样品使用 HJ1388 中的分析方法进行 7 次重复性测定，将测定结果换算为样品的浓度，按照规定公式(检出限 = 3.143 × 标准偏差)计算方法检出限，以 4 倍的检出限作为测定下限 [5]，测定结果见表 1。

Table 1. Experimental data of method detection limit (MDL) and lower limit of determination (LLD)
表 1. 方法检出限和测定下限实验结果数据

平行样品号	浓度(mg/m ³)
1	0.0406
2	0.0376
3	0.0435
4	0.0376
5	0.0407
6	0.0421
7	0.0402
平均值	0.0403
标准偏差 s	0.002
方法检出限	0.007
测定下限	0.028
标准规定检出限	0.007
标准规定测定下限	0.028
是否符合标准要求	合格

注：经验证，本实验室方法检出限和测定下限符合标准方法要求。

2.4. 精密度

按照标准要求，采用统一有证标准气体进行方法精密度验证。使用上海伟创标准气体分析技术有限公司生产的硫化氢标准物质，标准物质认定证书浓度分别为 0.217 mg/m³、1.07 mg/m³、5.30 mg/m³ (定值条件：101.325 kPa，15℃)，根据定值条件换算成标准状态(101.325 kPa, 273.15 K)下的硫化氢浓度，分别为 0.221 mg/m³、1.11 mg/m³、5.56 mg/m³。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，用智能双路烟气采样器采集钢瓶中的气体，进行 6 次重复性测定，计算相对标准偏差[5]，测定结果见表 2。

Table 2. Experimental data of precision and trueness
表 2. 精密度和正确度实验结果数据

平行样品编号		测定项目		
		标态浓度: 0.221 mg/m ³	标态浓度: 1.11 mg/m ³	标态浓度: 5.56 mg/m ³
测定结果 (mg/m ³)	1	0.221	1.11	5.57
	2	0.224	1.11	5.54
	3	0.234	1.08	5.50
	4	0.220	1.11	5.70
	5	0.220	1.10	5.58
	6	0.218	1.10	5.56
平均值(mg/m ³)		0.223	1.10	5.58
标准偏差(mg/m ³)		0.006	0.012	0.067
相对标准偏差(%)		2.61	1.06	1.21
标准中实验室相近浓度相对标准偏差(%)		0.9~3.5	0.7~1.9	0.8~2.5
相对误差 RE _i (%)		0.9	-0.9	0.4
标准中实验室相近浓度相对误差(%)		-1.8 ± 16	-1.5 ± 0.7	0 ± 1.7

注：HJ1388 中六家实验室采用质量浓度为 0.195、1.05、5.27 mg/m³ 的硫化氢标准气体重复测定 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%；标准气体测定的相对误差最终值分别为-1.8%±16%、-1.5%±0.7%、0%±1.7%。本实验测定浓度与标准验证浓度相近。

经验证，分别对浓度为 0.221 mg/m³、1.11 mg/m³、5.56 mg/m³ 的标准样品进行的 6 次重复性测定，相对标准偏差分别为 2.61%，1.06%，1.21%，各浓度样品的相对标准偏差均落在标准 HJ1388 中的实验室相近浓度标准气体所做的相对标准偏差范围内，方法精密度符合标准方法要求[4]。

2.5. 正确度

按照标准 HJ168 要求，对 3 个不同浓度的硫化氢有证标准物质进行正确度试验。标气浓度和采样方法同上，用吸收液采集钢瓶中的硫化氢气体，进行 6 次重复性测定，测定结果见表 2，各浓度标准样品测定结果的相对误差绝对值分别为 0.9%、0.9%、0.4%，均在 HJ1388 中的实验室相近浓度标准气体所做的相对误差范围内，方法正确度符合标准方法要求[4]。

2.6. 实际样品测定

Table 3. Experimental data of actual samples
表 3. 实际样品实验结果数据

平行样品号	浓度 mg/m ³
CQ25003001001	0.016
CQ25003001002	0.013
CQ25003001003	0.012
CQ25003002001(现场空白)	ND

按照标准 HJ168 要求，采集实际样品进行测定，测定过程覆盖采样、前处理和分析的监测过程，质控措施包括实验室空白实验、标准曲线建立、穿透实验等[5]，测定结果见表 3。

3. 结果讨论

3.1. 标准曲线线性范围优化研究

HJ1388 标准曲线范围为 0.00~8.00 μg，针对奉贤区实际样品低浓度特征，本研究增加低浓度曲线点，并与标准中的要求点进行比较，测定结果见表 4。

Table 4. Comparison of high-and low-concentration calibration curves
表 4. 高、低浓度曲线比较

高浓度曲线		低浓度曲线	
μg	A 标 - A0	μg	A 标 - A0
0.0	0.000	0.0	0.000
0.2	0.012	0.2	0.012
0.6	0.042	0.6	0.042
2.0	0.152	0.8	0.058
4.0	0.315	1.0	0.074
8.0	0.610	2.0	0.152
$y = 0.0769x - 0.0011$		$y = 0.0767x - 0.0025$	
R = 0.9998		R = 0.9996	

结果表明，低浓度曲线线性良好，针对低浓度范围单独拟合标准曲线，有效减少了高浓度点对低浓度区域的拟合偏差，提高了低含量样品的结果准确度，能更好地反映方法在低浓度区间的响应灵敏度，更适合在日常监测中使用。

3.2. 显色剂添加时间对测定结果的影响

DB31/982 及 DB31/1025 均为现场滴加显色剂，方法要求滴加显色剂操作要迅速，但这种方式因为在采样现场滴加，容易使样品造成污染，而标准 HJ1388 将显色剂改为带回实验室滴加，故开展显色剂添加时间对测定结果影响的实验，在吸收液中滴加硫化物标准溶液，配制硫化物含量 0.200 mg/L 的待测液，分为两组，一组立即滴加显色剂并分别放置 0 h、12 h、24 h、48 h，另一组放置 0 h、12 h、24 h、48 h 后滴加显色剂，测量吸光度后代入曲线进行计算，测定结果见表 5。

Table 5. Experimental data of chromogenic reagent addition time
表 5. 显色剂添加时间实验结果数据

硫化物含量(0.200 mg/L)	0 h	12 h	24 h	48 h
先加显色剂，后放置(mg/L)	0.210	0.212	0.216	0.209
先放置，后加显色剂(mg/L)	0.210	0.211	0.208	0.215

结果表明，对两种显色剂添加方式在各时间点的配对测定结果进行配对 t 检验， $t = 0.261$ ， $p = 0.811(p > 0.05)$ ，说明显色剂添加时间对硫化氢测定结果无显著影响；HJ1388 将显色剂滴加改为回实验室滴加，在

保证测定结果准确性的同时，减少了现场滴加可能引入的污染，确保了监测结果的可靠性。

3.3. 吸收液的保存时间影响

DB31/982 及 DB31/1025 中要求样品避光运输保存，并在采样后 8~14 内测定完毕；HJ1388 则规定，样品采集后避光保存时间为 24 h，若于 4℃ 以下冷藏、避光运输和保存，样品保存时间可延长至 48 h [4]。为验证 HJ1388 中所规定的 48 h 保存期的有效性，本研究开展了吸收液保存时间影响实验：按照标准方法配制吸收液，分别移取 0.30 mL、1.00 mL、3.00 mL 硫化物标准使用液($\rho(s^{2-}) = 2.00 \text{ mg/L}$)于 10 mL 具塞比色管中，用吸收液定容至 10.0 mL，配置成硫化物含量分别为 0.60 μg 、2.00 μg 、6.00 μg 的低、中、高 3 个浓度标准吸收液，加盖密封后置于 4℃ 以下避光保存；分别于 0 h、12 h、24 h、36 h、48 h 取出，按 HJ1388 的分析步骤测定吸光度，计算各时间点的吸收率，并采用单因素方差分析(ANOVA)检验不同保存时间点回收率的差异显著性，测定结果见表 6。

Table 6. Experimental data of absorption solution preservation time
表 6. 吸收液保存时间实验结果数据

保存时间(h)	0.60 μg 回收率(%)	2.00 μg 回收率(%)	6.00 μg 回收率(%)
0	98.3	99.0	99.3
12	98.3	100	93.7
24	96.7	99.0	99.3
36	96.7	98.0	99.2
48	93.3	96.5	97.6
单因素方差分析 p 值	0.082	0.216	0.107

由表 6 可知，低中高三个浓度吸收液在各保存时间点的回收率分别处于 93.3%~98.3%、96.5%~100%、93.7%~99.3% 范围内，均满足 90%~110% 的可接受要求；单因素方差分析表明，3 个浓度下不同保存时间点间的回收率差异无明显不同(p 值均大于 0.05)；与 0 h 相比，保存 48 h 后各浓度回收率变化均小于等于 5.00%，未出现明显的硫化氢损失。上述结果表明，吸收液在 4℃ 以下避光保存 48 h 内，硫化氢的测定结果稳定可靠，HJ1388 规定的 48 h 保存期要求在本实验室条件下得到验证。相较于 DB31/982 及 DB31/1025 要求的 8~14 h 测定时限，HJ1388 将样品的保存时间放宽至 48 h，为现场采样与实验室分析之间的时间衔接预留了更充裕的余地，更有利于大批量、长距离样品的监测安排。

3.4. 质控措施有效性分析

在实际样品测定中，随批携带的现场空白样品(CQ25003002001)测定结果为未检出(ND)，低于方法检出限(0.007 mg/m^3)直接证明了采样器具清洁、吸收液无污染，样品在运输与保存全过程中未受到污染，表明本研究全程序质控措施有效，实际样品测定结果可靠。

4. 结论

本研究依据《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ168-2020)对《固定污染源废气 硫化氢的测定 亚甲基蓝分光光度法》(HJ 1388-2024)开展了全面的方法验证，系统测定了方法检出限、测定下限、精密度和正确度等关键指标，结果表明，本实验室验证的方法检出限为 0.007 mg/m^3 、测定下限为 0.028 mg/m^3 ，与标准规定值一致；0.221 mg/m^3 、1.11 mg/m^3 、5.56 mg/m^3 三个浓度标准样品的相对标准偏差为

1.06%~2.61%、相对误差绝对值为 0.4%~0.9%，均满足 HJ 1388-2024 的要求，说明本实验室已具备采用该标准开展固定污染源废气硫化氢监测的能力。

结合奉贤区硫化氢浓度低、成分复杂的区域污染特征，本研究优化了低浓度标准曲线，曲线线性良好($R=0.9996$)，有效提升了测定低含量样品时的准确度，更适配本地区的实际监测需求。同时，对比《固定污染源废气 硫化氢的测定 亚甲基蓝分光光度法》(HJ 1388-2024)与《城镇污水处理厂大气污染物排放标准》(DB31/982-2016)、《恶臭(异味)污染物排放标准》(DB31/1025-2016)的差异，HJ 1388 将显色剂滴加由现场操作改为实验室操作，消除了现场操作的人为干扰，进一步保障了监测结果的准确性；吸收液保存时间更为宽松，为现场采样和实验室分析预留了更充裕的时间，提升了实际监测的可操作性；实际样品测定中现场空白样品未检出，证实采样及运输全过程无污染，监测结果可靠。本研究所形成的“以 HJ168-2020 为框架的系统方法验证与结合区域污染特征的关键操作条件优化相结合”的范式，以及针对低浓度污染源优化标准曲线与保存条件的研究思路，可为新旧环境标准过渡期其他基层环境监测机构的方法转换和低浓度污染源监测提供可借鉴的实践路径。

参考文献

- [1] 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): 26-28.
- [2] 上海市环保局、市质量技监局关于发布上海市地方污染物排放标准《城镇污水处理厂大气污染物排放标准》的通知[EB/OL].
<https://sthj.sh.gov.cn/hbzhzywpt1024/hbzhzywpt1038/20160329/0024-98262.html>, 2016-03-29.
- [3] 上海市环保局、市质量技监局关于发布上海市地方污染物排放标准《恶臭(异味)污染物排放标准》的通知[EB/OL].
<https://sthj.sh.gov.cn/hbzhzywpt1024/hbzhzywpt1038/20170216/0024-103047.html>, 2017-02-16.
- [4] 固定污染源废气 硫化氢的测定 亚甲基蓝分光光度法: HJ 1388-2024 [S/OL]. 北京: 中国环境科学出版社.
https://www.mee.gov.cn/ywgz/fgbz/bz/bzwb/jcffbz/202501/t20250126_1101525.shtml, 2025-07-01.
- [5] 环境监测分析方法标准制订技术导则: HJ 168-2020 [S/OL]. 北京: 中国环境科学出版社.
https://www.mee.gov.cn/ywgz/fgbz/bz/bzwb/other/qt/202012/t20201230_815527.shtml, 2021-04-01.