

# 基于气相分子吸收光谱法测定固定污染源有组织废气中硫化氢的研究

戈晓帆

苏州市华测检测技术有限公司, 中国·江苏 苏州 215000

**摘要:** 本文建立了一种基于气相分子吸收光谱法测定固定污染源有组织废气中硫化氢的新方法。针对现行国家标准方法(如亚甲基蓝分光光度法)存在的操作繁琐、抗干扰能力差、吸收液稳定性不佳等问题,本研究利用 H<sub>2</sub>S 在酸性条件下可被转化并释放出气体分子,该气体分子对特定波长紫外光具有特征吸收的特性,进行定量分析。本研究对采样吸收液的选择与配制、样品前处理条件(酸度、反应时间)、GPMAS 仪器的关键参数(载气流量、光源波长、反应管与检测器温度)进行了系统优化。该方法具有灵敏度高、选择性好、操作简便、分析速度快、在抗 SO<sub>2</sub>、NO<sub>x</sub> 等复杂基质干扰方面表现出明显优势等优点,适用于固定污染源有组织废气中痕量至较高浓度 H<sub>2</sub>S 的准确、快速测定,为环境监测和污染控制提供了可靠的技术支撑。

**关键词:** 气相分子吸收光谱法; 固定污染源; 有组织废气; 硫化氢; 方法研究; 干扰

## Study on the Determination of Hydrogen Sulfide in Organized Waste Gas from Stationary Pollution Sources Based on Gas-phase Molecular Absorption Spectrometry

Ge Xiaofan

Huace Testing Technology Co., Ltd., Suzhou City, China Jiangsu Suzhou 215000

**Abstract:** This paper establishes a novel method for the determination of hydrogen sulfide in organized waste gas from fixed pollution sources based on gas-phase molecular absorption spectrometry (GPMAS). Addressing the issues of cumbersome operation, poor anti-interference capability, and unstable absorption solutions associated with current national standard methods (e.g., methylene blue spectrophotometry), this study leverages the characteristic that H<sub>2</sub>S can be converted and release gaseous molecules under acidic conditions—molecules that exhibit characteristic absorption of ultraviolet light at specific wavelengths—for quantitative analysis. Systematic optimization was performed on the selection and preparation of sampling absorption solutions, sample pretreatment conditions (acidity, reaction time), and key parameters of GPMAS instruments (carrier gas flow rate, light source wavelength, and temperatures of the reaction tube and detector). This method boasts high sensitivity, excellent selectivity, simple operation, rapid analysis, and notable advantages in resisting interference from complex matrices such as SO<sub>2</sub> and NO<sub>x</sub>. It is suitable for the accurate and rapid determination of trace to high concentrations of H<sub>2</sub>S in organized waste gas from fixed pollution sources, providing a reliable technical support for environmental monitoring and pollution control.

**Keywords:** Gas-phase molecular absorption spectrometry; Fixed pollution sources; Organized waste gas; Hydrogen sulfide; Method research; Interference

## 1 引言

### 1.1 研究背景与意义

随着我国工业化、城镇化的快速发展,大气污染问题日益凸显,已成为制约经济社会可持续发展和影响公众健康的重要因素。固定污染源(如燃煤电厂、石油化工、污水处理厂、垃圾填埋场等)排放的有组织废气是大气污染

物的重要来源之一。除了常规的二氧化硫、氮氧化物和颗粒物外,恶臭及有毒气体污染也备受关注。硫化氢作为一种典型的恶臭和有毒气体,是环境监测和污染控制的重要指标<sup>[1]</sup>。

准确、快速地测定固定污染源废气中的 H<sub>2</sub>S 浓度,对于评估污染源排放水平、检验治理设施效率、执行排放标

准, 以及保护周边环境和人体健康具有至关重要的意义。因此, 开发一种高效、可靠、适应复杂基质的 H<sub>2</sub>S 测定方法, 是当前环境监测领域一项迫切而重要的任务。

气相分子吸收光谱法 (GPMAS) 是 20 世纪 70 年代发展起来的一种分析技术, 其基本原理是: 待测组分在特定化学反应条件下被转化为气态分子 (如 NO、CO、S<sub>2</sub>、Hg 等), 这些气态分子对紫外-可见光区特征谱线具有强烈的吸收, 根据朗伯-比尔定律, 吸光度与气态分子的浓度成正比, 从而实现定量分析。

GPMAS 具有: 高选择性、高灵敏度、分析速度快、抗干扰能力强、环境友好、试剂消耗量少等特点。GPMAS 法已成功应用于水质中氨氮、硫化物、硝酸盐氮等项目的测定, 并成为国家或行业标准方法。然而, 将其应用于固定污染源废气中 H<sub>2</sub>S 测定的报道尚不多见, 具有重要的探索价值和前景<sup>[2]</sup>。

## 1.2 实验部分

方法原理。原理: 固定污染源废气中硫化氢被吸收液 (如碱性溶液) 有效吸收并固定为硫化物 (S<sup>2-</sup>), 加入盐酸后生成硫化氢, 用载气将产生的硫化氢载入气相分子吸收光谱仪的吸光管中, 在特征吸收波长处测得的吸光度与硫化氢的浓度之间的关系符合朗伯-比尔定律<sup>[3]</sup>。

## 2 仪器与试剂

### 2.1 仪器

气相分子吸收光谱仪: 配备自动稀释自动进样器。烟气采样器: 符合 HJ/T 47-1999 要求, 配备加热采样枪、加热导管和保温装置。吸收瓶: 75mL 多孔玻板吸收瓶。实验常用器皿: 容量瓶、移液管、烧杯等, 均为 A 级。超纯水系统: 电阻率  $\geq 18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$  的超纯水。

### 2.2 试剂: 除特殊说明外, 均为分析纯

氢氧化钠 (NaOH)。乙二胺四乙酸二钠 (EDTA-2Na)。盐酸 (HCl), 优级纯。

硫化钠 (Na<sub>2</sub>S · 9H<sub>2</sub>O): 基准试剂或高纯度试剂。氮气: 高纯氮 (纯度  $\geq 99.999\%$ )。

吸收液: 配制不同浓度的 NaOH 和 EDTA 混合溶液进行优化 (见 3.1.1 节)。

硫化氢标准储备液: 准确称取一定量 Na<sub>2</sub>S · 9H<sub>2</sub>O, 用新煮沸并冷却的超纯水溶解, 并加入少量 NaOH 固体以稳定 S<sup>2-</sup>, 定容。临用前用吸收液逐级稀释成所需浓度的标准使用液<sup>[4]</sup>。

## 3 实验优化

采用单因素变量法, 对以下关键条件进行系统优化,

以吸光度值和信噪比为评价指标:

吸收液: 考察不同浓度 NaOH (0.1%-2%) 以及添加不同浓度 EDTA (0.1%-0.5%) 作为稳定剂和掩蔽剂的效果。仪器参数: 优化载气 (N<sub>2</sub>) 流量、反应温度、光源波长、检测器参数等。

### 3.1 吸收液的选择与优化

吸收液需满足两个要求: 高效吸收固定 H<sub>2</sub>S, 并保持 S<sup>2-</sup> 在采样和分析前的稳定性。实验发现, 单纯使用 NaOH 溶液时, 低浓度 (如 0.1%) 吸收效率略有不足, 高浓度 (如 2%) 虽吸收好, 但可能增加后续反应的盐效应。1% 的 NaOH 溶液吸收效率稳定。在此基础上, 加入 EDTA 可有效络合样品中可能存在的重金属离子 (如 Pb<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>), 防止其与 S<sup>2-</sup> 生成沉淀, 起到稳定和掩蔽的双重作用。最终确定最优吸收液为: 含 1% NaOH 和 0.2% EDTA-2Na 的混合水溶液<sup>[5]</sup>。

### 3.2 仪器工作参数的优化

载气流量: 载气流量影响反应生成的气体被带入吸收池的速度和稀释程度。流量过小, 峰形宽, 分析速度慢; 流量过大, 气体在吸收池停留时间短, 吸光度值降低, 且噪声增大。实验优化载气流量为 0.4 L/min, 此时信噪比最高, 峰形尖锐。

测量波长: 对 H<sub>2</sub>S 气体进行紫外波段扫描, 发现在 202nm 附近有较强吸收峰。选择 202.6nm 作为测量波长, 背景噪声较低, 灵敏度高<sup>[6]</sup>。

## 4 实验步骤及方法验证

### 4.1 采样

按照《固定污染源废气监测技术规范》(HJ/T 397-2007) 的要求进行布点和采样。使用烟气采样器, 连接两个内装 50mL 吸收液的 75mL 多孔玻板吸收瓶 (串联), 将采样枪插入烟道采样点, 控制采样流量和采样时间, 确保 H<sub>2</sub>S 被充分吸收。采样结束后, 封闭吸收瓶进出口, 避光冷藏 (4℃) 保存, 并尽快 (建议 24 小时内) 完成分析。

### 4.2 分析步骤

#### 4.2.1 标准曲线绘制

分别准确移取一定体积的硫化氢标准使用液于一系列容量瓶中, 用吸收液定容, 配制成浓度为 0.02, 0.05, 0.10, 0.50, 1.00, 2.00, 5.00 mg/L 的标准系列溶液。按照仪器操作规程, 从低浓度到高浓度依次进样测定, 记录吸光度值。以浓度为横坐标, 吸光度值为纵坐标, 绘制标准曲线, 并得到回归方程。

#### 4.2.2 样品测定

将采集后的吸收液样品摇匀，按与绘制标准曲线相同的条件进行测定，根据测得的吸光度值从标准曲线上查得样品中硫化物的浓度 (C, mg/L)。废气中 H<sub>2</sub>S 的浓度按以下公式计算：

$$\rho = (C - C_0) \times V_{\text{总}} / V_{\text{nd}}$$

式中：

$\rho$ —废气中 H<sub>2</sub>S 的质量浓度，mg/m<sup>3</sup>；

C—样品溶液中硫化物的浓度，mg/L；

C<sub>0</sub>—空白溶液中硫化物的浓度，mg/L；

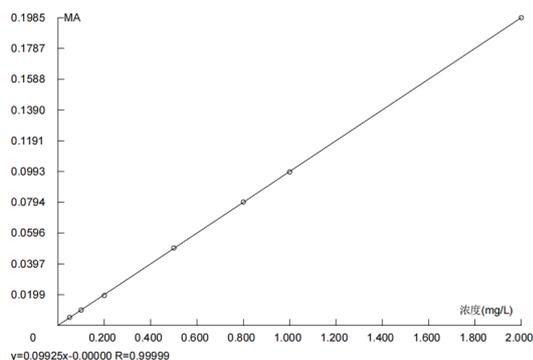
V<sub>总</sub>—样品溶液总体积，L（通常为吸收液体积）；

V<sub>nd</sub>—标准状态下干采气体积，m<sup>3</sup>。

#### 4.3 方法验证

##### 4.3.1 标准曲线

在最优条件下，配制 0.00, 0.05, 0.10, 0.50, 1.00, 2.00, 5.00 mg/L 的硫化氢标准系列溶液进行测定。以浓度 C (mg/L) 为横坐标，吸光度值 A 为纵坐标，进行线性回归，得到回归方程为：A = 0.09925X - 0.0000，相关系数 R = 0.9999。表明该方法在 0.05-5.00 mg/L 范围内线性关系良好。



##### 4.3.2 检出限

按照 HJ 168-2020《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》的要求，对接近预期检出限浓度的空白样品进行 7 次平行测定，计算方法检出限 (MDL) = t<sub>(n-1, 0.99)</sub> × S (其中 S 为 7 次平行测定的标准偏差，n=7 时 t=3.143)。当采样体积为 50L 时，计算得 MDL 为 0.009 mg/m<sup>3</sup>。以 4 倍 MDL 作为方法测定下限 (MQL)，为 0.036 mg/m<sup>3</sup>。此灵敏度完全满足《恶臭污染物排放标准》(GB 14554-93) 等对 H<sub>2</sub>S 的监测要求。

##### 4.3.3 精密度试验

选择低 (0.10 mg/L)、中 (0.50 mg/L)、高 (2.00 mg/L) 三个浓度的硫化氢标准溶液，在同一天内连

续测定 6 次，计算日内精密度 (批内 RSD)；每天测定一次，连续测定 6 天，计算日间精密度 (批间 RSD)。结果如表 1 所示，所有浓度水平的 RSD 均小于 10%，表明该方法具有优良的重复性和再现性。

表1 方法精密度试验结果 (n=6)

浓度水平 (mg/L)	平均值 (mg/L)	RSD (%)
0.10 (低)	0.097	1.06
0.50 (中)	0.464	5.31
2.00 (高)	1.97	2.78

#### 4.4 准确度试验

采集某污水处理厂排气筒的实际废气样品，经测定本底值为 0.1mg/L，分别加入 0.4mg/L、1.0mg/L 硫化氢标准溶液，每个水平平行测定 6 份样品，测得结果分别为：0.516、0.535、0.524、0.519、0.517、0.536；1.17、1.15、1.13、1.12、1.14、1.15 计算加标回收率在 102%-109% 之间，符合环境监测分析对准确度 (通常要求回收率在 80%-120%) 的要求，证明该方法准确可靠<sup>[7]</sup>。

#### 4.5 实际样品测定与对比实验

应用本方法对 10 个不同固定污染源排气筒废气进行了测定，同时采用国家标准方法 (HJ 1388-2024 固定污染源废气 硫化氢的测定 亚甲基蓝分光光度法) 进行对比。测定结果见表 2。相对偏差在 2.5%-14.9%，均小于 20%，表明两种方法测定结果无显著性差异，本方法准确可靠。但在操作上，GPMAS 法更快捷，单个样品分析时间不足 2 分钟，且避免了亚甲基蓝法繁复的显色步骤<sup>[8]</sup>。

表2 GPMAS法与亚甲基蓝法测定实际样品结果对比 (单位: mg/m<sup>3</sup>)

样品序号	GPMAS法mg/m <sup>3</sup>	亚甲基蓝法mg/m <sup>3</sup>	相对偏差%
样品1	0.0051	0.004	12.1
样品2	0.0504	0.047	3.5
样品3	0.0978	0.091	3.6
样品4	0.0071	0.006	8.4
样品5	0.3194	0.336	2.5
样品6	0.2267	0.201	6.0
样品7	0.0998	0.112	5.8
样品8	0.0081	0.006	14.9
样品9	0.0091	0.010	4.7
样品10	0.0433	0.040	4.0

#### 5 结语

本研究成功建立了基于气相分子吸收光谱法 (GPMAS) 测定固定污染源有组织废气中硫化氢 (H<sub>2</sub>S) 的分析方法。通过系统优化，确定了最佳实验条件：以含 1% NaOH 和 0.2% EDTA-2Na 的溶液为吸收液，用 10% 盐酸作为反应酸，仪器载气流量为 0.4 L/min，测量波长为 202.6 nm。该方法线性范围宽 (0.05 - 5.00 mg/L)，检出限低 (0.009 mg/L)，精密度高 (RSD < 10%)，准确度

好（加标回收率 102%–109%），且抗 SO<sub>2</sub>、NO<sub>x</sub> 等常见干扰气体的能力强。与现行的亚甲蓝分光光度法相比，本方法在保证结果准确性的前提下，具有操作简便、分析快速、自动化程度高、干扰小等显著优点。本方法能够满足环境监测对固定污染源废气中 H<sub>2</sub>S 测定的技术要求，具有良好的实用性和推广价值，可为修订相关环境监测标准方法提供有益的技术参考和数据支持。

#### 参考文献：

[1] 国家环境保护总局. HJ 1076-2019 固定污染源废气硫化氢的测定亚甲蓝分光光度法（S）. 北京：中国环境科学出版社，2019.

[2] 孙仕萍，郝俊，张霖琳等. 气相分子吸收光谱法测定水中硫化物的研究[J]. 中国环境监测，2010,26(4):36-39.

[3] 崔连喜，王华，刘保献. 气相分子吸收光谱法在环境监测中的应用进展[J]. 分析测试技术与仪器，

2015,21(2):77-82.

[4] 国家环境保护总局. HJ/T397-2007 固定源废气监测技术规范[S]. 北京：中国环境科学出版社，2007.

[5] 魏复盛等. 水和废水监测分析方法（第四版）[M]. 北京：中国环境科学出版社，2002.

[6] American Public Health Association (APHA). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 23rd Edition[M].2017.

[7] 李绍隆，吴旦立. 气相分子吸收光谱法及其应用[M]. 北京：化学工业出版社，2007.

[8] 樊强，刘伟，王华等. 气相分子吸收光谱法快速测定海水中的硫化物[J]. 环境化学，2018,37(11):2501-2507.

作者简介：戈晓帆（1989.09-），男，汉族，江苏省苏州市，本科，中级工程师，项目负责人，研究方向：环境检测研究。