

F-HZ-HJ-DQ-0138

环境空气—二氧化硫的测定—甲醛吸收—副玫瑰苯胺分光光度法

1 范围

本方法规定了甲醛副玫瑰苯胺分光光度法测定环境空气中的二氧化硫。

本方法适用于环境空气中二氧化硫的测定。

当用 10mL 吸收液采样 30L 时, 本法测定下限为 $0.007\text{mg}/\text{m}^3$; 当用 50mL 吸收液连续 24h 采样 300L 时, 空气中二氧化硫的测定下限为 $0.003\text{mg}/\text{m}^3$ 。

主要干扰物为氮氧化物、臭氧及某些重金属元素。样品放置一段时间可使臭氧自动分解; 加入氨磺酸钠溶液可消除氮氧化物的干扰; 加入 CDTA 可以消除或减少某些金属离子的干扰。在 10mL 样品中存在 $50\mu\text{g}$ 钙、镁、铁、镍、镉、铜等离子及 $5\mu\text{g}$ 二价锰离子时, 不干扰测定。

2 原理

二氧化硫被甲醛缓冲溶液吸收后, 生成稳定的羟甲基磺酸加成化合物。在样品溶液中加入氢氧化钠使加成化合物分解, 释放出二氧化硫与副玫瑰苯胺、甲醛作用, 生成紫红色化合物, 用分光光度计在 577nm 处进行测定。

3 试剂

除非另有说明, 分析时均使用符合国家标准和分析纯试剂和蒸馏水或同等纯度的水。

3.1 氢氧化钠溶液: $c(\text{NaOH}) = 1.5\text{mol}/\text{L}$ 。

3.2 环己二胺四乙酸二钠溶液: $c(\text{CDTA}-2\text{Na}) = 0.05\text{mol}/\text{L}$ 。

称取 1.82g 反式 1,2-环己二胺四乙酸[(trans-1,2-cyclohexylen edinitrilo) tetraacetic acid, 简称 CDTA], 加入氢氧化钠溶液 (3.4) 6.5mL, 用水稀释至 100mL。

3.3 甲醛缓冲吸收液贮备液: 吸取 36%~38% 的甲醛溶液 5.5mL, CDTA-2Na 溶液 (3.2) 20.00mL; 称取 2.04g 邻苯二甲酸氢钾, 溶于少量水中; 将三种溶液合并, 再用水稀释至 100mL, 贮于冰箱可保存 1 年。

3.4 甲醛缓冲吸收液: 用水将甲醛缓冲吸收液贮备液 (3.3) 稀释 100 倍而成。临用现配。

3.5 氨磺酸钠溶液: $0.60\text{g}/100\text{mL}$ 。称取 0.60g 氨磺酸 ($\text{H}_2\text{NSO}_3\text{H}$) 置于 100mL 容量瓶中, 加入 4.0mL 氢氧化钠溶液 (3.1), 用水稀释至标线, 摇匀。此溶液密封保存可用 10 天。

3.6 碘贮备液: $c = (1/2 \text{I}_2) = 0.1\text{mol}/\text{L}$ 。称取 12.7g 碘 (I_2) 于烧杯中, 加入 40g 碘化钾和 25mL 水, 搅拌至完全溶解, 用水稀释至 1000mL, 贮存于棕色细口瓶中。

3.7 碘溶液: $c(1/2\text{I}_2) = 0.05\text{mol}/\text{L}$ 。量取碘贮备液 (3.6) 250mL, 用水稀释至 500mL, 贮于棕色细口瓶中。

3.8 淀粉溶液: $0.5\text{g}/100\text{mL}$ 。称取 0.5g 可溶性淀粉, 用少量水调成糊状, 慢慢倒入 100mL 沸水中, 继续煮沸至溶液澄清, 冷却后贮于试剂瓶中。临用现配。

3.9 碘酸钾标准溶液: $c(1/6\text{KIO}_3) = 0.1000\text{mol}/\text{L}$ 。称取 3.5667g 碘酸钾 (KIO_3 优级纯, 经 110°C 干燥 2h) 溶于水, 移入 1000mL 容量瓶中, 用水稀释至标线, 摇匀。

3.10 盐酸溶液 (1+9)。

3.11 硫代硫酸钠贮备液: $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0.10\text{mol}/\text{L}$ 。称取 25.0g 硫代硫酸钠 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), 溶于 1000mL 新煮沸但已冷却的水中, 加入 0.2g 无水碳酸钠, 贮于棕色细口瓶中, 放置一周后备用。如溶液呈现混浊, 必须过滤。

3.12 硫代硫酸钠标准溶液: $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0.05\text{mol}/\text{L}$ 。取 250mL 硫代硫酸钠贮备液 (3.11) 置于 500mL 容量瓶中, 用新煮沸但已冷却的水稀释至标线, 摇匀。

标定方法: 吸取三份 10.00mL 碘酸钾标准溶液 (3.9) 分别置于 250mL 碘量瓶中, 加 70mL 新煮沸但已冷却的水, 加 1g 碘化钾, 振摇至完全溶解后, 加 10mL 盐酸溶液 (3.10), 立即盖

好瓶塞，摇匀。于暗处放置 5min 后，用硫代硫酸钠标准溶液（3.12）滴定溶液至浅黄色，加 2mL 淀粉溶液（3.8），继续滴定溶液至蓝色刚好褪去为终点。硫代硫酸钠标准溶液的浓度按下式计算：

$$c = \frac{0.1000 \times 10.00}{V}$$

式中：c ——硫代硫酸钠标准溶液的浓度，mol/L；

V ——滴定所耗硫代硫酸钠标准溶液的体积，mL。

3.13 乙二胺四乙酸二钠盐（EDTA）溶液：0.05g/100mL。称取 0.25g EDTA[—CH₂N(CH₂COONa)CH₂COOH]₂·H₂O 溶于 500mL 新煮沸但已冷却的水中。临用现配。

3.14 二氧化硫标准溶液：称取 0.200g 亚硫酸钠（Na₂SO₃），溶于 200mL EDTA—2Na 溶液（3.13）中，缓缓摇匀以防充氧，使其溶解。放置 2~3h 后标定。此溶液每毫升相当于 320~400μg 二氧化硫。

标定方法：吸取三份 20.00mL 二氧化硫标准溶液（3.14），分别置于 250mL 碘量瓶中，加入 50mL 新煮沸但已冷却的水，20.00mL 碘溶液（3.7）及 1mL 冰乙酸，盖塞、摇匀。于暗处放置 5min 后，用硫代硫酸钠标准溶液（3.12）滴定溶液至浅黄色，加入 2mL 淀粉溶液（3.8），继续滴定至溶液蓝色刚好褪去为终点。记录滴定硫代硫酸钠标准溶液的体积 V，mL。

另吸取三份 EDTA—2Na 溶液（3.13）20mL，用同法进行空白试验。记录滴定硫代硫酸钠标准溶液（3.12）的体积 V₀，mL。

平行样滴定所耗硫代硫酸钠标准溶液体积之差应不大于 0.04mL。取其平均值。二氧化硫标准溶液浓度按下式计算：

$$C = \frac{(V_0 - V) \times C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \times 32.02}{20.00} \times 1000$$

式中：C ——二氧化硫标准溶液的浓度，μg/mL；

V₀ ——空白滴定所耗硫代硫酸钠标准溶液的体积，mL；

V ——二氧化硫标准溶液滴定所耗硫代硫酸钠标准溶液的体积，mL；

C（Na₂S₂O₃）——硫代硫酸钠标准溶液（3.12）的浓度，mol/L；

32.02 ——二氧化硫（1/2SO₂）的摩尔质量。

标定出准确浓度后，立即用吸收液（3.4）稀释为每毫升含 10.00μg 二氧化硫的标准溶液贮备液，临用时再用吸收液（3.4）稀释为每毫升含 1.00μg 二氧化硫的标准溶液。在冰箱中 5℃保存。10.00μg/mL 的二氧化硫标准溶液贮备液可稳定 6 个月；1.00μg/mL 的二氧化硫标准溶液可稳定 1 个月。

3.15 副玫瑰苯胺（pararosaniline，简称 PRA，即副品红，对品红）贮备液，0.20g/100mL。其纯度应达到质量检验的指标（见附录 A）。

3.16 PRA 溶液：0.5g/L。吸取 25.00mL PRA 贮备液（3.15）于 100mL 容量瓶中，加 30mL 85% 的浓磷酸，12mL 浓盐酸，用水稀释至标线，摇匀，放置过夜后使用。避光密封保存。

4 仪器

除一般通用化学分析仪器外，还应具备：

4.1 分光光度计（可见光波长 380~780nm）。

4.2 多孔玻板吸收管 10mL，用于短时间采样。多孔玻板吸收瓶 50mL，用于 24h 连续采样。

4.3 恒温水浴器：广口冷藏瓶内放置圆形比色管架，插一支长约 150mm，0~40℃ 的酒精温度计，其误差应不大于 0.5℃。

4.4 具塞比色管：10mL。

4.5 空气采样器：用于短时间采样的普通空气采样器，流量范围 0~1L/min。用于 24h 连续采样的采样器应具有恒温、恒流、计时、自动控制仪器开关的功能。流量范围 0.2~0.3L/min。

各种采样器均应在采样前进行气密性检查和流量校准。吸收器的阻力和吸收效率应满足

技术要求。

5 采样

5.1 短时间采样：根据空气中二氧化硫浓度的高低，采用内装 10mL 吸收液的 U 形多孔玻板吸收管，以 0.5L/min 的流量采样。采样时吸收液温度的最佳范围在 23~29℃。

5.2 24h 连续采样：用内装 50mL 吸收液的多孔玻板吸收瓶，以 0.2~0.3L/min 的流量连续采样 24h。吸收液温度须保持在 23~29℃ 范围。

5.3 放置在室（亭）内的 24h 连续采样器，进气口应连接符合要求的空气质量集中采样管路系统，以减少二氧化硫气样进入吸收器前的损失。

5.4 样品运输和储存过程中，应避光保存。

6 操作步骤

6.1 校准曲线的绘制

取 14 支 10mL 具塞比色管，分 A、B 两组，每组 7 支，分别对应编号。A 组按表 1 配制校准溶液系列：

表 1

管 号	0	1	2	3	4	5	6
二氧化硫标准溶液，mL	0	0.50	1.00	2.00	5.00	8.00	10.00
甲醛缓冲吸收液，mL	10.00	9.50	9.00	8.00	5.00	2.00	0
二氧化硫含量，μg	0	0.50	1.00	2.00	5.00	8.00	10.00

B 组各管加入 1.00mL PRA 溶液（3.15），A 组各管分别加入 0.5mL 氨磺酸钠溶液（3.5）和 0.5mL 氢氧化钠溶液（3.1），混匀。再逐管迅速将溶液全部倒入对应编号并盛有 PRA 溶液的 B 管中，立即具塞混匀后放入恒温水浴中显色。显色温度与室温之差应不超过 3℃，根据不同季节和环境条件按表 2 选择显色温度与显色时间：

表 2

显色温度，℃	10	15	20	25	30
显色时间，min	40	25	20	15	5
稳定时间，min	35	25	20	15	10
试剂空白吸光度 A_0	0.03	0.035	0.04	0.05	0.06

在波长 577nm 处，用 1cm 比色皿，以水为参比溶液测量吸光度。

用最小二乘法计算校准曲线的回归方程：

$$Y = bX + a$$

式中：Y ——（A— A_0 ）校准溶液吸光度 A 与试剂空白吸光度 A_0 之差；

X ——二氧化硫含量，μg；

b ——回归方程的斜率（由斜率倒数求得校正因子： $B_s = 1/b$ ）；

a ——回归方程的截距（一般要求小于 0.005）。

本方法的校准曲线斜率为 0.044 ± 0.002 ，试剂空白吸光度 A。在显色规定条件下波动范围不超过 ±15%。

正确掌握本方法的显色温度、显色时间，特别在 25~30℃ 条件下，严格控制反应条件是实验成败的关键。

6.2 样品测定

6.2.1 样品溶液中如有混浊物，则应离心分离除去。

6.2.2 样品放置 20min，以使臭氧分解。

6.2.3 短时间采样：将吸收管中样品溶液全部移入 10mL 比色管中，用吸收液（3.4）稀释至标线，加 0.5mL 氨磺酸钠溶液（3.5），混匀，放置 10min 以除去氮氧化物的干扰，以下步骤同校准曲线的绘制。

如样品吸光度超过校准曲线上限，则可用试剂空白溶液稀释，在数分钟内再测量其吸光度，但稀释倍数不要大于 6。

6.2.4 连续 24h 采样：将吸收瓶中样品溶液移入 50mL 容量瓶（或比色管）中，用少量吸收溶液洗涤吸收瓶，洗涤液并入样品溶液中，再用吸收液（3.4）稀释至标线。吸取适量样品溶液（视浓度高低而决定取 2~10mL）于 10mL 比色管中，再用吸收液（3.4）稀释至标线，加 0.5mL 氨磺酸钠溶液（3.5），混匀，放置 10min 以除去氮氧化物的干扰，以下步骤同校准曲线的绘制。

7 结果计算

空气中二氧化硫的浓度按下式计算：

$$C(\text{SO}_2, \text{mg}/\text{m}^3) = \frac{(A - A_0) \times B_s}{V_s} \times \frac{V_t}{V_a}$$

式中：A——样品溶液的吸光度；

A_0 ——试剂空白溶液的吸光度；

B_s ——校正因子， $\mu\text{g} \cdot \text{SO}_2/12\text{mL}/A$ ；

V_t ——样品溶液总体积，mL；

V_a ——测定时所取样品溶液体积，mL；

V_s ——换算成标准状况下（0℃，101.325kPa）的采样体积，L。

二氧化硫浓度计算结果应准确到小数点后第三位。

8 精密度和准确度

10 个实验室对含二氧化硫浓度为 0.101 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 和 0.515 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的统一样品进行了测定。

8.1 精密度

重复性相对标准偏差：分别小于 3.5% 和 1.4%；

再现性相对标准偏差：分别小于 6.2% 和 3.8%；

8.2 准确度

实际样品加标回收率：105 个浓度在 0.01~1.70 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的实际样品的加标回收率为 96.8%~108.2%。

9 参考文献

GB/T 15262-94

附录 A 副玫瑰苯胺提纯及质量检验方法

A1 试剂提纯方法

取正丁醇和 1mol/L 盐酸溶液各 500mL，放入 1000mL 分液漏斗中盖塞振摇 3min，使其互溶达到平衡，静置 15min，待完全分层后，将下层水相（盐酸溶液）和上层有机相（正丁醇），分别转入试剂瓶中备用。称取 0.100g 副玫瑰苯胺放入小烧杯中，加平衡过的 1mol/L 盐酸溶液 40mL，用玻璃棒搅拌至完全溶解后，转入 250mL 分液漏斗中，再用平衡过的正丁醇 80mL 分数次洗涤小烧杯，洗液并入分液漏斗中。盖塞，振摇 3min，静置 15min，待完全分层后，将下层水相转入另一 250mL 分液漏斗中，再加 80mL 平衡过的正丁醇，按上述操作萃取。按此操作每次用 40mL 平衡过的正丁醇重复萃取 9~10 次后，将下层水相滤入 50mL 容量瓶中，并用 1mol/L 盐酸溶液稀释至标线，混匀。此 PRA 贮备液浓度约为 2g/L，呈桔黄色。

A2 试剂质量检验方法

A2.1 贮备液的检验

吸取 1.00mL 副玫瑰苯胺贮备液于 100mL 容量瓶中，用水稀释至标线。摇匀。取此稀释液 5.00mL 于 50mL 容量瓶中，加 5.00mL 1.0mol/L 乙酸—乙酸钠溶液[称取 13.6g 乙酸钠 ($\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)，溶于水，移入 100mL 容量瓶中，加 5.7mL 冰乙酸，用水稀释至标线，摇匀。此溶液 pH 为 4.7]，用水稀释至标线，摇匀，1h 后测量光谱吸收曲线，在波长 540nm 处有最大吸收峰。

A2.2 使用液的检验

用 2g/L PRA 贮备液配制的 0.5g/L PRA 溶液 (3.16) 按本标准绘制校准曲线时，在波长 577nm 处，用 1cm 比色皿，测量试剂空白溶液的吸光度应不超过以下数据：

10℃ 0.03A；20℃ 0.04A；25℃ 0.05A；30℃ 0.06A

在给定条件下，校准曲线的斜率为 $0.044 \pm 0.002 \text{A}/\mu\text{g} \cdot \text{SO}_2/12\text{mL}$ 。