

中华人民共和国国家标准

居住区大气中二氧化硫卫生 检验标准方法 甲醛溶液吸收 - 盐酸副玫瑰苯胺分光光度法

GB/T 16128—1995

Standard method for hygienic examination of
sulfur dioxide in air of residential areas
—Formaldehyde solution sampling-pararosaniline
hydrochloride spectrophotometric method

1 主题内容与适用范围

本标准规定了用甲醛溶液吸收-盐酸副玫瑰苯胺分光光度法测定居住区大气中二氧化硫的浓度。
本标准适用于居住区大气中二氧化硫浓度的测定,也适用于室内和公共场所空气中二氧化硫浓度的测定。

2 引用标准

GB 5275 气体分析 校准用混合气体的制备称量法

GB 8913 居住区大气中二氧化硫卫生标准检验方法 四氯汞盐盐酸副玫瑰苯胺分光光度法

3 原理

空气中的二氧化硫被甲醛缓冲溶液吸收后,生成稳定的羟基甲基磺酸,加碱后,与盐酸副玫瑰苯胺作用,生成紫红色化合物,以比色定量。

4 试剂和材料

本法所用试剂纯度除特别注明外均为分析纯,水为重蒸馏水或去离子水;亦可用石英蒸馏器的一次水。

4.1 吸收液(甲醛-邻苯二甲酸氢钾缓冲液)

4.1.1 贮备液:称量 2.04 g 邻苯二甲酸氢钾和 0.364 g 乙二胺四乙酸二钠(简称 EDTA-2Na)溶于水中,移入 1 L 容量瓶中,再加入 5.30 mL 37% 甲醛溶液,用水稀释至刻度。贮于冰箱,可保存一年。

4.1.2 工作溶液:临用时,将上述吸收贮备液用水稀释 10 倍。

4.2 2 mol/L 氢氧化钠溶液:称取 8.0 g 氢氧化钠溶于 100 mL 水中。

4.3 0.3% 氨基磺酸钠溶液:称取 0.3 g 氨基磺酸,加入 3.0 mL 2 mol/L 氢氧化钠溶液,用水稀释至 100 mL。

4.4 0.025% 盐酸副玫瑰苯胺溶液。

4.4.1 1 mol/L 盐酸溶液:量取浓盐酸(优级纯, $\rho_{20}=1.19$ g/mL)86 mL,用水稀释至 1 000 mL。

4.4.2 4.5 mol/L 磷酸溶液:量取浓磷酸(优级纯, $\rho_{20}=1.69$ g/mL)307 mL,用水稀释至 1 L。

国家技术监督局 1995-12-15 批准

1996-07-01 实施

4.4.3 0.25%盐酸副玫瑰苯胺贮备液¹⁾:称取0.125 g 盐酸副玫瑰苯胺(简称PRA, $C_{19}H_{18}N_3Cl \cdot 3HCl$),按附录A提纯,用1 mol/L 盐酸溶液稀释至50 mL。

4.4.4 0.025%盐酸副玫瑰苯胺工作液:吸取0.25%的贮备液25 mL,移入250 mL 容量瓶中,用4.5 mol/L磷酸溶液稀释至刻度,放置24 h后使用。此溶液避光密封保存,可使用9个月。

注:1) 若有市售的0.25%的PRA 贮备液可直接稀释使用。

4.5 二氧化硫标准溶液

4.5.1 二氧化硫标准贮备液:称取0.2 g 亚硫酸钠(Na_2SO_3)及0.01 g 乙二胺四乙酸二钠盐(EDTA-2Na)溶于200 mL 新煮沸并冷却的水中。此溶液每毫升含有相当于320~400 μg 二氧化硫。溶液需放置2~3 h后标定其准确浓度。标定方法同GB 8913 附录B。按标定计算的结果,立即用吸收液稀释成每毫升含25 μg 二氧化硫的标准贮备液,于冰箱贮存可保存三个月。

4.5.2 二氧化硫标准工作溶液:用吸收液将标准贮备液稀释成每毫升含5 μg 二氧化硫的标准工作液,贮于冰箱可保存一个月。25℃以下室温条件可保存3天。

5 仪器与设备

5.1 吸收管:普通型多孔玻板吸收管,可装10 mL 吸收液,用于30~60 min 采样;大型多孔玻板吸收管可装50 mL 吸收液,用于24 h 采样。

5.2 空气采样器:流量范围0.1~1 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%。

5.3 具塞比色管:25 mL。

5.4 分光光度计:用10 mm 比色皿,在波长570 nm 处测吸光度。

5.5 恒温水浴(0~40℃):要求可控制温度误差 $\pm 1^\circ C$ 。

5.6 可调定量加液器:5 mL,加液管口内径 $\phi 1.5 \sim 2$ mm。

6 采样

6.1 30~60 min 样品

用普通型多孔玻板吸收管,内装8 mL 吸收液,以0.5 L/min 流量,采样30~60 min。

6.2 24 h 样品

用大型多孔玻板吸收管内装50 mL 吸收液,以0.2~0.3 L/min 流量,采样24 h。

采样时吸收液温度应保持在30℃以下;采样、运输、贮存过程中要避免日光直接照射样品。及时记录采样点气温和大气压力。当气温高于30℃时,样品若不能当天分析,应贮于冰箱。

7 分析步骤

7.1 标准曲线的绘制

7.1.1 用二氧化硫标准工作液绘制标准曲线。

7.1.1.1 用6支25 mL 比色管,按表1 制备标准系列。

表1 二氧化硫标准系列

管号	0	1	2	3	4	5
标准工作液, mL	0	0.20	1.00	2.00	3.00	4.00
吸收液, mL	10.0	9.8	9.0	8.0	7.0	6.0
二氧化硫含量, μg	0	1	5	10	15	20

各管中分别加入1.0 mL 0.3% 氨基磺酸钠溶液、0.5 mL 2.0 mol/L 氢氧化钠溶液和1 mL 水,充分

混匀后,再用可调定量加液器将 2.5 mL 0.025%PRA 溶液快速射入混合溶液中,立即盖塞颠倒混匀(如无可调定量加液器也可采用倒加 PRA 溶液:将加入氨磺酸钠溶液、氢氧化钠溶液和水的混合溶液混匀后,再倒入事先装有 2.5 mL 0.025%PRA 溶液的另一组比色管中,立即盖塞颠倒混匀),放入恒温水浴中显色。可根据不同季节的室温从表 2 中选择最接近室温的显色温度和时间。

表 2 显色温度与时间

显色温度,℃	10	15	20	25	30
显色时间,min	40	20	15	10	5
稳定时间,min	50	40	30	20	10

7.1.1.2 于波长 570 nm 处,用 10 mm 比色皿,以水为参比,测定吸光度。以吸光度对二氧化硫含量(μg)绘制标准曲线,并计算回归直线的斜率。

标准曲线斜率 b 应为 0.035 ± 0.003 吸光度/ μg 二氧化硫。相关系数应大于 0.999。以斜率倒数作为样品测定的计算因子 B_s ($\mu\text{g}/\text{吸光度}$)。

7.1.2 用二氧化硫标准气绘制标准曲线

用渗透管配制标准气体的装置与方法参见 GB 5275。

7.1.2.1 不同浓度标准气采样的具体操作同 GB 8913 中 6.1.2.1。

7.1.2.2 将各浓度标准气采得的样品移入 25 mL 比色管,按 7.1.1 用标准工作液绘制标准曲线的操作步骤测定各浓度标准气的吸光度,以吸光度对二氧化硫标准气的浓度($\mu\text{g}/\text{m}^3$)绘制标准曲线,所得斜率 b 的倒数 B_g 为样品测定的计算因子。

7.2 样品测定

7.2.1 采样后,如发现样品溶液有颗粒物,应用离心除去。

7.2.1.1 30~60 min 样品:可直接将吸收管中样品溶液移入 25 mL 比色管,用 2 mL 吸收液分两次洗吸收管,合并洗液于比色管中,用水将吸收液体积补足至 10 mL。放置 20 min,使臭氧完全分解,再进行分析。

7.2.1.2 24 h 样品:将样品用水补足至 50 mL,混匀后,取 10 mL 于 25 mL 比色管中,放置 20 min 后进行分析。

7.2.2 在每批样品测定的同时,用 10 mL 未采样的吸收液作试剂空白测定,并配制一个含 10 μg 二氧化硫的标准控制管,作样品分析中质量控制用。

7.2.3 样品溶液、试剂空白和标准控制管按 7.1.1 进行测定。

样品的测定条件应与标准曲线的测定条件控制一致。

8 结果计算

8.1 将采样体积按式(1)换算成标准状况下的采样体积。

$$V_0 = V_t \times \frac{p}{p_0} \times \frac{T_0}{t + 273} \dots\dots\dots (1)$$

式中: V_0 ——标准状况下的采样体积, L;

V_t ——采样体积,由采气流量乘以采样时间而得, L;

T_0 ——标准状况的绝对温度, 273K;

p_0 ——标准状况的大气压力, 101.3 kPa;

p ——采样时的大气压力, kPa;

t ——采样时的空气温度, °C。

8.2 空气中的二氧化硫浓度计算

8.2.1 用二氧化硫标准溶液制备标准曲线时,用式(2)计算样品浓度。

$$c = \frac{(A - A_0) \times B_s}{V_0} \times D \quad \dots\dots\dots(2)$$

式中: c ——二氧化硫的浓度, mg/m^3 ;

A ——样品的吸光度;

A_0 ——试剂空白吸光度;

B_s ——由 7.1.1 得到的计算因子, $\mu\text{g}/\text{吸光度}$;

D ——稀释倍数(30~60 min 样品为 1, 24 h 样品为 5)。

8.2.2 用二氧化硫标准气制备标准曲线时,用式(3)计算样品浓度。

$$c = \frac{(A - A_0) \times B_g}{1\ 000} \quad \dots\dots\dots(3)$$

式中: c ——二氧化硫浓度, mg/m^3 ;

A ——样品吸光度;

A_0 ——试剂空白吸光度;

B_g ——计算因子, $\mu\text{g}/(\text{m}^3 \cdot \text{吸光度})$ 。

9 精密度与准确度

9.1 方法的重现性:用标准溶液制备标准曲线时,各浓度点重复测定的平均相对标准偏差为 4.5%; $5\ \mu\text{g}/10\ \text{mL}$ 的标准样品,重复测定的相对标准偏差小于 5%;标准气的浓度为 $100\sim 200\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ 时,测定值与标准值的相对误差小于 20%。

9.2 样品加标回收率为 101% ($n=13$)。

9.3 灵敏度

10 mL 吸收液中含有 $1\ \mu\text{g}$ 二氧化硫应有 0.035 ± 0.003 吸光度。

9.4 检出下限

检出下限为 $0.3\ \mu\text{g}/10\ \text{mL}$ (按与吸光度 0.01 相对应的浓度计)。若采样体积为 20 L 时,则最低检出浓度为 $0.015\ \text{mg}/\text{m}^3$;当用 50 mL 吸收液,24 h 采样体积为 300 L,取 10 mL 样品溶液测定时,最低检出浓度 $0.005\ \text{mg}/\text{m}^3$ 。

9.5 测定范围

测定范围为 10 mL 样品溶液中含 $0.3\sim 20\ \mu\text{g}$ 二氧化硫。若采样体积为 20 L 时,则可测浓度范围为 $0.015\sim 1\ \text{mg}/\text{m}^3$ 。

9.6 干扰及排除

空气中一般浓度水平的某些重金属和臭氧、氮氧化物不干扰本法测定。当 10 mL 样品溶液中含有 $1\ \mu\text{g}\ \text{Mn}^{2+}$ 或 $0.3\ \mu\text{g}$ 以上 Cr^{6+} 时,对本方法测定有负干扰。加入环己二胺四乙酸二钠(简称 CDTA)可消除 $2\ \mu\text{g}/10\ \text{mL}$ 浓度的 Mn^{2+} 的干扰;增大本方法中的加碱量(如加 $2.0\ \text{mol}/\text{L}$ 的氢氧化钠溶液 $1.5\ \text{mL}$)可消除 $1\ \mu\text{g}/10\ \text{mL}$ 浓度的 Cr^{6+} 的干扰。

为减少 Cr^{6+} 的干扰,本方法所用的所有玻璃器皿不得用铬酸洗液处理而应采用 10% 的盐酸溶液浸泡处理后洗涤晾干使用。

10 注意事项

10.1 本方法克服了四氯汞盐吸收-盐酸副玫瑰苯胺分光光度法对显色温度的严格要求,适宜的显色温度范围较宽($15\sim 25\ ^\circ\text{C}$),可根据室温加以选择。但样品应与标准曲线在同一温度、时间条件下显色测定。

10.2 当采样区域大气中锰含量较高时,吸收液应按以下步骤配制。

10.2.1 $0.05\ \text{mol}/\text{L}$ 环己二胺四乙酸二钠溶液:称取 $1.82\ \text{g}$ 反式-1,2-环己二胺四乙酸[(trans-1,2-Cy-

clohexylenedinitrilo) tetraacetic acid,以下简称 CDTA]溶解于 5.0 mL 2 mol/L 氢氧化钠溶液中,用水稀释至 100 mL。

10.2.2 0.001 mol/L CDTA 应用液:将 0.05 mol/L 的 CDTA 溶液稀释 50 倍。

10.2.3 工作溶液:使用时将吸收液贮备液(4.1.1)和 CDTA 应用液 1:1 混合,混合液再用水稀释 5 倍。

附录 A
盐酸副玫瑰苯胺的纯化
(补充件)

A1 取正丁醇和 1.0 mol/L 盐酸溶液各 500 mL,放入 1 000 mL 分液漏斗中,振摇 3~5 min,使其互溶达到平衡,分离备用。

A2 称取 0.125 g 盐酸副玫瑰苯胺(简称 PRA, $C_{19}H_{18}N_3Cl \cdot 3HCl$),放入 100 mL 烧杯中,加 50 mL 平衡过的 1.0 mol/L 盐酸溶液,完全溶解后移入 250 mL 分液漏斗中。

A3 用 80 mL 平衡过的正丁醇分数次洗烧杯,洗涤液并入同一分液漏斗中,振摇 3 min,静置分层。

A4 下层水相放入另一 250 mL 分液漏斗中,再加 40 mL 平衡过的正丁醇,依上法反复提取 8~10 次后,将水相滤入 50 mL 容量瓶中,用 1.0 mol/L 盐酸溶液稀释至刻度,摇匀。此 PRA 贮备液为橙黄色。

A5 贮备液纯度检验

A5.1 PRA 溶液在乙酸-乙酸钠缓冲溶液中,于波长 540 nm 处有最大吸收峰。吸取该贮备液 1 mL,用水稀释至 100 mL。取此稀释液 5 mL 于 50 mL 容量瓶中,加 1.0 mol/L 乙酸-乙酸钠缓冲液 5 mL,用水稀释至刻度,1 h 后,测定吸收峰。

A5.2 用 0.25% PRA 贮备液按 3.4.4 配制的 0.025% PRA 工作液,作试剂空白测定(见 7.1),吸光度不超过表 A1 中的限值:

表 A1 不同温度下吸光度的限值

温度,℃	吸 光 度	温度,℃	吸 光 度
10	0.03	20	0.04
25	0.05	30	0.06