

中华人民共和国国家标准

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

UDC 614.78:613
.15:546.22
.31
GB 8913—88

Hygienic determination method of sulfur
dioxide in air of residential areas—Tetra-
chloromercurate (TCM) - pararosaniline
spectrophotometric method

1 适用范围

本标准适用于居住区大气中二氧化硫质量浓度的测定。

1.1 灵敏度

最终比色体积为25ml时，1 μg 二氧化硫应有0.03吸光度。

1.2 检出下限

本法检出下限为0.75 μg 。采样体积为30L时，最低检出浓度为25 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

1.3 浓度测定范围

用10ml样品溶液，本法的线性范围为0.8~27 μg ，按本法规定的采样条件，30~60min样品可测浓度范围是25~1000 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，24h样品可测范围是13~500 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

1.4 干扰及排除

对已知的各种干扰，本法已采取有效措施进行排除，其中二氧化氮加氨基磺酸去除；臭氧通过分析前放置20min使其分解；重金属用EDTA二钠盐和磷酸进行络合和隐蔽，在10ml样品液中存在60 $\mu\text{g}\text{Fe}^{3+}$ ，10 $\mu\text{g}\text{Mn}^{2+}$ ，10 $\mu\text{g}\text{Cr}^{3+}$ ，10 $\mu\text{g}\text{Cu}^{2+}$ 和22 $\mu\text{g}\text{V}^{5+}$ 对本法不干扰，氨、硫化物和醛类不干扰二氧化硫的测定。

2 原理

空气中的二氧化硫用四氯汞钾溶液吸收后，与甲醛和盐酸副玫瑰苯胺（PRA）反应产生紫红色，根据生成颜色的深浅，比色定量。

3 试剂

所用的一般试剂纯度应为分析纯，基准试剂要求为优级纯。所有的实验用水均为重蒸馏水或去离子水，水质在25 $^{\circ}\text{C}$ 时电导率应小于1.0 $\mu\text{S}/\text{cm}$ ，pH6.0~7.2。

3.1 吸收液*（0.04 mol/L四氯汞钾溶液）

称取10.86g二氯化汞，5.96g氯化钾，0.066g乙二胺四乙酸二钠盐溶于水中，并稀释至1000ml。

* 吸收液毒性较大，取用时必须十分小心，接触到皮肤时，应立即用水冲洗，含吸收液的废液应集中处理，处理方法见附录C。

3.2 0.6%氨基磺酸溶液

称取0.6g氨基磺酸，溶于100ml水中，此试剂应每天新鲜配制。

3.3 0.2% 甲醛溶液

量取含量为36%~38%的甲醛1 ml, 用水稀释到200 ml, 此试剂应每天新鲜配制。

3.4 0.016% 盐酸副玫瑰苯胺溶液

3.4.1 1 mol/L 盐酸溶液: 量取浓盐酸(比重约1.19 g/ml) 86 ml, 用水稀释到1000 ml。

3.4.2 3 mol/L 磷酸溶液: 量取浓磷酸(比重约1.69 g/ml) 205 ml, 用水稀释到1000 ml。

3.4.3 0.2% 盐酸副玫瑰苯胺贮备溶液: 准确称取0.200 g 盐酸副玫瑰苯胺盐酸盐(PRA, 其纯度不得少于95%, 纯度检验方法见附录A) 溶于100 ml 盐酸溶液中。

3.4.4 0.016% 盐酸副玫瑰苯胺工作溶液: 准确量取贮备溶液20 ml* 于250 ml 容量瓶中, 加25 ml 磷酸溶液, 并用水稀释到刻度。本液于暗处保存可放置六个月。

* 贮备溶液的用量应按PRA纯度检验结果作修正, 以100%减去纯度百分比, 每缺1%, 贮备溶液用量再增加0.2 ml。

3.5 二氧化硫标准溶液

3.5.1 亚硫酸钠标准贮备溶液: 称取0.200 g 亚硫酸钠(Na_2SO_3) 溶解于250 ml 新煮沸放冷的水中, 此液每毫升含有相当于320~400 μg 二氧化硫。准确浓度按附录B的方法进行标定。二氧化硫的准确浓度是用加过量碘液氧化后, 用硫代硫酸钠标准溶液回滴后计算出来的。

3.5.2 亚硫酸钠标准工作液: 按标定计算的结果, 用吸收液将标准贮备溶液稀释成每毫升含5 μg 二氧化硫的标准工作液。

3.6 二氧化硫渗透管

购置经准确标定的二氧化硫渗透管, 要求在25或 $30 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 时, 渗透率在0.25~1.5 $\mu\text{g}/\text{min}$ 之间。

4 仪器与设备

4.1 采样装置

4.1.1 导管: 采样管前的进气导管应采用聚四氟乙烯、聚丙烯或硅硼玻璃等材料制成。

4.1.2 吸收管: 按采样周期不同, 可分为两种。

4.1.2.1 多孔玻板吸收管(图1): 用于30~60 min 样品采集, 可装吸收液10 ml。吸收管的滤板阻力为30~40 mm Hg (流量500 ml/L), 筛板鼓泡应分散均匀。

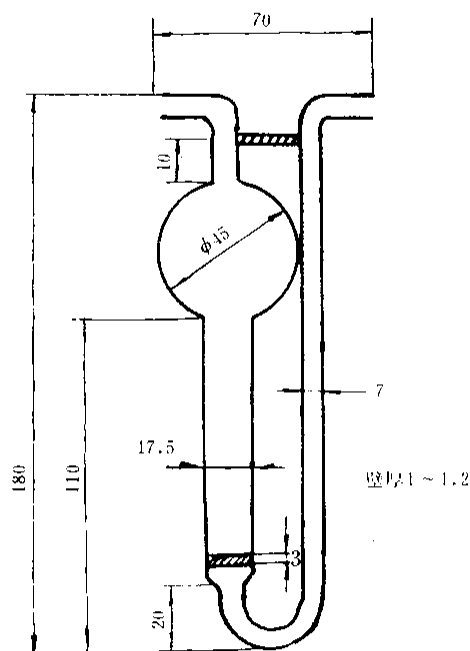


图1 多孔玻板吸收管

4.1.2.2 冲击式采样管（图2）：用于24 h样品的采集，可装吸收液50 ml，喷嘴孔径在0.37~0.41 mm之间，喷嘴离吸收管底部的距离应为6 mm。

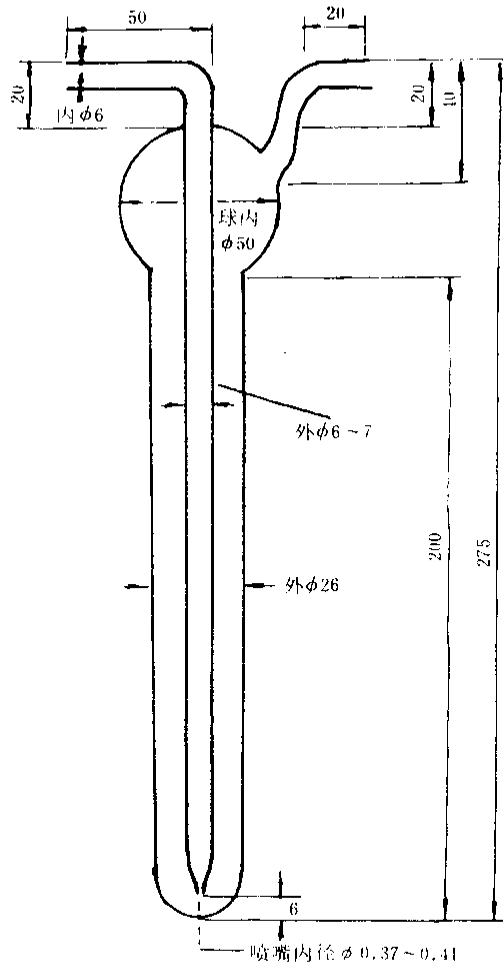


图2 冲击式采样管

4.1.3 保护性过滤器：用于过滤采样系统中的颗粒物，以免影响转子流量计的使用。

4.1.4 流量计装置：转子流量计或其他流量计均可使用。30~60 min样品流量值为0.50 L/min，24 h样品为0.20 L/min，使用前与使用后均应用皂膜流量计标定准确流量。

4.2 分光光度计：可测波长为550 nm左右吸光度，狭缝小于20 nm的分光光度计。

4.3 分析天平：感量为0.1 mg。

4.4 恒温水浴锅（0~37℃）：要求可控制温度达到 22 ± 1 ℃，用于样品显色。

4.5 超级恒温水浴：要求可控制温度为 25 ± 0.1 ℃或 30 ± 0.1 ℃，渗透管配气用。

4.6 恒流抽气泵：在采样条件下，抽气流量最大可达1 L/min，而且流量稳定可调。恒流误差小于2%。采样前和采样后应用皂膜计精确校准采样系统流量。

5 采样

5.1 30~60 min样品

用多孔板吸收管，内装10 ml吸收液，以0.5 L/min流量采样30或60 min。

5.2 24 h样品

用冲击式采样管，内装50 ml吸收液，以0.20 L/min流量采样24 h。

采样开始前应按图3连接采样装置，并检查采样系统联接是否准确无误，有无漏气现象及其他故障，采样期间吸收液应避免阳光照射，吸收液温度必须保持在5~20℃之间。采样前和采样后的流量误差不得大于5%。

及时记录采样点的温度和大气压力。

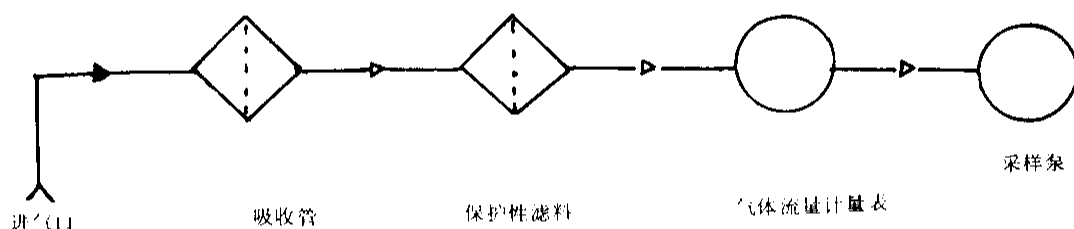


图3 二氧化硫采样系列

6 操作步骤

6.1 绘制标准曲线

6.1.1 用二氧化硫标准溶液制备标准曲线

6.1.1.1 用25ml容量瓶六个，用二氧化硫标准工作液按下表制备标准系列。

瓶号	0	1	2	3	4	5
标准工作液, ml	0	0.50	1.00	2.00	3.00	4.00
吸收液, ml	10.00	9.50	9.00	8.00	7.00	6.00
二氧化硫含量, μg	0	2.50	5.00	10.00	15.00	20.00

6.1.1.2 于标准系列各瓶中，加入1.00ml 0.6%氨基磺酸溶液，混匀，并放置10min，再准确加入2.00ml 0.2%甲醛溶液和5ml 0.016%盐酸副玫瑰苯胺溶液，再加水到刻度，混匀，在22±1℃恒温水浴中放置30min。

分光光度计预热后，以1cm比色皿、波长548nm，水作参比，测定各瓶溶液的吸光度。以二氧化硫含量为横坐标，吸光度为纵坐标绘制标准曲线，或以最小二乘法找出最佳拟合曲线。

标准曲线斜率 b 应为0.030±0.002吸光度/μg二氧化硫，截距 a 应小于0.170，变动范围小于0.03吸光度。

以斜率 b 的倒数得出 B_s 作为样品测定时的计算因子。

6.1.2 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—85《气体分析 标准用混合气体的制备 渗透法》。

6.1.2.1 将已知渗透率的二氧化硫渗透管放置于气体发生瓶中，在标定渗透率的温度下（一般为30.0±0.1℃），恒温24h以上。用纯氮气以较小的流量（约250ml/min）通过气体预热管和气体发生瓶，将渗透出来的二氧化硫送入气体稀释瓶，用经净化的空气进行混匀和稀释，调节氮气和空气的流量比得到不同浓度的二氧化硫标准气，其浓度计算如下：

$$C = \frac{P \times 10^3}{F_1 + F_2} \dots \dots \dots (1)$$

式中： C ——二氧化硫标准气浓度， $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ；
 P ——二氧化硫渗透管的渗透率， $\mu\text{g}/\text{min}$ ；
 F_1 ——标准状态下氮气的流量， L/min ；
 F_2 ——标准状态下稀释空气的流量， L/min 。

将各种浓度标准气接入采样系列，按常规采样方法进行采样，一般在本法可测浓度范围内不少于四个浓度组，并以零浓度气体作空白对照。

6.1.2.2 将各浓度标准气采得的样品移入25 ml容量瓶，按6.1.1.2介绍的方法测出各种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_s 为样品测定时的计算因子。

6.2 样品分析

6.2.1 采样后，如发现样品溶液有颗粒物，应用离心除去。30~60 min样品，可直接将吸收管中样品溶液移入25 ml容量瓶，用5 ml水分二次洗吸收管，合并洗液于容量瓶中，放置20 min，使臭氧完全分解，再进行分析。

24 h样品：将样品用水补足至50 ml，混匀后，取10 ml于25 ml容量瓶中，放置20 min后再作分析。每份样品应作平行测定，误差应小于0.03吸光度。

6.2.2 另取10 ml（未采过样的）吸收液于25 ml容量瓶中作试剂空白测定，并配制一个含 $10\mu\text{g}$ 二氧化硫的标准控制管，作样品分析中质量控制用。

6.2.3 样品溶液、试剂空白和标准控制管按绘制标准曲线的操作步骤中6.1.1.2进行测定，分别记录样品吸光度 A 、试剂空白吸光度 A_0 和标准质控管的吸光度 A_s 。如果 A 、 A_0 和 A_s 都在质量控制限以内，则样品分析的数据有效。在绘制质量控制图时，质控管的控制范围以浓度大小而定。例如，含 $10\mu\text{g}$ 二氧化硫的质控管误差为7.5%，空白管的控制限定为 ± 0.03 吸光度，并且所有的空白管的吸光度都小于0.17。如不在控制限以内，应检查出原因后，再分析样品，原来的样品读数无效。

7 计算

7.1 将采样体积按公式（2）计算至标准状态下的采样体积：

$$V_0 = V_t \times \frac{p}{p_0} \times \frac{T_0}{t + 273} \dots\dots\dots (2)$$

式中： V_0 ——标准状态下的采样体积，L；
 V_t ——采样体积，由采样流量乘以采样时间而得，L；
 T_0 ——标准状态的绝对温度，273 K；
 p_0 ——标准状态的大气压力，101 kPa（或760 mmHg）；
 p ——采样时的大气压力，kPa（或mmHg）；
 t ——采样时的空气温度， $^{\circ}\text{C}$ 。

7.2 空气中二氧化硫浓度

7.2.1 用二氧化硫标准液制备标准曲线时，用公式（3）计算样品浓度。

$$\text{二氧化硫} (\mu\text{g}/\text{m}^3) = \frac{(A - A_0) \times B_s \times 10^3}{V_0} \times D \dots\dots\dots (3)$$

式中： A ——样品的吸光度；
 A_0 ——试剂空白吸光度；
 B_s ——计算因子， $\mu\text{g}/\text{吸光度}$ ；
 10^3 —— $\mu\text{g}/\text{L}$ 换算成 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ；
 D ——稀释倍数（30~60 min样品为1，24 h样品为5）。

7.2.2 用二氧化硫标准气制备标准曲线时，用公式（4）计算样品浓度。

$$\text{二氧化硫 } (\mu\text{g}/\text{m}^3) = (A - A_0) \times B_g \dots\dots\dots (4)$$

式中：A——样品吸光度；

A_0 ——试剂空白吸光度；

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

8 精密度和准确度

标准样品的分析，在 $5 \mu\text{g}/10\text{ml}$ 吸收液时，其变异系数小于 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%。

附录 A
盐酸副玫瑰苯胺纯化和纯度测定
(补充件)

A.1 盐酸副玫瑰苯胺纯度测定

盐酸副玫瑰苯胺应按下列法作纯度测定，如纯度达不到要求，应按 A.2 进行纯化。

A.1.1 空白值检查

按 3.4.4 配制的 0.016% 盐酸副玫瑰苯胺工作液，作试剂空白测定（见 6.2.2），吸光度应小于 0.17。

A.1.2 纯度检查

量取盐酸副玫瑰苯胺贮备溶液（见 3.4.3）1 ml，用水稀释至 100 ml。取此稀释液 5 ml 于 50 ml 容量瓶中，加 5 ml 0.1 mol/L 的乙酸-乙酸盐缓冲液，用水稀释至刻度，放置 1 h 后，以 1 cm 比色皿在 540 nm 处测定吸光度。

用下式计算盐酸副玫瑰苯胺的百分含量：

$$\text{盐酸副玫瑰苯胺 (\%)} = \frac{A \times 21300}{W}$$

式中：A——按本法测得的吸光度；

21300——分光光度计狭缝为 10 nm 时的计算常数；

W——50 ml 贮备溶液中盐酸副玫瑰苯胺的毫克数。

按本法测定与计算，盐酸副玫瑰苯胺的百分含量不应少于 95%。

A.2 盐酸副玫瑰苯胺的纯化

A.2.1 量取正丁醇和 1 mol/L 盐酸各 100 ml，于 250 ml 分液漏斗中，振摇 3 ~ 5 min，使其互溶达到平衡，分离备用。

A.2.2 称取 0.1 g 待测的盐酸副玫瑰苯胺于 100 ml 烧杯中，加 50 ml 经平衡过的盐酸，溶解并放置几分钟，移入 125 ml 分液漏斗中。

A.2.3 加入 50 ml 平衡过的正丁醇，振摇 2 ~ 3 min，将紫色不纯物转入有机相。

A.2.4 下面水相放入另一分液漏斗，再加 20 ml 平衡过的正丁醇萃取 1 ~ 2 次，以去除染料中的杂质。

A.2.5 萃取结束后，将水相通过一棉塞过滤，滤液收集在 50 ml 容量瓶中，用 1 mol/L 盐酸稀释至刻度，作贮备溶液。本贮备溶液应是红黄色。

附录 B

亚硫酸盐溶液中二氧化硫浓度的标定方法
(补充件)

B.1 试剂

B.1.1 0.05 mol/L 碘贮备溶液: 称取 40 g 碘化钾 (KI) 溶解于 25 ml 水中, 再加入 12.7 g 碘 (I_2), 待碘完全溶解后, 用水在 1 L 容量瓶中稀释至刻度, 移入棕色瓶中, 暗处保存。

B.1.2 0.005 mol/L 碘工作溶液: 量取 50 ml 碘贮备溶液, 加入 10 g 碘化钾, 在 500 ml 容量瓶中用水稀释至刻度。装于棕色瓶中, 本工作溶液应于临用时新配。

B.1.3 0.05% 淀粉指示剂: 称取 0.5 g 可溶性淀粉, 加 5 ml 水调成糊状, 再倒入 100 ml 沸水, 继续煮沸, 直至透明, 冷却后使用。

B.1.4 0.1 mol/L 碘酸钾标准溶液: 准确称取经 105℃ 干燥过的优级纯碘酸钾 (KIO_3) 3.5667 g, 溶于新煮沸放冷的水中, 移入 1 L 容量瓶中, 用水稀释至刻度。

B.1.5 0.1 mol/L 硫代硫酸钠标准贮备溶液 ($Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$): 溶解 25 g 硫代硫酸钠于 1000 ml 新煮沸冷却的水中, 加 0.1 g 无水碳酸钠, 放置一天后再标定其准确的浓度。

标定方法: 精确量取 25 ml 0.1 mol/L 碘酸钾溶液 (见 B.1.4) 置于 250 ml 碘量瓶中, 加 75 ml 新煮沸放冷的水, 加 3 g 碘化钾及 10 ml 1 mol/L 盐酸, 摇匀后置于暗处静置 5 min, 用硫代硫酸钠溶液 (见 B.1.5) 滴至淡黄色, 加 1 ml 0.5% 淀粉指示剂呈蓝色, 再继续用硫代硫酸钠溶液滴至蓝色刚刚消失, 即为终点。记录硫代硫酸钠溶液的用量 (V) 毫升数。用公式 (B1) 计算其准确浓度:

$$\text{硫代硫酸钠浓度 (mol/L)} = \frac{0.1 \times 25}{V} \dots\dots\dots (B1)$$

平行滴定两次, 所用硫代硫酸钠溶液相差不能超过 0.05 ml, 否则应重做平行测定。

B.1.6 0.01 mol/L 硫代硫酸钠标准工作溶液: 用移液管准确吸取 100 ml 经标定后浓度为 0.1 mol/L 的硫代硫酸钠标准贮备溶液于 1000 ml 容量瓶中, 用新煮沸放冷的水稀释至刻度。此溶液不稳定, 必须在临用前新配。

B.2 亚硫酸钠标准溶液的标定

取二只 250 ml 碘量瓶, 分别标上 “A”、“B”, 各瓶中分别加入 50 ml 碘工作溶液 (见 B.1.2), “A” 瓶中准确加入 25 ml 亚硫酸钠标准贮备溶液 (见 3.5.1), “B” 瓶中加入 25 ml 水, 混匀后静置 5 min, 分别用 0.01 mol/L 硫代硫酸钠标准工作溶液 (见 B.1.6) 滴定至淡黄色, 加 1 ml 0.5% 淀粉指示剂, 继续滴至蓝色刚刚消失为止, 分别记录硫代硫酸钠溶液的用量, 并以公式 (B2) 计算二氧化硫的含量。

$$\text{二氧化硫浓度 (}\mu\text{g/ml)} = \frac{32\,000 (B - A) \times M}{25} \dots\dots\dots (B2)$$

式中: A ——样品滴定的硫代硫酸钠毫升数;
 B ——空白滴定的硫代硫酸钠毫升数;
 M ——硫代硫酸钠的准确浓度, mol/L;
 25——亚硫酸钠标准贮备溶液毫升数;

32 000——1 ml 1 mol/L 的硫代硫酸钠相当于二氧化硫的微克数。

二次平行滴定, 误差应小于 0.05 ml, 否则重新标定。

附录 C
含汞废液的处理
(参考件)

本附录介绍了含汞废液中汞的回收方法，以免汞对环境的污染。

C.1 试剂

C.1.1 40%氢氧化钠溶液：称取氢氧化钠400 g，溶于1000 ml水中。

C.1.2 30%过氧化氢溶液。

C.1.3 硫化钠 ($\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)。

C.2 方法

用一个约50 L的塑料桶收集样品分析后的废液，当废水容量达40 L左右时，按下法处理。

以曝气的方式混匀废液，同时加入氢氧化钠100 ml (中和废液)，再加100 g硫化钠，混匀10 min后，慢慢加入400 ml过氧化氢。静置24 h后，抽取上清液弃去。

附加说明：

本标准由全国卫生标准技术委员会环境卫生标准分委会提出。

本标准由上海市、北京市、西安市、沈阳市、广州市卫生防疫站和中国预防医学科学院环境卫生监测所负责起草。

本标准主要起草人张根发、宋瑞金。

本标准由卫生部委托技术归口单位中国预防医学科学院环境卫生监测所负责解释。