

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 (μg/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(μg/m³)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,℃。

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 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 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

附 录 B
二氧化硫标准溶液中二氧化硫浓度的标定方法
(补充件)

见 GB 8913 附录 B。

附加说明：

本标准由中华人民共和国卫生部提出。

本标准由武汉市卫生防疫站、中国预防医学科学院环境卫生监测所、河北省卫生防疫站、广州市卫生防疫站、哈尔滨市卫生防疫站负责起草。

本标准主要起草人：李玉冰、陈文革、庞莲缺、邓素清、姜光增、史黎薇。

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。