

空气质量 二氧化硫的测定
四氯汞盐-盐酸副玫瑰苯胺比色法

UDC 614.7:543
.06

GB 8970—88

Air quality—Determination of sulfur dioxide in
ambient air—Tetrachloromercurate (TCM) -
pararosaniline method

本方法适用于大气中二氧化硫的测定，检出限为 $0.15\mu\text{g}/5\text{mL}$ ，可测定大气中二氧化硫浓度范围为 $0.015\sim 0.500\text{mg}/\text{m}^3$ 。

1 原理

二氧化硫被四氯汞钾溶液吸收后，生成稳定的二氯亚硫酸盐络合物，再与甲醛及盐酸副玫瑰苯胺作用，生成紫红色络合物，根据颜色深浅，比色定量。

2 试剂

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准的分析纯试剂和蒸馏水或同等纯度的水。

2.1 0.04 mol/L四氯汞钾 (TCM) 吸收液：称取10.9g二氯化汞、6.0g氯化钾和0.07g乙二胺四乙酸二钠盐 (EDTA) 溶于水中，稀释至1 L。此溶液在密闭容器中贮存，可稳定6个月。如发现有沉淀，不可再用。

注意：四氯汞钾溶液为剧毒试剂，使用时应小心，如溅到皮肤上，立即用水冲洗。使用过的废液要集中回收，以免污染环境。

2.2 2g/L甲醛溶液：量取1mL 36~38% (m/m) 甲醛溶液，稀释至200 mL，临用现配。

2.3 6g/L氨基磺酸铵溶液：称取0.6g氨基磺酸铵 ($\text{H}_2\text{NSO}_3\text{NH}_4$) 溶于100 mL水中，临用现配。

2.4 0.05 mol/L碘贮备液：称取12.7g碘于烧杯中，加入40g碘化钾和25 mL水，搅拌至全部溶解后，用水稀释至1 L，贮于棕色试剂瓶中。

2.5 0.005 mol/L碘溶液：量取50 mL碘贮备液 (2.4)，用水稀释至500 mL，贮于棕色试剂瓶中。

2.6 2g/L淀粉指示剂溶液：称取0.2g可溶性淀粉，用少量水调成糊状物，慢慢倒入100 mL沸水中，继续煮沸直到溶液澄清，冷却后贮于试剂瓶中。

2.7 3.0g/L碘酸钾标准溶液：称取约1.5g经 110°C 干燥2 h的碘酸钾 (KIO_3 ，优级纯) 准确到0.0001g，溶于水中，移入500 mL容量瓶中，用水稀释至标线。

2.8 1.2 mol/L盐酸溶液：量取100 ml浓盐酸 (比重1.19)，用水稀释至1 L。

2.9 0.1 mol/L硫代硫酸钠溶液：称取25g硫代硫酸钠 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 溶于1 L新煮沸但已冷却的水中，加0.2g无水碳酸钠，贮于棕色试剂瓶中，放置一周后标定其浓度，若溶液呈现浑浊时，应该过滤。

标定方法：吸取25.00 mL碘酸钾标准溶液 (2.7) 置于250 mL碘量瓶中，加70 mL新煮沸但已冷却的水，加1g碘化钾，振荡至完全溶解后，再加10 mL盐酸溶液 (2.8)，立即盖好瓶塞，混匀。在暗处放置5 min后，用硫代硫酸钠溶液滴定至淡黄色，加5 mL淀粉指示剂 (2.6)，继续滴定至蓝色刚好褪去。硫代硫酸钠浓度 C_1 (mol/L) 按式 (1) 计算：

$$C_1 = \frac{W \times 10^3 \times 0.05}{V \times 35.67} = \frac{50W}{35.67V} \dots\dots\dots (1)$$

式中： W ——称取的碘酸钾的重量，g；

V ——滴定所用硫代硫酸钠溶液的体积，mL。

2.10 0.01 mol/L 硫代硫酸钠溶液：取 50.00 mL 标定过的硫代硫酸钠溶液 (2.9) 置于 500 mL 容量瓶中，用新煮沸但已冷却的水稀释至标线。

2.11 二氧化硫标准溶液：称取 0.2 g 亚硫酸钠 (Na_2SO_3) 及 0.01 g EDTA，溶于 200 mL 新煮沸但已冷却的水中，轻轻摇匀（避免振荡，以防充氧）。放置 2 ~ 3 h 后标定。此溶液相当于每毫升含 320 ~ 400 μg 二氧化硫。

标定方法：

- a. 取 4 个 250 mL 碘量瓶 (A_1 、 A_2 、 B_1 、 B_2)，分别加入 50.00 mL 碘溶液 (2.5)。在 A_1 、 A_2 内各加入 25 mL 水，在 B_1 内加入 25.00 mL 亚硫酸钠溶液 (2.11)，盖好瓶塞。
- b. 立即吸取 2.00 mL 亚硫酸钠溶液 (2.11) 加到一个已装有 40 ~ 50 mL 四氯汞钾吸收液 (2.1) 的 100 mL 容量瓶中，使生成稳定的二氯亚硫酸盐络合物。
- c. 紧接着再吸取 25.00 mL 亚硫酸钠溶液 (2.11) 加入 B_2 内，盖好瓶塞。
- d. 用四氯汞钾吸收液 (2.1) 将 100 mL 容量瓶中溶液稀释至标线、摇匀。
- e. A_1 、 A_2 、 B_1 、 B_2 四个瓶子于暗处放置 5 min 后，用硫代硫酸钠溶液 (2.10) 滴定至浅黄色，加 5 mL 淀粉指示剂 (2.6)，继续滴定至蓝色刚刚消失。平行滴定所用硫代硫酸钠溶液体积之差应不大于 0.05 mL。

100 mL 容量瓶中二氧化硫溶液浓度 C_3 ($\text{SO}_2 \mu\text{g}/\text{mL}$) 由式 (2) 计算：

$$C_3 = \frac{(A - B) \times 32.02 \times 10^3 \times C_2}{25.00} \times \frac{2.00}{100} \dots\dots\dots (2)$$

式中： A ——空白滴定所用硫代硫酸钠溶液 (2.10) 体积的平均值，mL；

B ——样品滴定所用硫代硫酸钠溶液 (2.10) 体积的平均值，mL；

C_2 ——硫代硫酸钠溶液 (2.10) 的浓度，mol/L。

根据以上计算的二氧化硫溶液浓度，再用四氯汞钾吸收液稀释成每毫升含 2.0 μg 二氧化硫的标准溶液。此溶液用于绘制标准曲线，在 5 $^{\circ}\text{C}$ 冰箱中保存，可稳定 20 d。

2.12 0.2% (m/V) 盐酸副玫瑰苯胺 (PRA 即对品红) 贮备液：其纯度应按附录 A.2 检验合格。

2.13 3 mol/L 磷酸溶液：量取 41 mL 85% (m/m) 浓磷酸 (比重 1.69)，用水稀释至 200 mL。

2.14 0.016% (m/V) 盐酸副玫瑰苯胺溶液：吸取 20.00 mL 盐酸副玫瑰苯胺贮备液 (2.12) 于 250 mL 容量瓶中，加 200 mL 磷酸溶液 (2.13)，用水稀释至标线。至少放置 24 h 方可使用，存于暗处，可稳定 9 个月。

3 仪器

除一般通用化学分析仪器外，还应具备：

- 3.1 多孔玻板吸收管。
- 3.2 大气采样器：流量范围 0 ~ 1 L/min。
- 3.3 具塞比色管：10 mL。
- 3.4 分光光度计。

4 样品

用一个内装 5 mL 四氯汞钾吸收液 (2.1) 的多孔玻板吸收管，以 0.5 L/min 流量采气 10 ~ 20 L。

在采样、样品运输及存放过程中应避免日光直接照射。如果样品不能当天分析，需将样品放在5℃的冰箱中保存，但存放时间不得超过7d。

5 步骤

5.1 标准曲线的绘制

取8支具塞比色管，按下表配制标准色列：

管 号	0	1	2	3	4	5	6	7
二氧化硫标准溶液 (2.0 μg/mL), mL	0	0.60	1.00	1.40	1.60	1.80	2.20	2.70
四氯汞钾吸收液, mL	5.00	4.40	4.00	3.60	3.40	3.20	2.80	2.30
二氧化硫含量, μg	0	1.2	2.0	2.8	3.2	3.6	4.4	5.4

各管中加入0.50 mL氨基磺酸铵溶液 (2.3)，摇匀。再加入0.50 mL甲醛溶液 (2.2) 及1.50 mL盐酸副玫瑰苯胺溶液 (2.14)，摇匀。当室温为15~20℃，显色30 min；室温为20~25℃，显色20 min；室温为25~30℃，显色15 min。用10 mm比色皿，在波长575 nm处，以水为参比，测定吸光度。

用最小二乘法计算标准曲线的回归方程：

$$y = bx + a \quad \dots\dots\dots (3)$$

式中：y——(A - A₀) 标准溶液吸光度 A 与试剂空白液吸光度 A₀ 之差；

x——二氧化硫含量，μg；

b——回归方程的斜率 (由斜率倒数求得校准因子：B_s = $\frac{1}{b}$)；

a——回归方程的截距。

5.2 样品测定

样品中若有浑浊物，应离心分离除去。

样品放置20 min，以使臭氧分解。

将吸收管中的样品溶液全部移入比色管中，用少量水洗涤吸收管，并入比色管中，使总体积为5 mL。加0.50 mL氨基磺酸铵溶液 (2.3)，摇匀，放置10 min以除去氮氧化物的干扰，以下步骤同标准曲线的绘制。

如果样品溶液的吸光度超过标准曲线的上限，可用试剂空白液稀释，在数分钟内再测吸光度，但稀释倍数不要大于6。

6 结果的表示

6.1 计算

由式 (4) 给出大气中二氧化硫的浓度 X_{SO₂} (mg SO₂/m³):

$$X_{SO_2} = \frac{(A - A_0) B_s}{V_0} \quad \dots\dots\dots (4)$$

式中：A——样品溶液吸光度；

A₀——试剂空白液吸光度；

B_s——校准因子，μg/吸光度单位；

V₀——换算为标准状态下 (0℃, 101 325 Pa) 的采样体积，L。

6.2 精密度和准确度

17个实验室分析含相当于 $0.9\sim 1.2\mu\text{gSO}_2/\text{mL}$ 的加标气样溶液（用四氯汞钾吸收液采集大气样品后，加入亚硫酸钠标准溶液），单个实验室的相对标准偏差不超过9.0%，20个实验室回收百分率为93~111%。

18个实验室分析含相当于 $4.8\sim 5.0\mu\text{gSO}_2/\text{mL}$ 的加标气样溶液，单个实验室的相对标准偏差不超过6.6%，16个实验室回收百分率为94.4~106.2%。

7 注意事项

7.1 温度对显色有影响，温度越高，空白值越大；温度高时发色快，褪色也快。最好使用恒温水浴控制显色温度。测定样品时的温度和绘制标准曲线时的温度相差不要超过 $2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

7.2 六价铬能使紫红色络合物褪色，产生负干扰，故应避免用硫酸-铬酸洗液洗涤玻璃器皿。若已用硫酸-铬酸洗液洗涤过，则需用(1+1)盐酸溶液浸洗，再用水充分洗涤。

7.3 用过的比色管和比色皿应及时用酸洗涤，否则红色难于洗净，可用(1+4)盐酸加 $\frac{1}{3}$ 体积乙醇的混合溶液浸洗。

7.4 0.2%盐酸副玫瑰苯胺溶液：如有经提纯合格的产品出售，可直接购买使用。如果自己配制，需按附录A.1和A.2进行提纯和检验，合格后方能使用。

7.5 若配合适当的采样装置，本方法也可用于24h连续采样监测。

附 录 A
盐酸副玫瑰苯胺提纯和纯度的检验
(参考件)

A.1 盐酸副玫瑰苯胺的提纯

取正丁醇和 1 mol/L 盐酸溶液各 500 mL，放在 1 L 分液漏斗中摇匀，使其互溶达到平衡。称取 0.100 g 盐酸副玫瑰苯胺于小烧杯中，加约 30 mL 平衡过的 1 mol/L 盐酸溶液，搅拌，放置至完全溶解后，用 1 mol/L 盐酸溶液分数次将其洗入 250 mL 分液漏斗，溶液总体积不得超过 50 mL。加 100 mL 平衡过的正丁醇，振摇数分钟，静置至两相分层后，将下层含有盐酸副玫瑰苯胺的盐酸溶液转入另一分液漏斗，加 100 mL 平衡过的正丁醇，再萃取。按此操作，每次用 50 mL 正丁醇再重复萃取 5~6 次，保留水相，尽量避免损失，弃去有机相。最后将水相滤入 50 mL 容量瓶中，并用 1 mol/L 盐酸溶液稀释至标线。得到的盐酸副玫瑰苯胺贮备液 (0.2%) 为浅棕黄色。

A.2 盐酸副玫瑰苯胺贮备液纯度的检验

A.2.1 吸取 1.00 mL 提纯后的盐酸副玫瑰苯胺贮备液于 100 mL 容量瓶中，用水稀释到标线，摇匀。取此稀释液 5.00 mL 于 50 mL 容量瓶中，加 5.00 mL 0.1 mol/L 乙酸-乙酸钠缓冲溶液，用水稀释至标线，1 h 后测定吸收曲线，在波长 540 nm 处有最大吸收峰。

A.2.2 试剂空白值对温度敏感，用该贮备液配制的 0.016% 盐酸副玫瑰苯胺溶液，按本操作方法绘制标准曲线时，在 22℃ 时使用 10 mm 比色皿，在波长 575 nm 处，试剂空白液的吸光度应不超过 0.050。

A.2.3 在上述条件下绘制的标准曲线斜率应为 0.0754 ± 0.004 吸光度/ $\mu\text{g SO}_2$ 。

附加说明：

本标准由国家环境保护局规划标准处提出。

本标准由北京市环境保护监测中心负责起草。

本标准主要起草人胡厚钧、夏立国、孙悦凤。

本标准委托北京市环境保护监测中心负责解释。