



# 中华人民共和国国家标准

GB××××-××××

代替 GB/T 8970-1988 和 GB/T 15262-1994

---

## 空气质量 二氧化硫的测定 副玫瑰苯胺分光光度法

Air quality—Determination of sulfur dioxide—  
pararosaniline spectrophotometry

(征求意见稿)

200×-××-××发布

200×-××-××实施

---

国家质量监督检验检疫总局  
环 境 保 护 部 发布

# 目 次

前 言.....	II
1 适用范围.....	1
第一篇 甲醛缓冲溶液吸收-副玫瑰苯胺分光光度法.....	1
2 方法原理.....	1
3 试剂和材料.....	1
4 仪器和设备.....	3
5 干扰及排除.....	3
6 样品.....	4
7 分析步骤.....	4
8 结果表示.....	5
9 精密度和准确度.....	5
第二篇 四氯汞钾溶液吸收-副玫瑰苯胺分光光度法.....	6
10 方法原理.....	6
11 试剂和材料.....	6
12 仪器和设备.....	7
13 干扰和消除.....	7
14 样品.....	7
15 分析步骤.....	7
16 结果表示.....	8
17 精密度和准确度.....	8
附 录 A.....	9

# 前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》和《中华人民共和国大气污染防治法》，保护环境，保障人体健康，规范空气中二氧化硫的测定技术，制定本标准。

本标准规定了测定空气中二氧化硫的甲醛缓冲溶液吸收-副玫瑰苯胺分光光度法和四氯汞盐溶液吸收-副玫瑰苯胺分光光度法。

《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》首次发布于1994年，《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》首次发布于1988年，本次为第一次修订。本次修订的主要内容：

- 调整了标准体系整合了两种方法；
- 增加了方法的干扰和消除；

自本标准实施之日起，《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》(GB/T 15262-1994)和《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》(GB/T 8970-1988)废止。

本标准的附录 A 为资料性附录。

本标准由环境保护部科技标准司组织制订。

本标准主要起草单位：沈阳市环境监测中心站。

本标准自 2008 年 XX 月 XX 日起实施。

本标准由环境保护部解释。

# 空气质量 二氧化硫的测定 副玫瑰苯胺分光光度法

## 1 适用范围

本标准规定了测定空气中二氧化硫的甲醛缓冲溶液吸收-副玫瑰苯胺分光光度法和四氯汞钾溶液吸收-副玫瑰苯胺分光光度法。

本标准适用于空气中二氧化硫的测定。

甲醛缓冲溶液吸收-副玫瑰苯胺分光光度法测定空气中二氧化硫的浓度范围为  $0.003 \text{ mg/m}^3 \sim 1.07 \text{ mg/m}^3$ ；当用 10ml 吸收液采样 10L 时，空气中二氧化硫的最低检出浓度为  $0.02 \text{ mg/m}^3$ ；当用 50ml 吸收液连续 24h 采样 300L，取出 10ml 样品测定时，空气中二氧化硫的最低检出浓度为  $0.003 \text{ mg/m}^3$ 。

四氯汞钾溶液吸收-副玫瑰苯胺分光光度法测定空气中二氧化硫的浓度范围为  $0.015 \text{ mg/m}^3 \sim 0.500 \text{ mg/m}^3$ ，检出限为  $0.15 \mu\text{g}/5\text{ml}$ 。

## 第一篇 甲醛缓冲溶液吸收-副玫瑰苯胺分光光度法

### 2 方法原理

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时加成化合物分解，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 试剂和材料

本标准所用试剂除非另有说明，分析时均适用符合国家标准的分析纯化学试剂，实验用水为新制备的去离子水或蒸馏水。

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

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

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 (3.1) 6.5ml，用水稀释至 100ml。

3.3 甲醛缓冲吸收贮备液。

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，贮于冰箱可保纯 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 亚硫酸钠溶液， $\rho(\text{H}_2\text{NSO}_3\text{H})=0.60\%$ 。

称取 0.60g 亚磺酸 ( $\text{H}_2\text{NSO}_3\text{H}$ ) 置于 100ml 烧杯中, 加入 4.0ml 氢氧化钠 (3.1), 用水搅拌至完全溶解后稀释至 100ml, 摇匀。此溶液密封可保存 10 天。

3.6 碘贮备液,  $c(1/2\text{I}_2)=0.1\text{mol/L}$ 。

称取 12.7g 碘( $\text{I}_2$ )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,  $c(1/2\text{I}_2)=0.05\text{mol/L}$ 。

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,  $\rho=0.5\text{g}/100\text{ml}$ 。

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,  $c(1/6\text{KIO}_3)=0.1000\text{mol/L}$ 。

称取 3.5667g 碘酸钾 ( $\text{KIO}_3$  优级纯, 经  $110^\circ\text{C}$  干燥 2h) 溶于水, 移入 1000ml 容量瓶中, 用水稀至标线, 摇匀。

3.10 盐酸溶液 (1+9)。

3.11 硫代硫酸钠贮备液,  $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)=0.10\text{mol/L}$ 。

称取 25.0g 硫代硫酸钠( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), 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,  $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)=0.05\text{mol/L}$ 。

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), 继续滴定至蓝色刚好褪去为终点。硫代硫酸钠标准溶液浓度按式 (1) 计算:

$$C_1 = \frac{0.1000 \times 10.00}{V} \dots\dots\dots (1)$$

式中:  $C_1$ ——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 [ $-\text{CH}_2\text{N}(\text{COONa})\text{CH}_2\text{COOH}]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ] 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:  $\rho(\text{Na}_2\text{SO}_3) \approx 320\mu\text{g}/\text{ml} \sim 400\mu\text{g}/\text{ml}$

称取 0.200g 亚硫酸钠( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ), 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  $320\mu\text{g} \sim 400\mu\text{g}$  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 冰醋酸, 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  $V_0$ , ml。

平行样滴定所耗硫代硫酸钠标准溶液体积之差应大于 0.04ml。取其平均值。二氧化硫标准溶液浓度按式 (2) 计算:

$$C = \frac{(V_0 - V) \times C_{(Na_2S_2O_3)} \times 32.02}{20.00} \dots\dots\dots (2)$$

式中: C—— 二氧化硫标准溶液浓度,  $\mu\text{g/ml}$ ;  
 $V_0$ —— 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;  
 $C_{Na_2S_2O_3}$ ——硫代硫酸钠标准溶液 (3.12) 的浓度, mol/L;  
32.02—— 二氧化硫 ( $1/2SO_2$ ) 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 10.00 $\mu\text{g}$  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 1.00 $\mu\text{g}$  二氧化硫标准溶液。在冰箱中 5 $^{\circ}\text{C}$  保存。10.00 $\mu\text{g/ml}$  的二氧化硫的标准溶液贮备液可稳定 6 个月; 1.00 $\mu\text{g/ml}$  的二氧化硫的标准溶液可稳定 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: 其纯度应达到盐酸副玫瑰苯胺提纯及检验方法的质量要求 (见附录 A)。

3.16 PRA 溶液 0.05g/100ml。

吸取 25.00mlPRA 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。避光封闭保存。

#### 4 仪器和设备

- 4.1 分光光度计 (可见光波长 380nm~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 $^{\circ}\text{C}$ ~40 $^{\circ}\text{C}$ 的酒精温度计, 其误差应不大于 0.5 $^{\circ}\text{C}$ 。
- 4.4 具塞比色管: 10ml。  
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 1/3 体积乙醇的混合溶液浸洗。
- 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 (0~1) L/min。用于 24h 连续采样的采样器应具备有恒温、恒流、计时、自动控制仪开关的功能, 流量范围 0.1 L/min ~0.5L/min。

#### 5 干扰及排除

样品主要干扰物为氮氧化物、臭氧及某些重金属元素。吸收液中加入磷酸及环己二胺四乙酸二钠盐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 $\mu$ g 二价锰离子时，不干扰测定。

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。

## 6 样品

6.1 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 $^{\circ}$ C~29 $^{\circ}$ C。

6.2 24h 连续采样：用内装 50mL 吸收液的多孔玻板吸收瓶，以 0.2L/min ~0.3L/min 的流量连续采样 24h。吸收液温度保持在 23 $^{\circ}$ C~29 $^{\circ}$ C 范围。

6.3 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。

6.4 样品运输和储存过程中，应避光保存。

## 7 分析步骤

### 7.1 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 组按下表配制校准溶液系列：

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( $\mu$ g)	0	0.50	1.00	2.00	5.00	8.00	10.00

B 组各管加入 1.00mlPRA 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 (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装置中显色。显色温度与室温之差应不超过 3 $^{\circ}$ C，根据不同季节和环境条件按下表选择显色温度与显色时间：

显色温度， $^{\circ}$ C	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 10mm 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：

$$Y = b X + a \dots\dots\dots (3)$$

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， $\mu\text{g}$ ;

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）。

试剂空白吸光度  $A_0$  在显色规定条件下波动范围不超过 $\pm 15\%$ 。

## 7.2 样品测定

7.2.1 样品溶液中如有混浊物，则应离心分离除去。

7.2.2 样品放置 20min，以使臭氧分解。

7.2.3 短时间采样：将吸收管中样品全部移入 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。

7.2.4 连续 24h 采样：将吸收瓶中样品移入 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 2ml~10ml）于 10ml 比色管中，再用吸收液（3.4）稀释至标线，加入 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。

7.2.5 每批样品至少做两个全程空白测定，即被带到采样现场未使用的吸收管。

7.2.6 正确掌握本标准的显色温度、显色时间，特别在  $25^{\circ}\text{C}\sim 30^{\circ}\text{C}$  条件下，严格控制反应条件是实验成败的关键。样品除及时分析外。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，在数分钟内再测定吸光度，但稀释倍数不要大于 6。

## 8 结果表示

空气中二氧化硫的浓度按公式（4）计算：

$$\rho(\text{SO}_2\text{mg}/\text{m}^3) = \frac{(A - A_0) \times B_s}{V_s} \times \frac{V_t}{V_a} \dots\dots\dots(4)$$

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， $\mu\text{g SO}_2/12\text{mL}/A$ ;

$V_t$ ——样品溶液总体积，ml;

$V_a$ ——测定时所取样品溶液体积，ml;

$V_s$ ——换算成标准状态下（ $0^{\circ}\text{C}$ ， $101.325\text{kPa}$ ）的采样体积，ml。

## 9 精密度和准确度

### 9.1 精密度

10 个实验室对二氧化硫浓度为  $0.101\mu\text{g}/\text{ml}$  和  $0.515\mu\text{g}/\text{ml}$  的统一样品进行了测定，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%。

### 9.2 准确度

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

## 第二篇 四氯汞钾溶液吸收-副玫瑰苯胺分光光度法

警告：四氯汞钾溶液属于剧毒试剂，操作时应按规定要求佩带防护器具，避免接触皮肤和衣服；标准溶液的配制应在通风柜内进行；检测后的残渣残液应做妥善的安全处理。

### 10 方法原理

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。

### 11 试剂和材料

本标准所用试剂除非另有说明，分析时均适用符合国家标准分析纯化学试剂，实验用水为新制备的去离子水或蒸馏水。

11.1 0.04mol/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 1L。此溶液在密闭容器中贮存，可稳定 6 个月。如发现沉淀，不可再用。

11.2 2g/L 甲醛溶液：量取 1mL 36%~38%（m/m）甲醛溶液，稀释至 200ml，临用现配。

11.3~11.9：同 3.5~3.11

11.10 0.01mol/L 硫代硫酸钠溶液：取 50.00ml 标定过的硫代硫酸钠溶液（3.11）置于 500ml 容量瓶中，用新煮沸但冷却的水稀释至标线。

11.11 二氧化硫标准溶液：同 3.14，可按以下方法标定：

11.11.1 取 4 个 250ml 碘量瓶（A<sub>1</sub>、A<sub>2</sub>、B<sub>1</sub>、B<sub>2</sub>），分别加入 50.00ml 碘溶液（3.7）。在 A<sub>1</sub>、A<sub>2</sub> 内各加入 25ml 水，在 B<sub>1</sub> 内加入 25.00ml 亚硫酸钠溶液（第一篇的 3.14），盖好瓶盖。

11.11.2 立即吸取 2.00ml 亚硫酸钠溶液（3.14）加到一个已装有 40ml~50ml 四氯汞钾吸收液（11.1）的 100ml 容量瓶中，使生成稳定的二氯亚硫酸盐络合物。

11.11.3 紧接着再吸取 25.00ml 亚硫酸钠溶液（3.14）加入 B<sub>2</sub> 内，盖好瓶塞。

11.11.4 用四氯汞钾吸收液（13.1）将 100ml 容量瓶中溶液稀释至标线、摇匀。

11.11.5 A<sub>1</sub>、A<sub>2</sub>、B<sub>1</sub>、B<sub>2</sub> 四个瓶子于暗处放置 5 min 后，用硫代硫酸钠溶液（3.10）滴定至浅黄色，加 5ml 淀粉指示剂（3.8），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 0.05ml。

100ml 容量瓶中二氧化硫溶液浓度  $\rho$ : (SO<sub>2</sub>μg/ml) 由式（5）计算：

$$\rho = \frac{(A - B) \times 32.02 \times 10^3 \times C_2}{25.00} \times \frac{2.00}{100} \dots\dots\dots (5)$$

式中：A——空白滴定所用硫代硫酸钠溶液（12.10）体积的平均值，ml；

B——样品滴定所用硫代硫酸钠溶液（12.10）体积的平均值，ml；

C<sub>2</sub>——硫代硫酸钠溶液（3.12）的浓度，mol/L。

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

11.12 试剂同方法 1 中的 3.15

11.13 磷酸溶液,  $c(\text{H}_3\text{PO}_4)=3\text{mol/L}$ : 量取 41ml 85% 浓磷酸 ( $\rho=1.69$ ), 用水稀释至 200ml。

11.14 盐酸副玫瑰苯胺溶液, 0.016%: 吸取 20.00ml 盐酸副玫瑰苯胺贮备液 (方法 1 中的 3.15) 于 250ml 容量瓶中, 加入 200ml 磷酸溶液 (3.13), 用水稀释至标线。至少放置 24h 方可使用, 存于暗处, 可稳定保存 9 个月。

## 12 仪器和设备

同 4。

## 13 干扰和消除

同 5。

## 14 样品

用一个内装 5ml 四氯汞钾吸收液 (3.1) 的多孔玻板吸收管, 以 0.5L/min 流量采气 10 L~20L。在采气、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。

## 15 分析步骤

### 15.1 标准曲线的绘制

取 8 支具塞比色管, 按下表配制标准系列:

管 号	0	1	2	3	4	5	6	7
SO <sub>2</sub> 标准溶液(2.0μg/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	1.20	2.00	2.80	3.20	3.60	4.40	5.40

各管中加入 0.50ml 氨基磺酸铵溶液 (3.5), 摇匀。再加入 0.50ml 甲醛溶液 (12.2) 及 1.50ml 盐酸副玫瑰苯胺溶液 (12.14), 摇匀。当室温为 15℃~20℃, 显色 30min; 室温为 20℃~25℃, 显色 20min; 室温为 25℃~30℃, 显色 15min。用 10mm 比色皿, 在波长 575nm 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:

$$Y = b X + a \quad \dots\dots\dots (6)$$

式中:  $y$ —— $(A-A_0)$  标准溶液吸光度  $A$  与试剂空白液吸光度  $A_0$  之差;

$x$ ——二氧化硫含量,  $\mu\text{g}$ ;

$b$ ——回归方程的斜率;

$a$ ——回归方程的截距。

在给定条件下校准标准曲线斜率应为  $0.0754 \pm 0.004$  吸光度/ $\mu\text{g SO}_2$ 。

### 15.2 样品测定

样品中若有混浊物, 应离心分离除去。

样品放置 20min，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 5ml，加 0.50mL 氨基磺酸铵溶液（3.3），摇匀，放置 10min 以除去氮氧化物的干扰，以下步骤同标准曲线的绘制。

温度对湿度有影响，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。测定样品时的温度绘制曲线时的温度相差不要超过 2℃。

## 16 结果表示

大气中二氧化硫的浓度  $\rho_{\text{SO}_2}(\text{mgSO}_2/\text{m}^3)$  计算：

$$\rho_{\text{SO}_2} = \frac{(A - A_0) \times B_s}{V_0} \dots\dots\dots (7)$$

式中：A——样品溶液吸光度；

$A_0$ ——试剂空白液吸光度；

$B_s$ ——校准因子， $\mu\text{g}$  /吸光度单位；

$V_0$ ——换算为标准状态下（0℃，101.325Pa）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。

## 17 精密度和准确度

17 个实验室分析含相当于 0.9~1.2 $\mu\text{g}$   $\text{SO}_2$  /ml 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 4.8~5.0 $\mu\text{g}$   $\text{SO}_2$  /ml 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%。

## 附录 A

### (资料性附录)

#### 盐酸副玫瑰苯胺提纯及检验方法

##### 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，加入平衡过的 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，摇匀。此 PRA 贮备液约为 0.20%，呈桔黄色。

##### A2 副玫瑰苯胺贮备液的检验方法

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 冰醋酸，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。