

HJ

中华人民共和国国家环境保护标准

HJ 482—2009

代替 GB/T 15262-94

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

Ambient air—Determination of sulfur dioxide—

Formaldehyde absorbing-pararosaniline spectrophotometry

（发布稿）

本电子版为发布稿。请以中国环境科学出版社出版的正式标准文本为准。

2009-09-27 发布

2009-11-01 实施

环 境 保 护 部 发布

目 次

前 言.....	II
1 适用范围.....	1
2 方法原理.....	1
3 干扰及消除.....	1
4 试剂和材料.....	1
5 仪器和设备.....	3
6 样品采集与保存.....	4
7 分析步骤.....	4
8 结果表示.....	5
9 精密度和准确度.....	5
10 质量保证和质量控制.....	6
附录 A （资料性附录）副玫瑰苯胺提纯及检验方法	7

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方法，制定本标准。

本标准规定了测定环境空气中二氧化硫的甲醛吸收-副玫瑰苯胺分光光度法。

本标准是对《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 15262-94)的修订。

本标准于 1994 年首次发布，原标准起草单位是上海环境监测中心站。本次为第一次修订。本次修订的主要内容有：

- 明确了标准的检出限和测定范围；
- 修改了标定二氧化硫标准溶液时所用碘溶液和硫代硫酸钠溶液的浓度；
- 增加了现场空白实验；
- 完善了结果的计算公式；
- 增加了质量保证和质量控制条款。增加了对多孔玻板吸收管质量的要求；强调了温度对采样效率的影响；放宽了对校准曲线斜率的要求等。

本标准自实施之日起，原国家环境保护局 1994 年 10 月 26 日批准、发布的国家环境保护标准《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 15262-94)废止。

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。

本标准环境保护部 2009 年 9 月 27 日批准。

本标准自 2009 年 11 月 1 日起实施。

本标准由环境保护部解释。

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

1 适用范围

本标准规定了测定环境空气中二氧化硫的甲醛吸收-副玫瑰苯胺分光光度法。

本标准适用于环境空气中二氧化硫的测定。

当使用 10ml 吸收液，采样体积为 30L 时，测定空气中二氧化硫的检出限为 0.007mg/m^3 ，测定下限为 0.028mg/m^3 ，测定上限为 0.667mg/m^3 。

当使用 50ml 吸收液，采样体积为 288L，试份为 10ml 时，测定空气中二氧化硫的检出限为 0.004mg/m^3 ，测定下限为 0.014mg/m^3 ，测定上限为 0.347mg/m^3 。

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使加成化合物分解，释放出的二氧化硫与副玫瑰苯胺、甲醛作用，生成紫红色化合物，用分光光度计在波长 577nm 处测量吸光度。

3 干扰及消除

本标准的主要干扰物为氮氧化物、臭氧及某些重金属元素。采样后放置一段时间可使臭氧自行分解；加入氨基磺酸钠溶液可消除氮氧化物的干扰；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。10mL 样品溶液中含有 $50\mu\text{g}$ 钙、镁、铁、镍、镉、铜等金属离子及 $5\mu\text{g}$ 二价锰离子时，对本方法测定不产生干扰。当 10mL 样品溶液中含有 $10\mu\text{g}$ 二价锰离子时，可使样品的吸光度降低 27%。

4 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准和分析纯试剂，实验用水为新制备的蒸馏水或同等纯度的水。

4.1 碘酸钾 (KIO_3)，优级纯，经 110°C 干燥 2h。

4.2 氢氧化钠溶液， $c(\text{NaOH})=1.5\text{mol/L}$ ：称取 6.0g NaOH，溶于 100ml 水中。

4.3 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-2Na]，加入氢氧化钠溶液 (4.2) 6.5ml，用水稀释至 100ml。

4.4 甲醛缓冲吸收贮备液：吸取 36%~38% 的甲醛溶液 5.5ml，CDTA-2Na 溶液 (4.3) 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，贮于冰箱可保存 1 年。

4.5 甲醛缓冲吸收液：用水将甲醛缓冲吸收贮备液 (4.4) 稀释 100 倍。临用时现配。

4.6 氨基磺酸钠溶液， $\rho(\text{NaH}_2\text{NSO}_3)=6.0\text{g/L}$ ：称取 0.60g 氨基磺酸 [$\text{H}_2\text{NSO}_3\text{H}$] 置于 100ml 烧杯中，加入 4.0ml 氢氧化钠 (4.2)，用水搅拌至完全溶解后稀释至 100ml，摇匀。此溶液密封可保存 10d。

4.7 碘贮备液, $c(1/2I_2)=0.10\text{mol/L}$: 称取 12.7g 碘(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。

4.8 碘溶液, $c(1/2I_2)=0.010\text{mol/L}$: 量取碘贮备液(4.7) 50ml, 用水稀释至 500ml, 贮于棕色细口瓶中。

4.9 淀粉溶液, $\rho=5.0\text{g/L}$: 称取 0.5g 可溶性淀粉于 150ml 烧杯中, 用少量水调成糊状, 慢慢倒入 100ml 沸水, 继续煮沸至溶液澄清, 冷却后贮于试剂瓶中。

4.10 碘酸钾基准溶液, $c(1/6KIO_3)=0.1000\text{mol/L}$: 准确称取 3.5667g 碘酸钾(4.1)溶于水, 移入 1000ml 容量瓶中, 用水稀至标线, 摇匀。

4.11 盐酸溶液, $c(\text{HCl})=1.2\text{mol/L}$: 量取 100ml 浓盐酸, 用水稀释 1000ml。

4.12 硫代硫酸钠标准贮备液, $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)=0.10\text{mol/L}$: 称取 25.0g 硫代硫酸钠($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), 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。

标定方法: 吸取三份 20.00ml 碘酸钾基准溶液(4.10)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(4.11), 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(4.12)滴定溶液至浅黄色, 加 2ml 淀粉溶液(4.9), 继续滴定至蓝色刚好褪去为终点。硫代硫酸钠标准溶液的摩尔浓度按式(1)计算:

$$c_1 = \frac{0.1000 \times 20.00}{V} \quad (1)$$

式中:

c_1 ——硫代硫酸钠标准溶液的摩尔浓度, mol/L;

V ——滴定所耗硫代硫酸钠标准溶液的体积, ml。

4.13 硫代硫酸钠标准溶液, $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)=0.01\text{mol/L} \pm 0.00001\text{mol/L}$: 取 50.0mL 硫代硫酸钠贮备液(4.12)置于 500ml 容量瓶中, 用新煮沸但已冷却的水稀释至标线, 摇匀。

4.14 乙二胺四乙酸二钠盐(EDTA-2Na)溶液, $\rho=0.50\text{g/L}$: 称取 0.25g 乙二胺四乙酸二钠盐 EDTA [$-\text{CH}_2\text{N}(\text{COONa})\text{CH}_2\text{COOH}$] $\cdot \text{H}_2\text{O}$ 溶于 500mL 新煮沸但已冷却的水中。临用时现配。

4.15 亚硫酸钠溶液, $\rho(\text{Na}_2\text{SO}_3)=1\text{g/L}$: 称取 0.2g 亚硫酸钠(Na_2SO_3), 溶于 200ml EDTA-2Na(4.14)溶液中, 缓缓摇匀以防充氧, 使其溶解。放置 2h~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:

a 取 6 个 250ml 碘量瓶 (A_1 、 A_2 、 A_3 、 B_1 、 B_2 、 B_3), 分别加入 50.0ml 碘溶液(4.8)。在 A_1 、 A_2 、 A_3 内各加入 25ml 水, 在 B_1 、 B_2 内加入 25.00ml 亚硫酸钠溶液(4.15)盖好瓶盖。

b 立即吸取 2.00ml 亚硫酸钠溶液(4.15)加到一个已装有 40ml~50ml 甲醛吸收液(4.4)的 100ml 容量瓶中, 并用甲醛吸收液(4.4)稀释至标线、摇匀。此溶液即为二氧化硫标准贮备溶液, 在 $4^\circ\text{C} \sim 5^\circ\text{C}$ 下冷藏, 可稳定 6 个月。

c 紧接着再吸取 25.00ml 亚硫酸钠溶液(4.15)加入 B_3 内, 盖好瓶塞。

d A₁、A₂、A₃、B₁、B₂、B₃ 六个瓶子于暗处放置 5 min 后，用硫代硫酸钠溶液（4.13）滴定至浅黄色，加 5ml 淀粉指示剂（4.9），继续滴定至蓝色刚刚消失。平行滴定所用硫代硫酸钠溶液的体积之差应不大于 0.05ml。

二氧化硫标准贮备溶液（4.15 b）的质量浓度由公式（2）计算：

$$\rho = \frac{(\bar{V}_0 - \bar{V}) \times c_2 \times 32.02 \times 10^3}{25.00} \times \frac{2.00}{100} \dots\dots\dots (2)$$

式中：

ρ ——二氧化硫标准贮备溶液的质量浓度， $\mu\text{g/ml}$ ；

$\bar{V}_0$ ——空白滴定所用硫代硫酸钠溶液（4.13）的体积，ml；

$\bar{V}$ ——样品滴定所用硫代硫酸钠溶液（4.13）的体积，ml；

c_2 ——硫代硫酸钠溶液（4.13）的浓度，mol/L。

4.16 二氧化硫标准溶液， $\rho(\text{Na}_2\text{SO}_3) = 1.00\mu\text{g/ml}$ ：用甲醛吸收液（4.5）将二氧化硫标准贮备溶液（4.15 b）稀释成每毫升含 $1.0\mu\text{g}$ 二氧化硫的标准溶液。此溶液用于绘制标准曲线，在 $4^\circ\text{C} \sim 5^\circ\text{C}$ 下冷藏，可稳定 1 个月。

4.17 盐酸副玫瑰苯胺(pararosaniline，简称 PRA，即副品红或对品红)贮备液： $\rho = 0.2\text{g}/100\text{ml}$ 。其纯度应达到副玫瑰苯胺提纯及检验方法的质量要求（见附录 A）。

4.18 副玫瑰苯胺溶液， $\rho = 0.050\text{g}/100\text{ml}$ ：吸取 25.00ml 副玫瑰苯胺贮备液（4.17）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。避光密封保存。

4.19 盐酸-乙醇清洗液：由三份（1+4）盐酸和一份 95%乙醇混合配制而成，用于清洗比色管和比色皿。

5 仪器和设备

5.1 分光光度计

5.2 多孔玻板吸收管：10mL 多孔玻板吸收管，用于短时间采样；50mL 多孔玻板吸收管，用于 24h 连续采样。

5.3 恒温水浴： $0^\circ\text{C} \sim 40^\circ\text{C}$ ，控制精度为 $\pm 1^\circ\text{C}$ 。

5.4 具塞比色管：10ml

用过的比色管和比色皿应及时用盐酸-乙醇清洗液（4.19）浸洗，否则红色难于洗净。

5.5 空气采样器

用于短时间采样的普通空气采样器，流量范围 $0.1 \text{ L/min} \sim 1 \text{ L/min}$ ，应具有保温装置。用于 24h 连续采样的采样器应具备有恒温、恒流、计时、自动控制开关的功能，流量范围 $0.1 \text{ L/min} \sim 0.5 \text{ L/min}$ 。

5.6 一般实验室常用仪器。

6 样品采集与保存

6.1 短时间采样：采用内装 10ml 吸收液的多孔玻板吸收管，以 0.5L/min 的流量采气 45min~60 min。吸收液温度保持在 23℃~29℃ 范围。

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 的流量连续采样 24h。吸收液温度保持在 23℃~29℃ 范围。

6.3 现场空白：将装有吸收液的采样管带到采样现场，除了不采气之外，其他环境条件与样品相同。

注 1：样品采集、运输和贮存过程中应避免阳光照射。

注 2：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，以减少二氧化硫进入吸收瓶前的损失。

7 分析步骤

7.1 校准曲线的绘制

取 16 支 10ml 具塞比色管，分 A、B 两组，每组 7 支，分别对应编号。A 组按表 1 配制校准系列：

表 1 二氧化硫校准系列

管 号	0	1	2	3	4	5	6
二氧化硫标准溶液 II (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 ($\mu\text{g}/10\text{ ml}$)	0	0.50	1.00	2.00	5.00	8.00	10.00

在 A 组各管中分别加入 0.5ml 氨磺酸钠溶液（4.6）和 0.5ml 氢氧化钠溶液（4.2），混匀。

在 B 组各管中分别加入 1.00ml PRA 溶液（4.18）。

将 A 组各管的溶液迅速地全部倒入对应编号并盛有 PRA 溶液的 B 管中，立即加塞混匀后放入恒温水浴装置中显色。在波长 577nm 处，用 10mm 比色皿，以水为参比测量吸光度。以空白校正后各管的吸光度为纵坐标，以二氧化硫的质量浓度 ($\mu\text{g}/10\text{ ml}$) 为横坐标，用最小二乘法建立校准曲线的回归方程。

显色温度与室温之差不应超过 3℃。根据季节和环境条件按表 2 选择合适的显色温度与显色时间：

表 2 显色温度与显色时间

显色温度，℃	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	0.030	0.035	0.040	0.050	0.060

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 短时间采集的样品：将吸收管中的样品溶液移入 10ml 比色管中，用少量甲醛吸收液（4.5）洗涤吸收管，洗液并入比色管中并稀释至标线。加入 0.5ml 氨磺酸钠溶液（4.6），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 采集的样品：将吸收瓶中样品移入 50ml 容量瓶（或比色管）中，用少量甲醛吸收液（4.5）洗涤吸收瓶后再倒入容量瓶（或比色管）中，并用吸收液（4.5）稀释至标线。吸取适当体积的试样（视浓度高低而决定取 2ml~10ml）于 10ml 比色管中，再用吸收液（4.5）稀释至标线，加入 0.5ml 氨磺酸钠溶液（4.6），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。

8 结果表示

空气中二氧化硫的质量浓度，按公式（3）计算：

$$\rho = \frac{(A - A_0 - a)}{b \times V_s} \times \frac{V_t}{V_a} \quad (3)$$

式中：

ρ ——空气中二氧化硫的质量浓度，mg/m³；

A ——样品溶液的吸光度；

A_0 ——试剂空白溶液的吸光度；

b ——校准曲线的斜率，吸光度·10ml/μg；

a ——校准曲线的截距（一般要求小于 0.005）；

V_t ——样品溶液的总体积，ml；

V_a ——测定时所取试样的体积，ml；

V_s ——换算成标准状态下（101.325kPa，273K）的采样体积，L。

计算结果准确到小数点后三位。

9 精密度和准确度

9.1 精密度

10 个实验室测定浓度为 0.101μg/ml 的二氧化硫统一标准样品，重复性相对标准偏差小于 3.5%，再现性相对标准偏差小于 6.2%。

10 个实验室测定浓度为 0.515μg/ml 的二氧化硫统一标准样品，重复性相对标准偏差小于 1.4%，再现性相对标准偏差小于 3.8%。

9.2 准确度

测量 105 个浓度范围在 0.01μg/ml~1.70μg/ml 的实际样品，加标回收率范围在 96.8%~108.2% 之间。

10 质量保证和质量控制

10.1 多孔玻板吸收管的阻力为 $6.0\text{kPa} \pm 0.6\text{kPa}$ ，2/3 玻板面积发泡均匀，边缘无气泡逸出。

10.2 采样时吸收液的温度在 $23^{\circ}\text{C} \sim 29^{\circ}\text{C}$ 时，吸收效率为 100%。 $10^{\circ}\text{C} \sim 15^{\circ}\text{C}$ 时，吸收效率偏低 5%。高于 33°C 或低于 9°C 时，吸收效率偏低 10%。

10.3 每批样品至少测定 2 个现场空白。即将装有吸收液的采样管带到采样现场，除了不采气之外，其他环境条件与样品相同。

10.4 当空气中二氧化硫浓度高于测定上限时，可以适当减少采样体积或者减少试料的体积。

10.5 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。

10.6 显色温度低，显色慢，稳定时间长。显色温度高，显色快，稳定时间短。操作人员必须了解显色温度、显色时间和稳定时间的关系，严格控制反应条件。

10.7 测定样品时的温度与绘制校准曲线时的温度之差不应超过 2°C 。

10.8 在给定条件下校准曲线斜率应为 0.042 ± 0.004 ，试剂空白吸光度 A_0 在显色规定条件下波动范围不超过 $\pm 15\%$ 。

10.9 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，则需用盐酸溶液 (1+1) 浸洗，再用水充分洗涤。

附 录 A
(资料性附录)
副玫瑰苯胺提纯及检验方法

A1 试剂

A1.1 正丁醇

A1.2 冰醋酸

A1.3 盐酸溶液: $c(\text{HCl}) = 1\text{mol/L}$

A1.4 乙酸-乙酸钠溶液: $c(\text{CH}_3\text{COONa}) = 1.0\text{mol/L}$

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

A2 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, 静止 15min, 待完全分层后, 将下层水相转入另一个 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。

A3 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 乙酸-乙酸钠溶液 (A1.4) 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。