

HJ

中华人民共和国国家环境保护标准

HJ 483—2009

代替 GB 8970-88

环境空气 二氧化硫的测定

四氯汞盐吸收-副玫瑰苯胺分光光度法

Ambient air – Determination of sulfur dioxide in
ambient air–Tetrachloromercurate(TCM)–pararosaniline method

(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.....	3
2 方法原理.....	3
3 干扰和消除.....	3
4 试剂和材料.....	3
5 仪器和设备.....	5
6 样品.....	6
7 分析步骤.....	6
8 结果表示.....	6
9 精密度和准确度.....	7
10 质量保证与质量控制.....	7
11 废物处理.....	8
附录 A（资料性附录）盐酸副玫瑰苯胺提纯及检验方法.....	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，规范环境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四氯汞盐吸收-副玫瑰苯胺分光光度法。

本标准是对《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 8970-88)的修订。

本标准首次发布于 1988 年，原标准起草单位为北京市环境保护监测中心，本次为第一次修订。修订的主要内容有：

——将标准的名称改为《环境空气 二氧化硫的测定 四氯汞盐吸收-副玫瑰苯胺分光光度法》；

——增加了警告的内容；

——明确了标准的检出限和测定范围；

——增加了标准溶液标定时平行滴定的次数；

——增加了现场空白实验；

——完善了硫代硫酸钠溶液浓度和空气中二氧化硫测定结果的计算公式；

——增加了质量保证和质量控制条款，规定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；

——增加了废物处理条款。

自本标准实施之日起，原国家环境保护局1988年3月26日批准、发布的国家环境保护标准《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 8970-88)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

四氯汞盐吸收-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。

1 适用范围

本标准规定了测定空气中二氧化硫的四氯汞盐吸收-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 5ml 吸收液，采样体积为 30L 时，测定空气中二氧化硫的检出限为 0.005 mg/m^3 ，测定下限为 0.020 mg/m^3 ，测定上限为 0.18 mg/m^3 。

当使用 50ml 吸收液，采样体积为 288L 时，测定空气中二氧化硫的检出限为 0.005 mg/m^3 ，测定下限为 0.020 mg/m^3 ，测定上限为 0.19 mg/m^3 。

2 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，在 575nm 处测量吸光度。

3 干扰和消除

本方法的主要干扰物为氮氧化物、臭氧、锰、铁、铬等。加入氨基磺酸铵可消除氮氧化物的干扰；样品后放置一段时间可使臭氧自行分解；加入磷酸及乙二胺四乙酸二钠盐可以消除或减少某些重金属离子的干扰。

4 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准分析纯试剂，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 碘化钾 (KI)

4.3 冰乙酸 (CH_3COOH)

4.4 四氯汞钾 (TCM) 吸收液， $c=0.04\text{mol/L}$ ：称取 10.9g 二氯化汞、6.0g 氯化钾和 0.070g 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。如发现有沉淀，不可再用。

4.5 甲醛溶液， $\rho \approx 2\text{g/L}$ ：量取 1mL 36%~38% (m/m) 甲醛溶液，稀释至 200ml，临用现配。

4.6 氨磺酸铵溶液, $\rho(\text{H}_2\text{NSO}_3\text{NH}_4)=6.0\text{g/L}$: 称取 0.60g 氨磺酸铵溶于 100ml 水中, 临用现配。

4.7 碘贮备液, $c(1/2\text{I}_2)=0.10\text{mol/L}$: 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, $c(1/2\text{I}_2)=0.010\text{mol/L}$: 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, $c(1/6\text{KIO}_3)=0.1000\text{mol/L}$: 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, 用水稀释至 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, $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \approx 0.01\text{mol/L} \pm 0.00001\text{mol/L}$: 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 $\text{EDTA} [-\text{CH}_2\text{N}(\text{COONa})\text{CH}_2\text{COOH}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 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 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:

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 四氯汞钾吸收液 (4.4) 的 100ml 容量瓶中, 并用四氯汞钾吸收液 (4.4) 稀释至标线、摇匀。此溶液即为二氧化硫标准贮备溶液。

c 紧接着再吸取 25.00ml 亚硫酸钠溶液 (4.15) 加入 B₃ 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 (4.15 b) 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) 体积的平均值, ml;

\bar{V} ——样品滴定所用硫代硫酸钠溶液 (4.13) 体积的平均值, 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, $\rho(\text{Na}_2\text{SO}_3) = 2.0\mu\text{g/ml}$: 用四氯汞钾吸收液将二氧化硫标准贮备溶液 (4.15 b) 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 4 $^{\circ}\text{C}$ ~5 $^{\circ}\text{C}$ 下冷藏, 可稳定 20d。

4.17 盐酸副玫瑰苯胺(pararosaniline, 简称 PRA, 即副品红或对品红)贮备液: $\rho = 2\text{mg/ml}$ 。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 磷酸溶液, $c(\text{H}_3\text{PO}_4) = 3\text{mol/L}$: 量取 41ml 85% 浓磷酸 ($\rho = 1.69\text{g/ml}$), 用水稀释至 200ml。

4.19 盐酸副玫瑰苯胺 (PRA) 使用液: $\rho = 0.16\text{mg/ml}$ 。

吸取 PRA 贮备液 (4.17) 20.00ml 于 250ml 容量瓶中, 加入 200ml 磷酸溶液 (4.18), 用水稀释至标线。至少放置 24h 方可使用, 存于暗处, 可稳定 9 个月。

5 仪器和设备

5.1 分光光度计 (可见光波长 380nm~780nm)。

5.2 10ml 容积多孔玻板吸收管, 用于短时间采样。50ml 容积多孔玻板吸收瓶, 用于 24h 连续采样。

5.3 恒温水浴器: 0 $^{\circ}\text{C}$ ~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 (1+4) 和乙醇 (95%) 的混合溶液 (二者体积比为 3:1) 浸洗, 否则红色难于洗净。

5.5 空气采样器。

用于短时间采样的空气采样器，流量范围 0.1 L/min~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。

5.6 一般实验室常用仪器。

6 样品

6.1 短时间采样：用内装 5.0ml 四氯汞钾吸收液（4.4）的多孔玻板吸收管，以 0.5L/min 流量采气 10 L~30L，吸收液温度保持在 10℃~16℃范围。

6.2 连续 24h 采样：用内装 50ml 四氯汞钾吸收液（4.4）的多孔玻板吸收管，以 0.2L/min 流量采气 288L，吸收液温度保持在 10℃~16℃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。

7 分析步骤

7.1 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 ₂ 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（4.6），摇匀。再加入 0.50ml 甲醛溶液（4.5）及 1.50ml 副玫瑰苯胺溶液（4.19），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（μg/10ml）为横坐标，用最小二乘法建立校准曲线的回归方程。

5.2 样品测定

5.2.1 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。

5.2.2 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（4.6），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。

8 结果表示

空气中二氧化硫的质量浓度按式（4）计算：

$$\rho = \frac{(A - A_0 - a)}{b \times V_s} \times \frac{V_t}{V_a} \quad (4)$$

式中： ρ ——空气中二氧化硫的质量浓度， mg/m^3 ；

A ——样品溶液的吸光度；

A_0 ——试剂空白溶液的吸光度；

b ——标准曲线的斜率；

a ——标准曲线的截距，吸光度 $\cdot 5.0 \text{ ml}/\mu\text{g}$ ；

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（101.325kPa，273K）的采样体积，L。

计算结果应准确到小数点后第三位。

9 精密度和准确度

17 个实验室分析含相当于二氧化硫 $0.9 \mu\text{g}/\text{ml} \sim 1.2 \mu\text{g}/\text{ml}$ 的加标气样（用四氯汞钾吸收液采集大气样品后，加入二氧化硫标准溶液），单个实验室的相对标准偏差不超过 9.0%，加标回收率为 93%~111%。

18 个实验室分析含二氧化硫相当于 $4.8 \mu\text{g}/\text{ml} \sim 5.0 \mu\text{g}/\text{ml}$ 的加标气样，单个实验室的相对标准偏差不超过 6.6%，加标回收率为 94%~106%。

10 质量保证与质量控制

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 $10^\circ\text{C} \sim 16^\circ\text{C}$ 。

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。在样品采集、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，需在 $4^\circ\text{C} \sim 5^\circ\text{C}$ 下保存，但存放时间不得超过 7d。

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剂的体积。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。

10.5 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。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 。

10.6 在给定条件下校准曲线斜率在 $0.073 \sim 0.082$ 之间，试剂空白吸光度 A_0 在显色规定条件下波动范围不超过 $\pm 15\%$ 。

10.7 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。

11 废物处理

在检测后的四氯汞钾废液中，每升约加 10g 碳酸钠至中性，再加 10g 锌粒。在黑布罩下搅拌 24h 后，将上清液倒入玻璃缸，滴加饱和硫化钠溶液，至不再产生沉淀为止。弃去溶液，将沉淀物转入适当容器里。此方法可以除去废液中 99%的汞。

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

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。