

吸收液中二氧化硫的检测方法改进与能力验证结果分析

孙伯文*

(中国铁路广州局集团有限公司长沙疾病预防控制中心, 长沙 410007)

摘要:目的 通过能力验证了解实验室二氧化硫的检测水平, 提高实验室检测能力, 保证实验室能力的长期维持。**方法** 根据中华人民共和国国家职业卫生标准(GBZ/T 160.33—2004)进行能力验证, 对方法中的反应步骤操作, 反应温度和反应时间的控制进行了改进。**结果** 考核吸收液中二氧化硫项目, 能力验证结果满意。**结论** 使用改进后的方法, 降低了操作难度, 也显示了良好的精密度和准确度, 通过此次能力验证, 证明了实验室的检测能力, 提高了实验人员的检测水平, 也积累了操作过程中的经验。

关键词: 二氧化硫; 能力验证; 职业卫生

0 引言

二氧化硫是一种常见的中等毒类化学职业病危害因素, 长期暴露于高浓度环境中可能对呼吸道、眼睛和皮肤、肺部、神经系统和心血管系统造成损害。其在通常情况下是一种无色气体, 具有强烈的刺鼻气味, 易溶于水生成亚硫酸, 并可以被继续氧化为硫酸。目前在中华人民共和国国家职业卫生标准(GBZ/T 160.33—2004)^[1]中关于二氧化硫的检测方法有两种, 分别是二氧化硫的四氯汞钾—盐酸副玫瑰苯胺分光光度法(简称第一法)和二氧化硫的甲醛缓冲液—盐酸副玫瑰苯胺分光光度法(简称第二法)。由于第一法中需要使用剧毒的氯化汞, 对实验人员和环境的危害较大, 因此目前更多采用第二法来进行检测^[2-4]。能力验证^[5]是考查检验检测机构相关检测能力和促进检验检测机构能力提升的重要手段^[6]。近期国铁集团举行了“国铁集团疾控所年度质控考核”能力验证, 笔者参加了吸收液中二氧化硫项目, 接到样品 20 mL 玻璃安瓿瓶一支, 编号为 61, 使用 GBZ/T 160.33—2004 中第二法进行检测。此法对实验人员操作水平要求较高, 操作不当很容易造成二氧化硫损失使得结果偏低, 对反应温度、反应时间的控制亦要求较为精确^[7-10]。因此, 本文着重对反应步骤的操作, 反应的温度和时间控制进行了相应的改进, 一是使用同一组比色管进行反应降低了人员操作不当带来的二氧化硫损失, 二是利用房间温度调节平衡控制取代水浴控温, 三是使用间隔加样法加样和比色的操作, 以期提高检验结果的准确性和实验室检验检测工作的能力。

1 材料与方法

1.1 主要仪器与试剂

日本岛津 UVmini-1240 紫外-可见分光光度计; Eppendorf 单道 1~10 mL 可调移液器; 10 mm 石英比色皿(湘玻); 25 mL 透明具塞比色管(北玻); 250、1000 mL 容量瓶(天玻); 甲醛缓冲吸收液(分析纯, 阿拉丁)、氨基磺酸(分析纯, 阿拉丁)、盐酸副玫瑰苯胺(分析纯, 阿拉丁); 磷酸(优级纯, 沪试); 氢氧化钠(优级纯, 天津光复); 二氧化硫标准溶液(100 mg/L, 生态部环境标准样品研究所 GSB 07-1273-2000); 二氧化硫标准样品(0.88 mg/L, 北方伟业计量 BWZ 6838-2016C)。

1.2 主要试剂和标准溶液的配制

(1) 甲醛缓冲吸收液使用液。使用 Eppendorf 单道 1~10 mL 可调移液器精确移取 10.00 mL 甲醛缓冲吸收液(分析纯, 阿拉丁)于 1000 mL 容量瓶中, 用纯水定容至刻度。

(2) 盐酸副玫瑰苯胺溶液。使用 Eppendorf 单道 1~10 mL 可调移液器精确移取 20.00 mL 盐酸副玫瑰苯胺(分析纯, 阿拉丁)于 250 mL 容量瓶中, 加入 200 mL 磷酸溶液, 用纯水稀释定容至刻度。

(3) 二氧化硫标准使用液(4.0 mg/L)。使用 Eppendorf 单道 1~10 mL 可调移液器精确移取 10.00 mL 二氧化硫标准溶液(100 mg/L, 生态部环境标准样品研究所 GSB 07-1273-2000)于 250 mL 容量瓶中, 用新配置的甲醛缓冲溶液定容至刻度, 混匀备用。

* 通信作者: 孙伯文, 副主任技师, 研究方向为实验室管理与理化检验。E-mail: 179270472@qq.com

1.3 方法

1.3.1 标准曲线的配制

取7支25 mL具塞比色管，分别加入0.0、1.5、2.00、2.50、3.00、3.50、4.00 mL 二氧化硫4.0 mg/L标准使用液，然后各加入新配制的甲醛缓冲吸收使用液至10 mL，配制成0.0、0.60、0.80、1.00、1.20、1.40、1.60 mg/L的二氧化硫标准溶液系列。使用改进的GBZ/T 160.33—2004中第二法操作步骤，向各标准管中分别加入1.0 mL氨基磺酸溶液，摇匀，放置10 min，随后单手捏住比色管塞子轻轻提起至开一小口，用移液器往小口中按顺序向各标准管中先后迅速加入1.0 mL氢氧化钠溶液和3 mL盐酸副玫瑰苯胺溶液，并立即盖好塞子摇匀。每管之间间隔1 min再往下一管中加入氢氧化钠溶液和盐酸副玫瑰苯胺溶液，塞好塞子摇匀同时开始计时，在20°C下反应15 min后进行比色，同时按GBZ/T 160.33—2004中第二法的操作也绘制标准曲线做比对。

1.3.2 吸光度的测定

在575 nm波长下，使用10 mm石英比色皿，以纯水为参比，改进比色方法，以标准曲线第一管反应15 min开始进行比色，随后每间隔1 min比色一管，让标准曲线各比色管的反应时间精确一致。每管重复测定三次，取吸光度的平均值绘制曲线。

1.3.3 样品的测定

使用与标准曲线相同的方法和条件测定考核样品与样品空白，测得吸光度后，由标准曲线求得考核样品的浓度，减去样品空白的浓度，即为考核样品中二氧化硫的报告浓度。本研究

使用同一组比色管进行反应，并且利用房间温度调节平衡控制取代水浴控温，同时使用间隔加样法加样和比色的操作。

2 结果与分析

2.1 标准曲线绘制

按改进的方法和GBZ/T 160.33—2004中第二法多次检测，分别根据测得的吸光度结果，以吸光度为纵坐标，二氧化硫溶液浓度为横坐标绘制标准曲线，其结果见表1和图1。可见改进后的标准曲线的线性有了很大的提高，二氧化硫在0~1.60 mg/L间线性关系良好，相关系数均大于0.999。同时，使用两种方法对1.0 mg/L的二氧化硫溶液进行多次测量以对比试验的精密度，其结果见表2，可见改进后的方法精密度明显优于原方法，各次测量的吸光度值与原方法比有了明显集中，标准偏差仅为0.004。

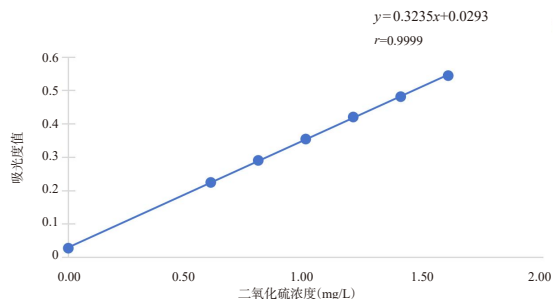


图1 改进后二氧化硫的标准曲线图

表1 二氧化硫的标准曲线对比

| 序号 | 国标方法标准曲线 | 国标方法相关系数 | 改进方法标准曲线 | 改进方法相关系数 |
|----|--------------------|----------|--------------------|----------|
| 1 | $y=0.3113x+0.0283$ | 0.9988 | $y=0.3187x+0.0304$ | 0.9998 |
| 2 | $y=0.3028x+0.0368$ | 0.9985 | $y=0.3191x+0.0254$ | 0.9998 |
| 3 | $y=0.29x+0.0438$ | 0.9995 | $y=0.3235x+0.0293$ | 0.9999 |

表2 两种方法测量1.0 mg/L 二氧化硫溶液吸光度对比

| 使用方法 | 测量1.0 mg/L 二氧化硫溶液的吸光度(A) | | | | 标准偏差 |
|------|--------------------------|--------|--------|--------|-------|
| | A1 | A2 | A3 | A4 | |
| 原方法 | 0.3530 | 0.3520 | 0.3310 | 0.3379 | 0.011 |
| 改进方法 | 0.3380 | 0.3462 | 0.3406 | 0.3400 | 0.004 |

2.2 样品结果

把能力验证考核样品和样品空白的吸光度带入方法改进后的标准曲线计算出最终浓度，由表3可知，考核样品的平均浓度为2.90 mg/L，相对标准偏差为1.16%。同时测定了已知浓度的有证二

氧化硫标准样品，其结果在证书参考标准值范围内，说明改进后的方法在实验步骤、操作的精密度和准确度都满足要求，实验过程与结果可靠。能力验证结果，显示编号61的二氧化硫考核样品浓度标准值为(2.88±0.12)mg/L，本次能力验证考核结果满意。

表3 能力验证样品及标准样品的结果

| 样品编号 | 二氧化硫浓度(mg/L) | 二氧化硫浓度平均值(mg/L) | 相对标准偏差(%) | 标准值(mg/L) |
|--------------|--------------|-----------------|-----------|-----------|
| 61 (考核样品) | 2.86 | 2.90 | 1.16 | 2.88±0.12 |
| | 2.92 | | | |
| | 2.92 | | | |

续表

| 样品编号 | 二氧化硫浓度(mg/L) | 二氧化硫浓度平均值(mg/L) | 相对标准偏差(%) | 标准值(mg/L) |
|----------------|--------------|-----------------|-----------|-----------|
| BWZ 6838—2016C | 0.87 | 0.88 | 0.87 | 0.86±0.10 |
| | 0.89 | | | |
| | 0.88 | | | |

3 讨论与结论

按照 GBZ/T 160.33—2004 第二法中提到的分析步骤, 需要准备两套具塞比色管进行实验操作, 在往比色管中加入氨基磺酸溶液和氢氧化钠溶液后, 迅速倒入另一组装有盐酸副玫瑰苯胺的比色管中进行反应。其主要目的是由于加入氢氧化钠溶液后, 比色管中溶液的二氧化硫会迅速游离出来, 必须马上与盐酸副玫瑰苯胺进行反应来避免二氧化硫逃逸造成的损失。但是在实际操作中, 迅速倒入另一组比色管的动作很容易使溶液倾洒造成损失从而使测得结果偏低。因此在本次能力验证过程中对实验过程进行了优化, 全程只使用一组比色管进行反应, 通过单手捏住比色管塞子轻轻提起至开一小口, 用移液器往小口中迅速射入氢氧化钠溶液和盐酸副玫瑰苯胺溶液, 并立即盖紧塞子摇匀的方法, 既避免了二氧化硫在加入氢氧化钠溶液后发生游离逃逸至环境, 也规避了在两组比色管之间倾倒造成溶液倾洒的操作。结果表明, 使用改进后方法绘制的标准曲线线性更好, 相关系数更优, 测量结果的离散程度低, 精密度高, 标准偏差低。

此外, GBZ/T 160.33—2004 第二法也是一个对反应温度要求严格精确的检验方法。国标中要求在(20±2)°C 水浴下反应 15 min 后进行比色, 但是由于水浴锅液面高度较低, 往往无法完全浸没比色管, 造成水浴的时候上下温度有差异, 并不能完全做到均匀的恒温反应, 从而造成反应温度的不一致。因此在本次能力验证过程中, 通过改进, 采用空调调节房间室温至 20°C, 并将反应所需的全部试剂与样品放置在房间中平衡 1 h, 保证液体温度与室温一致后再进行操作的方法, 让反应的全过程温控始终保持一致状态, 很好的解决了反应温度的均匀性和稳定性问题。

另外, 反应时间对吸光度也有非常大的影响。二氧化硫与盐酸副玫瑰苯胺反应生成红色化合物, 反应在前 5 分钟迅速进行, 显色到达峰值后会相对稳定一段时间, 随后开始缓慢褪色。因此, 选择稳定、一致的比色时间对结果有显著影响。在 GBZ/T 160.33—2004 第二法中, 对反应时间的控制并没有做出明确要求。本次能力验证中, 通过每间隔 1 min 加入氢氧化钠与盐酸副玫瑰苯胺溶液, 进行比色时也同样每一比色管间隔 1 min 上机的方法, 严格控制了每一比色管的反应时间都在 15 min, 保证了每

个比色管的反应时间精确一致, 使得检测结果更加准确。

实验结果表明, 通过使用同一组比色管进行反应, 利用房间温度调节平衡控制取代水浴控温, 使用间隔法加样和比色等优化步骤, 降低了二氧化硫的损失, 有助于反应的恒温, 确保了反应时间相对一致。方法经过优化后, 二氧化硫标准系列各点平行精密度高, 准确度高, 曲线线性优秀, 对已知浓度的标准样品检测结果符合参考标准值范围, 证实了对 GBZ/T 160.33—2004 中第二法的优化有效, 同时改进后的操作更加简单易用, 降低了实验人员的操作难度。本次能力验证考核样品的结果也为满意。通过此次能力验证, 既提高了实验室的检测水平, 也强化了实验人员不断学习与思考问题的能力, 证明了实验室的检测能力持续保持并得到有效运行。

参考文献

- [1] 中华人民共和国卫生部. 工作场所空气中有毒物质测定硫化物: GBZ/T160.33.2004[S].2004.
- [2] 温雪娟. 甲醛缓冲溶液吸收-盐酸副玫瑰苯胺分光光度法测定空气中二氧化硫几点探讨[J]. 资源节约与环保, 2016, (08): 21.
- [3] 张亚文, 陈卓. 甲醛法测定空气中二氧化硫影响因素分析[J]. 油气田环境保护, 2021, 31(02): 48-50, 56.
- [4] 黄志强, 亓跃蓉, 俞文妍, 等. 二氧化硫配套试剂在工作场所空气检测中的应用[J]. 浙江预防医学, 2013, 25(01): 91-93.
- [5] 罗建波, 杨杏芬. 公共卫生实验室能力验证实施指南[M]. 北京: 中国标准出版社, 2012.
- [6] 孙善波, 栾兆亮, 王晶, 等. 实验室能力保持措施及能力验证结果异常应对[J]. 理化检验-物理分册, 2023, 59(11): 17-18, 27.
- [7] 陈金凤. 甲醛法测定环境空气中二氧化硫影响因素的探讨[J]. 广东化工, 2015, 42(15): 230-231.
- [8] 林倩芸. 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影响因素[J]. 福建建设科技, 2018, 6: 43-44.
- [9] 徐正云, 徐辉, 余建军. 甲醛法测定环境空气中二氧化硫[J]. 浙江化工, 2014, 45(05): 50-51.
- [10] 杨佳艳. 甲醛溶液吸收法测定环境空气中二氧化硫的方法探讨[J]. 环境科学与管理, 2012, 2(136): 202-204.