

# 用二氧化硫空白液稀释测定 高浓度二氧化硫样品的探讨

姚尧\*

(南充市高坪生态环境监测站, 南充 637100)

**摘要:** **目的** 探讨二氧化硫空白液稀释测定高浓度二氧化硫样品。**方法** 稀释后本文以二氧化硫标准溶液为样品做了多次实验。对吸光度超过标准曲线上限的高浓度二氧化硫样品(简称超限样品, 下同), 用二氧化硫试剂空白液稀释(简称空白液, 下同)后再测定。**结果** 样品吸光度最好不超过标准曲线上限 0.100。**结论** 稀释倍数不宜大于 2 倍; 稀释后摇匀放置 4-5 分钟后再测定为好; 稀释前后测出的二氧化硫量比应有的二氧化硫量均低, 对超限样品应据超过上限吸光度值多少适当增加样品测出值 4%-8%, 使结果更接近实际值。

**关键词:** 超限样品; 空白液; 稀释倍数; 二氧化硫; 放置时间

## Discussion on determination of sulfur dioxide blank solution of high concentration sulfur dioxide samples

YAO Yao\*

(Monitoring Station for Environment, Nanchong of Sichuan Province, Nanchong 637100, China)

**ABSTRACT: Objective** Discussion on the dilution of sulfur dioxide blank solution for determination of high-concentration sulfur dioxide samples. **Methods** Several experiments are done to Sulfur dioxide standard solution as sample. For the high concentration of sulfur dioxide exceeds the upper limit of the standard curve of absorbance (referred to as the out of sample, the same below), diluted with sulfur dioxide reagent blank solution (referred to as the blank solution, the same below) and then determination. **Results** The experimental results show that the absorbance of the sample, preferably not more than the upper limit of the standard curve is 0.100. **Conclusion** The dilution ratio should not be greater than 2 times; shake well placed 4-5 minutes after the determination as well; sulfur dioxide dilution and measured were lower than sulfur dioxide due to overloading, the samples should be more than the maximum absorbance value according to appropriately increase the sample number measured 4%-8%, make the results more close to the actual value.

**KEY WORDS:** overrun sample; blank solution; dilution; sulfur dioxide; standing time

## 0 引言

二氧化硫一直以来都是空气污染物的重要组成部分<sup>[1]</sup>, 为了监测空气中二氧化硫, 国家现阶段采用了 HJ 482—2009《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》<sup>[2]</sup>(以下简称标准方法)。然而由于各地工业进程不同, 环境中二氧化硫浓度在各区域分布差异极大<sup>[3]</sup>, 尤其是按要求在厂界周边测无组织废气时<sup>[4]</sup>, 用 10 mL 吸收瓶内装 10 mL 甲醛缓冲吸收液短时间(45-90 分钟)采集环境空气中二氧化硫(即短时间采样)后实验室分析, 极有可能遇到样品的吸光度超过标准曲线上限(笔者认为

这上限是指标准曲线二氧化硫量 10.00  $\mu\text{g}$  的吸光度值)。对该问题的处理在标准分析方法之前没有其他二氧化硫分析国标方法提到具体怎样解决这一问题。虽然另有针对高浓度二氧化硫的监测方法, 但是其针对的是固定污染源中的二氧化硫浓度监测<sup>[5]</sup>, 环境空气并不适用, 因此我们一般是废弃该样品再适当减少采样量使样品不成为超限样品后再分析。但这样很有可能得不到当时超限样品的浓度, 无法体现监测结果的准确性及代表性。标准方法第 10.5 条提出用二氧化硫试剂空白液稀释超限样品后再测定, 但具体如何稀释并未明确提及。在我国当前的节能减排背景下, 如果不能准确测定高浓度环境二氧化硫浓度, 很容易导致

\*通信作者: 姚尧, 工程师, 研究方向为环境监测。E-mail: wodeyaoshuyu@126.com

\*Corresponding author: YAO Yao, Engineer, Monitoring Station for Environment, Nanchong of Sichuan Province, Nanchong 637100, China. E-mail: wodeyaoshuyu@126.com

本地节能减排数据出现问题<sup>[6]</sup>。本文的实验就是特指在上述实验情况出现时的探讨。本文用二氧化硫标准溶液配制成超限样品,就空白液稀释超限样品做了大量实验,进行了一些探讨。认为用空白液稀释超限样品后再测定在一定条件下是可行的。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验器具与试剂的准备

按标准方法准备好仪器,器皿,试剂。实验玻璃器皿均使用“天玻”牌玻璃器,移液管与容量瓶等量器均经过有资质机构进行校准并出具合格的校准证书;氢氧化钠、胺磺酸钠等试剂均在有效期内且通过效果验证;标准方法中提到显色剂“盐酸副玫瑰苯胺盐”(以下简称显色剂)应进行提纯,但鉴于副玫瑰苯胺对空白吸光度的影响比氢氧化钠、胺磺酸钠明显<sup>[7]</sup>,故放弃自己提纯副玫瑰苯胺,而直接采

用带有检定证书的商品副玫瑰苯胺试剂,防止提纯过程中发生不可控因素给盐酸副玫瑰苯胺盐带来的影响,甲醛缓冲吸收液(以下简称吸收液)也同样使用配套的商品试剂,两者均在空白验证后使用,尽可能地减小整个实验的随机误差。二氧化硫标准溶液与二氧化硫质控亦使用带有检定证书的商品试剂,后续的实验均使用以上试剂完成。

### 1.2 重要实验溶液的配制

配制二氧化硫含量为 1.00 mg/L 的二氧化硫标准使用液,简称标准使用液I;另外再配制一定量的浓度为 2.00 mg/L 的二氧化硫标准使用液,简称标准使用液II。

### 1.3 实验方案及实验过程

实验过程中严格控制操作方式,确保排除实验操作带来的误差<sup>[8]</sup>。使用标准使用液I配制工作曲线,见表1。如果有实验条件限制带来的曲线斜率稍微偏低亦无影响<sup>[9]</sup>。

表1 二氧化硫标准曲线绘制

Table 1 Sulfur dioxide standard curve drawing

标准使用液 1/mL	0.00	0.00	0.50	1.00	2.00	5.00	8.00	10.00
二氧化硫含量/ $\mu\text{g}$	0.00	0.00	0.50	1.00	2.00	5.00	8.00	10.00
吸光度/A	0.040	0.040	0.058	0.085	0.120	0.253	0.370	0.447
回归方程;截距	a=0.001		斜率 b=0.041		相关系数 r=0.9997			

标准方法 10.5 条没有规定稀释后样品溶液的体积是多少,本文为避免体积改变带来未知的系统误差和结果计算的比较,稀释后样品溶液的定容体积与标准方法规定的定容体积相同,仍是 12.00 mL。由于普通环境空气中二氧化硫浓度普遍较低,超限样品并不容易采集;如果到企业附近采集,不知空气中二氧化硫具体浓度,并且没有相应的作业指导书,不容易形成标准。故为了使整个实验形成体系且受控,本研究采取用二氧化硫标准溶液配制成超限样品的方法进行实验。准备管号为 1 到 7 的 7 只洁净比色管,

在 1、2、3 号管中直接加入吸收液 10.00 mL,作为样品空白;在 4 号管中加入标准使用液II 5.00 mL,用吸收液定容至 10.00 mL,作为浓度与标准曲线中最高浓度点相同的样品;在 5、6、7 号管中分别加入标准使用液II 6.00、7.00、8.00 mL,将这三只管作为超限样品。然后向各管中分别加入 0.5 mL 胺磺酸钠溶液和 0.5 mL 氢氧化钠溶液,混匀,并按标准方法与显色剂混合,显色后测量各自的吸光度,计算各自二氧化硫含量与相对误差。结果见表 2。

表2 超限样品加入量与测得量及相对误差

Table 2 The amount of excess sample added, measured amount and relative error

管号	1	2	3	4	5	6	7
标准使用液 2/mL	0.00	0.00	0.00	5.00	6.00	7.00	8.00
加入二氧化硫量/ $\mu\text{g}$	0.00	0.00	0.00	10.00	12.00	14.00	16.00
吸光度/A	0.040	0.041	0.039	0.449	0.490	0.545	0.580
测得二氧化硫量/ $\mu\text{g}$	0.00	0.00	0.00	9.95	10.95	12.29	13.15
相对误差/%	0	0	0	0.5	8.8	12.2	17.8

根据表 2,可以看到 4 号管的吸光度与曲线最高点吸光度相当,说明配制的二氧化硫样品在标准曲线浓度范围内可以稳定测出;而 5、6、7 号管的吸光度值明显超过标准曲线最高浓度点的吸光度值。

另准备编号为 8 到 10 的三只洁净比色管,从表 2 的 5、6、7 号管中分别取 6.00 mL 显色稳定后的超限样品溶液于

8、9、10 号比色管中;再分别取 6.00 mL 吸收液于 8、9、10 号管中,摇匀后放置不同时间,依然使用之前 1、2、3 号管的吸光度为样品空白,测定各自吸光度,计算各自二氧化硫含量与相对误差,并根据稀释倍数(此处为 2 倍)换算成稀释前的二氧化硫含量。结果见表 3。

表 3 稀释倍数为 2 和放置时间对超限样品测定的影响  
Table 3 Influence of dilution factor of 2 and placement time on the determination of out-of-limit samples

管号	稀释后放置时间/min	0	5	10
8	吸光度/A	0.265	0.275	0.246
	测得二氧化硫量(换算成稀释前)/ $\mu\text{g}$	10.93	11.41	10.00
	相对误差/%	8.9	4.9	16.7
9	吸光度/A	0.285	0.294	0.271
	测得二氧化硫量(换算成稀释前)/ $\mu\text{g}$	11.90	12.54	11.22
	相对误差/%	15.0	10.4	19.8
10	吸光度/A	0.304	0.312	0.300
	测得二氧化硫量(换算成稀释前)/ $\mu\text{g}$	12.83	13.22	12.63
	相对误差/%	19.8	17.4	21.1

准备编号为 11 到 13 的三只洁净比色管,从表 2 的 5、6、7 号管中分别取 4.00 mL 显色稳定后的超限样品溶液于编号为 11、12、13 号比色管中;再分别取 8.00 mL 空白液于 11、12、13 号管中,摇匀后放置不同时间,依然使用之前 1、2、3 号管的吸光度为样品空白,测定各自吸光度,

计算各自二氧化硫含量与相对误差,并根据稀释倍数(此处为 3 倍)换算成稀释前的二氧化硫含量。该稀释三倍的实验与稀释两倍的实验同时进行,仅为了区别讨论而分开。结果见表 4。

表 4 稀释倍数为 3 和放置时间对超限样品测定的影响  
Table 4 Influence of dilution multiple of 3 and placement time on the determination of out-of-limit samples

管号	稀释后放置时间/min	0	5
11	吸光度/A	0.177	0.173
	测得二氧化硫量(换算成稀释前)/ $\mu\text{g}$	9.95	9.66
	相对误差/%	17.1	19.5
12	吸光度/A	0.198	0.196
	测得二氧化硫量(换算成稀释前)/ $\mu\text{g}$	11.49	11.34
	相对误差/%	17.9	19.0
13	吸光度/A	0.214	0.216
	测得二氧化硫量(换算成稀释前)/ $\mu\text{g}$	12.66	12.80
	相对误差/%	20.9	20.0

## 2 结果与分析

### 2.1 超限样品不稀释的情况

从表 2 看出,超限样品 5、6、7 号管二氧化硫加入量( $\mu\text{g}$ )分别是 12.00、14.00、16.00,测得值对应是 10.95、12.29、13.15,相对误差分别是 8.8、12.2、17.8,在没有稀释的情况下直接测得的二氧化硫含量均比实际加入量要少,且超限越多(以表 1 标准曲线二氧化硫量 10.00  $\mu\text{g}$  的吸光度值为上限),比实际二氧化硫含量就少得越多,相对误差显著增大。

### 2.2 稀释 2 倍及不同放置时间的情况

从表 2 和表 3 看出,超限样品稀释 2 倍后立即测定,测得二氧化硫的结果比不稀释还低一点,相对误差略大;

稀释后放置 5 分钟测定,结果比不稀释略高,但也均低于实际加入量,测得含量( $\mu\text{g}$ )分别是 11.41、12.54、13.22,相对误差(%)略小,分别是 4.9、10.4、17.4;放置 10 分钟测定,结果显著降低,相对误差均在 17%以上,这可能是放置时间较长超过颜色稳定时间较长导致的。所以稀释后放置时间 4-6 分钟再测定为好,比较接近实际值。对吸光度不超过曲线上限 0.100 的超限样品,根据超过的多少,测得结果可考虑补偿 4-8%,使之更接近实际值。就大气二氧化硫监测短时间采样来说,为了使结果误差不要过大,吸光度超曲线上限 0.100 可考虑放弃该超限样品,低于 0.100 就用空白液稀释测定。比如 12.00  $\mu\text{g}$ , 14.00  $\mu\text{g}$  还可考虑稀释测定,16.00  $\mu\text{g}$  的相对误差急剧增大,因此超过该值就应直接放弃了。

### 2.3 稀释3倍及不同放置时间的情况

从表3和表4看出, 超限样品稀释3倍后不管是立即测定还是稀释后放置5分钟后测定, 结果均比不稀释和稀释2倍放置5分钟低得多, 相对误差也均在17%以上。另外, 对短时间采样来说, 如果稀释后样品的体积是12.00 mL, 除非对样品可能超限有预计而先准备好多的空白液, 否则稀释4倍及以上是很难甚至是不可操作的。所以从结果的准确性和实际操作的可行度讲, 均可以不考虑稀释倍数为3及以上的分析结果, 稀释倍数不宜超过2倍。

## 3 结论

1. 对短时间采样所得的二氧化硫超限样品, 其测得值均比实际值低, 吸光度值超得越多(二氧化硫含量越高)该样品的相对误差就越大, 因此直接测定超限样品是不可行的, 应当稀释后测定<sup>[2]</sup>。

2. 对于吸光度值超标准曲线浓度上限的二氧化硫样品, 可视其超过的吸光度值而进行稀释后再测定操作, 但有一定限制范围。其超过的吸光度值不宜大于标准曲线最高点浓度吸光度值0.100, 超过该值后仍然应废弃该样品重新采样, 而低于该值可用吸收液稀释后测定。

3. 就环境空气而言, 稀释倍数不能无限稀释, 而应使其不大于2倍, 且在稀释后的4-6分钟后测定为好, 不能超过太长时间。在高浓二氧化硫度废气的监测中亦可采用稀释法, 稀释倍数最好不超过6倍<sup>[10]</sup>。

4. 稀释后测得结果依然有轻微偏低, 可考虑在稀释后测得的结果上正向补偿4-8%, 以使结果尽量接近真实值。

### 参考文献

- [1] 周琴. 大气中二氧化硫的污染及防治对策[J]. 内蒙古环境保护, 2002, (03): 12-13,21.
- [2] HJ 482-2009 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. 生态环境部, 2009.
- [3] 孔大为, 王静, 曲东. 塘沽区环境空气中二氧化硫浓度变化及其原因分析. 西北农业学报, 2009, 18(5).
- [4] GB 29620-2013 砖瓦工业大气污染物排放标准. 生态环境部, 国家质量监督检验检疫总局, 2013.
- [5] HJ 57-2017 固定污染源废气 二氧化硫的测定 定电位电解法. 生态环境部, 2017.
- [6] 张青青. 我国省域二氧化硫排放量的影响因素分析——基于空间杜宾模型的研究. 统计学与应用, 2022, 11(2).
- [7] 赵州. 甲醛吸收-副玫瑰苯胺分光光度法测定环境空气中二氧化硫试剂对空白吸光度的影响分析[J]. 环境科学导刊, 2013, 32(1): 114-116.
- [8] 王晖, 陈君君, 杨伟球. 对空气二氧化硫测定中标准曲线影响因素的探讨[J]. 现代农业科技, 2008, (09): 217-218.
- [9] 周燕琴. 大气中二氧化硫斜率偏低的影响因素探讨[J]. 环境科学导刊, 2015, 34(05): 102-103.
- [10] 王玫. 甲醛吸收-盐酸副玫瑰苯胺分光光度法测定污染源中二氧化硫的改进[J]. 福建分析测试, 2011, 20(02): 34-36.

### 作者简介

姚尧, 工程师, 研究方向: 环境监测。