

• 监测技术 •

还原-光度法测定空气中二氧化硫

刘汉初, 刘锐

(常德市环境监测站, 湖南 常德 415003)

摘要:在 pH 5.0~6.2, 甲醛-邻苯二甲酸氢钾介质和沸水浴中, 微量二氧化硫能迅速还原三价铁为二价铁, 使生成的邻菲罗啉-铁(II)络合物量增加, 导致溶液颜色变深, 据此测定二氧化硫的含量。方法测定范围为 0 mg/L~1.4 mg/L, 检测限为 0.4 mg/L。用于测定空气中二氧化硫, 获得了满意的结果。

关键词:二氧化硫; 还原; 光度法; 空气

中图分类号: X 657.32

文献标识码: B

文章编号: 1006-2009(2001)01-0031-02

To Determine SO₂ in Air Using Reduction-Photometry

LIU Han-chu, LIU Rui

(Changde Environmental Monitoring Station, Changde, Hunan 415003, China)

Abstract: Under the condition which pH value was 5.2~6.2, formaldehyde-potassium biphthalate was medium, and being in boiling water bath, trace SO₂ can reduce Fe³⁺ to Fe²⁺, which made the solution darken, so the concentration of SO₂ can be determined. The determination limit was 0 mg/L~1.4 mg/L, detect limit was 0.4 mg/L.

Key words: SO₂; Reduction; Photometry; Air

二氧化硫是环境空气中的主要污染成分, 是各级环境监测站对城市空气质量评价的重要监测项目。对空气中二氧化硫的测定研究偶有报道^[1,2], 它包括采样和测定两部分。使用的吸收液有四氯汞钾、甲醛、乙醇胺、吗啡啉、氢氧化钠、三乙醇胺、过氧化氢等, 显色测定大都用盐酸付玫瑰苯胺。国内曾经普遍采用四氯汞钾吸收, 盐酸付玫瑰苯胺显色测定^[3,4]。由于四氯汞钾有剧毒, 现多数已改用甲醛吸收。甲醛对二氧化硫吸收率高, 被吸收的二氧化硫又相当稳定, 但盐酸付玫瑰苯胺受温度影响较大, 显色溶液稳定时间短。今采用甲醛溶液吸收, 在 pH 5.0~6.2 的甲醛-邻苯二甲酸氢钾介质中, 以沸水浴加热, 利用二氧化硫还原三价铁为二价铁, 用分光光度法测定二氧化硫。

1 试验

1.1 主要试剂和仪器

2.00 mg/L 二氧化硫标准溶液: 使用时用吸收液稀释二氧化硫标准储备液配制; 吸收液: 吸取 ϕ(CH₂O) = 36%~38% 甲醛 5.5 mL 于溶有

2.04 g 邻苯二甲酸氢钾溶液中, 用水稀至 100 mL, 摇匀, 使用时, 吸取此贮备液稀释 100 倍, 即为吸收液; 4 g/L 邻菲罗啉溶液; 硫酸铁溶液: 称取硫酸铁 0.05 g 溶于 0.007 mol/L 盐酸中。721 型分光光度计; 智能中流量空气采样器。

1.2 试验方法

吸取二氧化硫标准溶液 2.50 mL 于 10 mL 比色管中, 加吸收液至 5.0 mL, 准确加入硫酸铁溶液 0.3 mL 和邻菲罗啉溶液 2.0 mL, 摇匀, 放入沸水浴中加热 25 min, 取下, 冷水冷却, 用 1 cm 比色皿, 以水为参比, 于 510 nm 波长处测定吸光值, 同时作空白。

1.3 校准曲线

准确吸取二氧化硫标准溶液 0.0 mL, 0.5 mL, 1.0 mL, 1.5 mL, 2.5 mL, 3.5 mL 和 5.0 mL 于 10 mL 比色管中, 加吸收液至 5.0 mL, 以下按试验方法, 绘制校准曲线。

收稿日期: 1999-12-22; 修订日期: 2000-09-26

第一作者简介: 刘汉初(1943-), 男, 湖南涟源人, 工程师, 从事环境监测分析方法的研究工作, 发表论文 60 多篇。

2 结果与讨论

2.1 吸收曲线

按试验方法测定了邻菲罗啉-铁(II)络化物的吸收曲线,其最大吸收在 510 nm 处。

2.2 吸收液

甲醛吸收液对二氧化硫的吸收率高,毒性小,被吸收的二氧化硫稳定。加入邻苯二甲酸氢钾可使吸收液的 pH 保持在 4.0~4.3,其浓度高达 4 g/L,对结果无影响。试验表明,显色液中甲醛浓度大于 0.08 g/L 时,吸光值稳定,多至 0.3 g/L 时,吸光值无影响。今选用 0.2 g/L 甲醛与 1 g/L 邻苯二甲酸氢钾溶液混合为吸收液,这时显色液中甲醛浓度为 0.137 g/L。

2.3 显色反应介质

铁(II)-邻菲罗啉显色介质,各文献中都普遍采用醋酸缓冲溶液。试验发现,醋酸缓冲溶液妨碍还原反应进行,使结果偏低。六次甲基四胺、磷酸缓冲液均对结果产生影响。因此,不再加入其他试剂,直接在甲醛-邻苯二甲酸氢钾介质中进行还原显色反应。

2.4 显色溶液 pH 的控制

铁(II)-邻菲罗啉在 pH 2~9 的溶液中能形成稳定的红色络合物^[5]。试验表明,当溶液 pH 低于 5.0 时,空白吸光值高,样品测定结果偏低; pH 大于 6.5,结果亦偏低。此法中吸收液的 pH 为 4.0~4.3,邻菲罗啉溶液 pH 为 7.3,控制硫酸铁溶液中的盐酸浓度不大于 0.02 mol/L,可使显色溶液的 pH 保持在 5.0~6.2 之间,还原显色反应顺利进行。

2.5 硫酸铁溶液用量

硫酸铁溶液用量在 0.10 mL~0.50 mL 之间,样品溶液吸光值与空白吸光值的差值保持不变,但随着硫酸铁溶液用量的增多,空白吸光值缓慢增大。今选用 0.3 mL。

2.6 邻菲罗啉溶液用量

邻菲罗啉既是二价铁的络合物显色剂,又是三价铁的络合剂,可防止加热时三价铁的沉淀析出,还可调节反应介质的酸度。邻菲罗啉溶液用量增多,空白与样品溶液吸光值增大。邻菲罗啉溶液用量少于 1.5 mL 时,结果偏低;多于 1.5 mL,吸光值差值稳定,以加入 2.0 mL 为宜。

2.7 加热时间

试验表明,在室温下,还原反应不能进行。当

温度达 70 °C 时,开始缓慢反应。温度越高,反应速度越快,空白和样品溶液吸光值越大。在沸水浴中,加热 15 min 以上,可使 5 μg 二氧化硫吸光值与空白吸光值的差值达到稳定,以加热 25 min 为宜。

2.8 稳定时间

试剂加入顺序及加入试剂后放置时间对结果无影响。沸水浴中加热 25 min,取出放入冷水中冷却,即可中止反应。冷却后的显色溶液不受室温变化影响,24 h 内吸光值未见改变。

2.9 干扰情况

在 7.3 mL 显色溶液中,存在下列元素(μg)对测定 5 μg 二氧化硫产生的相对误差不大于 5%。 V^{5+} , Ca^{2+} , Pb^{2+} , K^+ , Na^+ , F^- , Cl^- , SO_4^{2-} (50); Mg^{2+} , Zn^{2+} , PO_4^{3-} (30); Cr^{6+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , Ba^{2+} , NO_3^- (20); Al^{3+} , Cu^{2+} , H_2S (10); NO_2^- (4); $S_2O_3^{2-}$ (1); Mn^{2+} (0.2)。多于 0.2 μg Mn^{2+} 干扰测定,1 μg~20 μg Mn^{2+} 可使结果偏低 30%~50%。多于 1 μg $S_2O_3^{2-}$ 使结果显著偏高。10 μg NO_2^- 可使结果偏高约 35%,加入 10 g/L 氨基磺酸胺溶液 0.2 mL,摇匀后放置 10 min,可消除 50 μg NO_2^- 的干扰,过量氨基磺酸胺对结果无影响。空气中 NO_x 含量为 0.01 mg/m³~0.3 mg/m³,采样 12 L,其吸收量小于 1 μg,低于对此法的干扰量,故可不加氨基磺酸胺。

3 样品分析

3.1 测定范围

空气中二氧化硫的平均含量为 0.07 mg/m³,在被污染的城市空气中,其含量可达 0.15 mg/m³~0.8 mg/m³。按采样 12 L 计,此法可测定二氧化硫的含量为 0 mg/m³~0.833 mg/m³,完全可满足环境空气中二氧化硫的测定。如需测定高含量二氧化硫,可采用增大试剂用量,延长加热时间,减少采样量等措施。

3.2 精密度

测定 12 个 5.0 μg 二氧化硫标准溶液,标准偏差为 0.084 μg,相对标准偏差为 1.7%,回收率为 98%~104%。

3.3 空气样品的采取

吸取 5.0 mL 吸收液于 U 型多孔玻板吸收管中,用智能中流量空气采样器,以 0.4 L/min 流量抽取空气 30 min。吸收液全部转入 10 mL 带塞比色管中,补加吸收液至 5.0 mL,测定吸光值。

气相色谱/质谱法测定水中五氯酚

范 苓, 夏豪刚

(苏州市环境监测中心站, 江苏 苏州 215004)

摘 要: 用 GC/MS 法测定环境水体和废水中的五氯酚, 选择乙酸酐作衍生化试剂, 二氯甲烷为萃取剂, 比较了不同的衍生 pH 条件, 以 m/z 为 266 的定量特征离子定量, 获得了较高的灵敏度和选择性。

关键词: 气相色谱/质谱; 五氯酚; 水质

中图分类号: O 657.63 文献标识码: B 文章编号: 1006-2009(2001)01-0033-02

Determination of Pentachlorophenol in Water Using GC/MS

FAN Ling, XIA Hao-gang

(Suzhou Environmental Monitoring Center, Shzhou, Jiangsu 215004, China)

Abstract: To determine pentachlorophenol in water using GC/MS. Taking acetic anhydride as derivative reagent, methylene chloride as extracting agent, derivative pH conditions was compared, and the ion which m/z was 266 was selected for determination. The results were high-sensitive and selective.

Keywords: GC/MS; Pentachlorophenol; Water quality

五氯酚(PCP)是致突变物,广泛用作杀菌剂和木材防腐剂,在环境中的存在和归宿已引起环境科学家的重视。世界卫生组织建议饮用水中五氯酚的含量不超过 $10 \mu\text{g}/\text{L}$ ^[1]。对 PCP 的测定,一般采用 4-氨基比林法和 GC 法,前法不仅费时,且在其它酚存在下不能单独测出 PCP,测出的仅是总酚的含量,限制了它的应用^[2];后法易受多种物质干扰,如有机氯农药 666,特别是 γ -666 等。今采用乙酰化前处理,将五氯酚转化成相应的酯类,用二氯甲烷萃取,以 m/z 为 266 的定量特征离子定量,方法灵敏度高,重现性和选择性好。

1 试验

1.1 主要仪器和试剂

MD-800 GC/MS/DS 系统,英国 VG 公司; DB-5 ms 弹性石英毛细管柱(30 m × 0.32 mm × 0.1 μm),美国 J&W 公司;五氯酚标准贮备液:称取五氯酚 0.100 0 g 用试剂水配制成 100.0 mg/L 标准贮备液;无水硫酸钠(400 °C 灼烧 4 h);试剂水:蒸馏水经 Millipore 纯水装置制得。

收稿日期:2000-03-27;修订日期:2000-10-29

第一作者简介:范 苓(1968-),女,浙江嘉兴人,高级工程师,大学,从事环境监测工作。

3.4 两种方法的对比

用此法与甲醛吸收-盐酸付玫瑰苯胺光度法(甲醛法)^[3]同时进行空气采样与测定,其结果列于表 1。

表 1 两种方法测定结果比较 mg/m^3

样品	1	2	3	4	5
还原-光度法	0.415	0.242	0.167	0.104	0.067
甲醛法	0.418	0.240	0.163	0.100	0.067

从表 1 可见,两种方法的测定结果较为一致。

[参考文献]

- [1] 刘汉初,倪桃英.三乙醇胺吸收对品红光度法测定空气中二氧化硫[J].理化检验 化学分册,1993,29(1):30.
- [2] 金米聪,董维明,符展明,等.萃取光度法测定空气中痕量二氧化硫[J].理化检验 化学分册,1999,35(9):390.
- [3] 国家环境保护局《空气和废气监测分析方法》编写组.空气和废气监测分析方法[M].北京:中国环境科学出版社,1990.99~104.
- [4] 中国预防医学中心卫生研究所.大气污染监测方法[M].北京:化学工业出版社,1984.823.
- [5] 岩石矿物分析编写小组.岩石矿物分析[M].北京:地质出版社,1974.234.