

问题探讨

甲醛法测定二氧化硫影响曲线斜率
因素的探讨申礼鹏^{1,2}, 朱美华^{1,2}, 王庆刚^{1,2}(1. 煤矿生态环境保护国家工程实验室, 安徽 淮南 232001;
2. 煤炭开采国家工程技术研究院, 安徽, 淮南 232001)

摘要: 提高甲醛法测定二氧化硫的准确度, 针对实验操作条件的敏感性, 分析了比色管使用、甲醛缓冲吸收液、测量时间对测定结果的影响。结果表明, 将 10ml 比色管改为 25ml 比色管可促进液体摇匀, 甲醛吸收液放置时间过长会导致试剂空白吸光值升高, 超出稳定时间后测量各曲线点的消光值会导致曲线斜率偏低。

关键词: 二氧化硫; 甲醛法; 校准曲线斜率; 影响因素

中图分类号: X83 文献标识码: A 文章编号: 1006-8759(2018)02-0035-02

INFLUENCE FACTORS ON CURVE SLOPE DURING SO₂
DETERMINATION BY FORMALDEHYDE ASSAYSHEN Li-peng^{1,2}, ZHU Mei-hua^{1,2}, WANG Qing-gang^{1,2}

(1. National Engineering Laboratory of Coal Mine Ecological Environment Protection, Huainan 232001, China; 2. National Engineering Research Institute of Coal Mining, Huainan 232001, China)

Abstract: The impacts of colorimetric tube, formaldehyde absorption liquid and measurement time on results were analyzed to improve the accuracy of SO₂ determination by formaldehyde assay. The results show that changing 10 mL colorimetric tubes to 25 mL promotes the mixing of solution. The excessive storage time of formaldehyde absorption liquid rises the absorption value of reagent blank. Detecting the extinction value of points on the curve after steady time results in low curve slope.

Key words: Sulfur dioxide; Formaldehyde assay; Calibration curve slope; influence factors.

我国环境保护标准 HJ482-2009 《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》^[1] 对空气中二氧化硫校准曲线的斜率、截距、空白、相关系数都做了严格的要求, 规定斜率必须在 0.042 ± 0.004 之间, 截距要求小于 0.005, 试剂空白吸光度在 25 摄氏度不能超过 0.050, 测定样品时试剂空白吸光度 A₀ 和绘制标准曲线时 A₀ 波动范围不超过 $\pm 15\%$ 。在做校准曲线时非常容易造成斜率偏低或者偏高。本文对能影响校准曲

线斜率的因素如比色管的使用、甲醛缓冲吸收液放置时间、测量时间等方面进行了详细的研究。

1 实验部分

1.1 主要仪器和试剂

主要仪器: 7230 G 可见光分光光度计, HHS 电热恒温水浴锅。

主要试剂: 甲醛缓冲吸收液贮备溶液、1.5 mol/L 的氢氧化钠溶液、氨磺酸钠、二氧化硫标准溶液 (1.00 mg/L)、0.05 % 盐酸副玫瑰苯胺溶液、二氧化硫质控 (GSBZ50037-95, 批号 206045, 0.517 ± 0.043 mg/L), 实验用水均为去离子水。

收稿日期: 2017-09-19

基金项目: 安徽省科技攻关项目 (1604a0802115)

第一作者简介: 申礼鹏 (1988~), 男, 助理工程师, 主要从事煤矿生态环境保护方面环境监测工作。

主要耗材:25 ml 比色管、烧杯等。

校准曲线的绘制:取 16 支具塞带刻度比色管,分 A、B 两组,每组 8 支,分别对应编号。A 组按表 1 配置校准曲线、质控、质控加标。在 A 组各管中分别加入 0.5 ml 氨基磺酸钠溶液和 0.5 ml 氢氧化钠溶液,立即加塞混匀。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 577 nm 处,用 10 mm 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,以二氧化硫的含量为横坐标,用最小二乘法建立校准曲线的回归方程。显色温度与室温不应超过 3 度。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 1 二氧化硫校准系列

管号	1	2	3	4	5	6	7	8
二氧化硫标准溶液 (1.00 mg/L)/ml	0	0	0.50	1.00	2.00	5.00	8.00	10.00
甲醛缓冲吸收液/ml	10.00	10.00	9.50	9.00	8.00	5.00	2.00	0
二氧化硫含量/ μg	0	0	0.50	1.00	2.00	5.00	8.00	10.00

表 2 显色温度与显色时间

显色温度/ $^{\circ}\text{C}$	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 A0	0.030	0.035	0.040	0.050	0.060

2 结果与讨论

2.1 比色管的使用

HJ482-2009 中规定使用 10 ml 的比色管,但在实际操作过程发现,A 管内盛装 11 ml 溶液,B 管中盛装 1 ml,将 A 管内溶液倒入 B 管后,溶液达到 12 ml,再具塞,溶液充满整个比色管,摇匀比较困难,造成反应不充分,容易造成校准曲线不准确,影响数据的准确性。经过实践经验,将 10ml 的比色管换成 25 ml 的比色管后可解决上述问题,能满足实验要求。表 3 为在 18 $^{\circ}\text{C}$ 、22 $^{\circ}\text{C}$ 、25 $^{\circ}\text{C}$ 、27 $^{\circ}\text{C}$ 时使用 25 ml 试管进行一批试验绘制的校准曲线^[2]。

表 3 利用 25ml 比色管在不同温度下绘制的校准曲线

编号	存期	试剂空白吸光度	平均值
1	临用时现配	0.042、0.045、0.046	0.044
2	2 d	0.047、0.048、0.052	0.049
3	5 d	0.053、0.055、0.052	0.053
4	7 d	0.057、0.058、0.060	0.058

2.2 测量时间对斜率的影响

甲醛法严格规定了分析过程中环境温度、水浴温度的控制,两者相差不能超过 3 $^{\circ}\text{C}$,故应提前控制好室温和水浴温度,使其温差尽可能接近。同时应提前将洗净的 10 mm 比色皿用超纯水调至吸光度 0.000,透光度 100.0,确保方便、快捷的测量校准曲线和质控的吸光度。参照表 2 显色温度与显色时间,显色温度为 23.5 $^{\circ}\text{C}$ 时,显色时间和稳定时间均介于 15~20 min,表 4 为不同测量时间各曲线点消光值及斜率的影响,由表 4 可以看出,在稳定时间内测量的校准曲线斜率在 0.042 \pm 0.004 范围内,超出稳定时间后测量的各曲线点的消光值逐级下降,导致曲线斜率偏低。

表 4 测量时间对斜率的影响(室温 23 $^{\circ}\text{C}$,水浴温度 23.5 $^{\circ}\text{C}$)

显色温度/ $^{\circ}\text{C}$	显色时间/min	试剂空白吸光度 A0	相关系数/r	曲线斜率	截距
18	23	0.037	0.9996	0.039	-0.002
		0.038	0.9999	0.040	0.002
22	18	0.042	0.9995	0.040	0.003
		0.044	0.9992	0.038	0.002
25	15	0.045	0.9998	0.042	0.003
		0.046	0.9991	0.043	0.004
27	12	0.054	0.9994	0.044	0.005
		0.055	0.9995	0.041	0.004

管号	1	2	3	4	5	6	7	8	备注
二氧化硫标准溶液 (1.00mg/L)/ml	0	0	3	1.00	2.00	5.00	8.00	10.00	
稳定时间内测量的消光值	0.042	0.042	0.50	0.085	0.124	0.234	0.338	0.433	r=0.9992; a=0.002; b=0.03810
稳定时间后 15min 测量的消光值	0.048	0.045	0.062	0.082	0.122	0.224	0.332	0.401	r=0.9998; a=-0.001; b=0.03566
稳定时间后 30min 测量的消光值	0.047	0.049	0.060	0.082	0.117	0.220	0.321	0.394	r=0.9999; a=0.00; b=0.03441

3 结语

甲醛法测定二氧化硫对实验测定操作条件比较敏感,每个条件参数甚至某些微小的操作细节都可能影响测定结果。因此,必须严格按照 HJ482-2009 环保标准操作,甲醛缓冲吸收液必须临用时现配,在显色稳定时间内测量等,以保证校准曲线的准确性。

参考文献

- [1] 环境保护部.HJ482-2009 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.北京:中国环境科学出版社,2009.
- [2] 魏光平,张华,刘健,郭强.甲醛法测定环境空气中二氧化硫影响因素的探讨[J].莱钢科技,2010年10月:75-76.
- [3] 张艳丽,王景蕊,宋保军.二氧化硫校准曲线疑难问题分析研究[J].农产品质量与安全,2011年第6期:39-41.