

大气中 SO₂ 顺序注射光度测定方法的初步研究

陈旭伟, 范世华*, 王世立

东北大学分析科学研究中心, 辽宁 沈阳 110006

摘要 基于 SO₂ 在微碱性条件下使孔雀绿褪色的反应原理, 结合顺序注射进样技术建立了光度分析测定大气中 SO₂ 的方法。对试剂加入顺序、各种试剂的浓度、注入体积、反应系统流速等实验参数进行了优化。采用顺序注射进样, 极大地节省了试剂和试样的用量, 显著地提高了分析速度, 可达到 60 样 · h⁻¹。方法的线性响应范围 0.25~4.0 μg · mL⁻¹, 检出限为 0.15 μg · mL⁻¹, 11 次重复测定的相对标准偏差为 1.5%。对实际样品的回收率为 94%~108%。

主题词 二氧化硫; 孔雀绿; 顺序注射分析

中图分类号: O657.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-0593(2005)05-0761-04

SO₂ 是大气主要污染物之一, 是形成酸雨的主要原因。它可导致土壤酸化, 影响植物的物质代谢和酶的活性, 破坏生态环境。另外, SO₂ 对人体也有强烈的刺激作用, 严重时可引起呼吸系统疾病。因此大气中 SO₂ 的检测越来越受到人们的重视。随着各项分析技术的发展, SO₂ 的测定方法不断出现, 如分光光度法^[1-6], 电化学传感器法^[7-9]、色谱法^[10]、激光拉曼光谱法^[11]、化学发光法^[12-14]、荧光法^[15, 16]、原子吸收法^[17]和库仑法^[18]等。我国居民居住区大气中 SO₂ 的测定方法是以四氯汞钾溶液^[4]或甲醛缓冲溶液^[5]为吸收液的分光光度法。前一种方法吸收液的毒性大, 容易对环境造成新的污染, 且影响分析人员的身体健康。后一种方法分析条件严格, 不易掌握。这两种光度分析方法采用手工操作, 测定步骤繁琐, 受温度影响大, 且显色反应时间长, 一般长达 30 多分钟。近年来国内外有不少研究者报道了褪色反应用于 SO₂ 的测定^[2, 19-21], 但这些方法的实验条件比较苛刻, 分析效率较低。本文在孔雀绿褪色分光光度法的基础上, 采用顺序注射进样, 快速、准确地测定了大气中 SO₂ 的含量。

1 实验原理

在微碱性介质中 SO₂ 被吸收形成的 SO₃²⁻ 使孔雀绿褪色, 且褪色的程度随 SO₂ 量的增加而增大, 利用顺序注射方法进样, 在波长 615 nm 处测定。

2 实验部分

2.1 主要仪器和试剂

722 光栅分光光度计(上海第三分析仪器厂); KLOEHN

顺序注射进样系统(KLOEHN, USA); PCL-711B 数据采集卡(Advantech Co., 中国台湾); KB-6C 大气采样器(青岛崂山电子仪器实验所); 90005-02 纯水系统(LABCONCO); SO₂ 标准储备溶液(100 μg · mL⁻¹, 天津市化学试剂研究所); 2.0 mol · L⁻¹ 氢氧化钠储备液; 2 × 10⁻³ mol · L⁻¹ 孔雀绿储备液; 称取 0.729 8 g 孔雀绿于小烧杯中, 加水溶解后定容于 1 L 容量瓶中。载流: 去离子水。所有试剂均为分析纯。

2.2 实验流路与方法

按图 1 连接好流路, 以去离子水为载流, 在波长 615 nm 处测定试样空白和试液溶液的吸光度值, 并计算其相对吸光度 ΔA。每次实验后用 2.0 mol · L⁻¹ NaOH 溶液清洗实验流

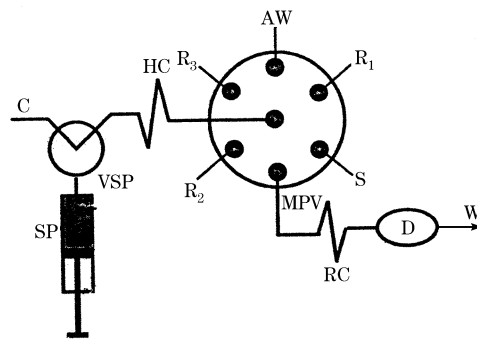


Fig. 1 The schematic diagram of the SIA set-up

SP, Syringe pump; VSP, Two-position valve; C, Carrier; HC, Holding coil, 0.75 mm × 300 cm; RC, Reaction coil, 45 cm × 0.75 mm; AW, Auxiliary water; MPV, Multi-position valve; R₁, 4 × 10⁻⁴ mol · L⁻¹ malachite green solution; R₂, 0.005 mol · L⁻¹ NaOH solution; R₃, 2.0 mol · L⁻¹ NaOH solution for cleaning; D, Detector, 615 nm; S, Sample; W, Waste

收稿日期: 2003-12-18, 修订日期: 2004-04-20

基金项目: 国家自然科学基金(20077028)和中国科学院沈阳生态开放试验站基金资助项目

作者简介: 陈旭伟, 1974 年生, 东北大学分析科学研究中心硕士研究生 * 通讯联系人

路,清洗步骤由计算机根据程序自行完成。

2.3 标准曲线的制作

精确量取 SO_2 标准溶液,用去离子水稀释成 0.25, 0.5, 1, 2, 3, 4 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 系列标准浓度,按 2.2 法操作,绘制 $\Delta A-C$ 曲线。

3 结果与讨论

3.1 试剂和试样的加入顺序

在单线的顺序注射进样条件下,试样的分散受流路构型的限制,在一定程度上影响了化学反应的程度。不同排列顺序的试样和试剂反应的灵敏度不一样。以 $50 \mu\text{L} 5 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的 SO_2 标准溶液作为试液,在流速为 $4.5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$,孔雀绿溶液、 NaOH 溶液的体积和浓度分别为 $50, 50 \mu\text{L}$ 和 $2 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, 0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的初始实验条件下,改变试剂和试样的加入顺序,实验结果表明加入顺序依次为 NaOH 、孔雀绿、样品时,相对吸光度值最大。

3.2 NaOH 溶液浓度的选择

本实验褪色反应要求在微碱性条件下进行,故碱的浓度对灵敏度影响较大。在 $0.001 \sim 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内改变 NaOH 的浓度,得 NaOH 浓度与相对吸光度的关系如图 2。

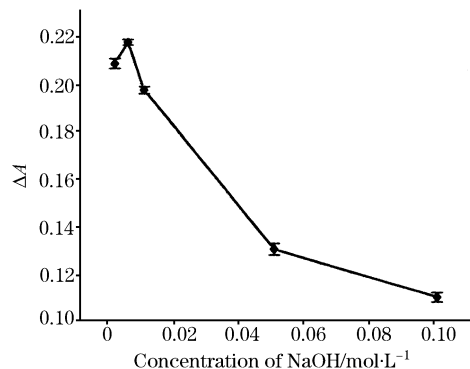


Fig. 2 Influence of the concentration of NaOH solution on relative absorbance ΔA

从曲线图可以看出,当 NaOH 的浓度为 $0.005 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,相对吸光度最大,本实验选择 NaOH 溶液浓度为 $0.005 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

3.3 孔雀绿溶液浓度的选择

随着孔雀绿浓度的增大,相对吸光度不断增大(见图 3),当孔雀绿浓度大于 $4 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,尽管吸光度增加,但空白溶液对应的吸光度值超过了仪器的线性响应范围。实验中选择孔雀绿浓度为 $4 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

3.4 NaOH 注入体积的选择

试剂和试样的体积选择的原则在于既要保证化学反应尽可能充分进行,同时又要使试剂的消耗减至最小。改变 NaOH 的注入体积,当 NaOH 溶液体积用量为 $30 \mu\text{L}$ 时,测得的相对吸光度最大。实验选择 NaOH 溶液体积为 $30 \mu\text{L}$ 。

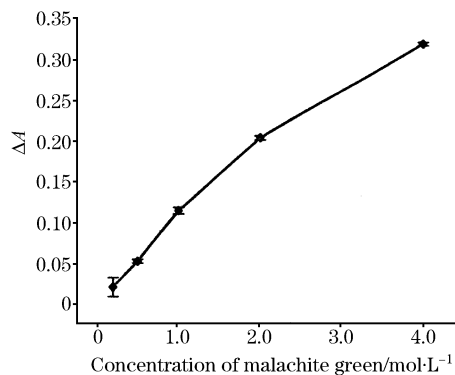


Fig. 3 Influence of the concentration of malachite green on relative absorbance ΔA

3.5 孔雀绿用量的选择

孔雀绿的体积用量对实验有很大的影响,孔雀绿溶液区带处于进样顺序的中间,将试液和 NaOH 溶液隔开,而反应又要求在微碱性条件下进行,因此孔雀绿的体积用量在理论上不应过大,以防止 NaOH 溶液无法渗透穿过孔雀绿溶液区带进入试样带中,从而影响化学反应的进行。实验观察到随着孔雀绿体积增加,相对吸光度增大。当孔雀绿体积为 $20 \mu\text{L}$ 时,相对吸光度最大,而后随着孔雀绿体积增加,相对吸光度逐渐减少。这是因为孔雀绿作为反应试剂,当其体积小参与反应的量不够,在其用量小于 $20 \mu\text{L}$ 反应褪色程度随其体积增加而增加。当超过 $20 \mu\text{L}$ 后氢氧化钠溶液又难以渗透到孔雀绿溶液区带保证反应的微碱性环境,因而随体积增大褪色反应减弱。故实验采用孔雀绿体积为 $20 \mu\text{L}$ 。

3.6 试样用量的选择

改变 SO_2 的加入量,相对吸光度随着试样用量的增加而增大,当试样体积超过 $150 \mu\text{L}$ 时,相对吸光度吸呈下降趋势。实验选择进样体积为 $150 \mu\text{L}$ 。

3.7 系统流速的选择

流速影响试剂和试样的之间的分散和区带之间互相渗透的程度及在管道内的留存时间,从而影响到反应进行的时间和反应的完全程度。从物理因素考虑尽量减少分散所产生的稀释效应而导致的灵敏度降低,从化学因素考虑应加大混合程度,以便有利于更多反应产物形成。合适的流速应该是两种因素综合作用的结果。实验表明相对吸光度开始随流速的增大而增大,当流速达到 $4.5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 时,相对吸光度最大,而后随流速增加相对吸光度降低。实验确定流速为 $4.5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

4 分析方法的性能

4.1 线性范围、精度和检出限

以相对吸光度 ΔA 对 SO_2 浓度进行线性回归,回归方程为: $\Delta A = 0.07276 + 0.1053c$ ($r = 0.9991, n = 5$), c 为二氧化硫浓度, ΔA 是相对吸光度值,在 $0.25 \sim 4.0 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 浓度范围内响应呈线性关系。

为考察所建立的分析方法的重复性,进行精密度考察,对浓度约为 $1.0 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的试样测定 11 次,其相对标准偏差为 1.5%。

在 95% 的置信水平上,进行 11 次空白实验,以空白值的标准偏差的 3 倍所对应的浓度作为检出限,计算得出方法的检出限为 $0.15 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。

4.2 干扰元素试验

对气体中有可能和 SO_2 共存的组分干扰情况进行了考察,结果表明,在相对误差 $\pm 5\%$ 允许范围内,相当于下列可能共存物质的允许量 ($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$) 为: S^{2-} (0.8); CO_2 (10); NO_2^- (800), NH_3 基本上不产生干扰,对于可能产生干扰的金属阳离子可加入 $2 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 EDTA 溶液进行掩蔽而对测定结果无影响。

4.3 方法的回收率

为了验证本方法的可靠性,对实测样品进行回收率考察的结果见表 1。方法的回收率在 94.4%~108.2% 之间,平均回收率为 102.1%。

Table 1 The results of recovery test

Added/ $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$	Found/ $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$	Recovery/%
1.0	0.968	96.8
1.0	0.990	99.0
1.0	1.08	108.0
1.0	0.944	94.4
1.0	1.067	106.7
1.0	1.074	107.4

4.4 实际样品分析

在多孔玻板吸收管内装入 $0.001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液^[19, 20, 22] 10 mL 作吸收液,与手提式大气采样器相联,在东北大学浴室锅炉房附近,以 $0.50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 的流量,采集气体一定时间,得样品 1, 2。将试液转移出吸收管,用同一浓度的 NaOH 吸收液将体积补至 10 mL 后按 2.2 法所示进行测定,并计算结果。对样品 1, 2 进行 7 次平行测定,在显著性水平 $\alpha=0.05$ 上,样品 1 浓度 $c=(0.338 \pm 0.004) \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$; 样品 2 浓度 $c=(0.165 \pm 0.006) \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 。

参 考 文 献

- [1] Gayathri N, Balasubramanian N. J. AOAC Int., 2001, 84(4): 1065.
- [2] SHEN Shuang-long, CHEN Xiao-ni(申双龙, 晨晓霓). Chinese J. Anal. Chem. (分析化学), 2000, 28(10): 1317.
- [3] LIU Han-chu, NI Tao-ying(刘汉初, 倪桃英). Physical Testing and Chemical Analysis Part B: Chemical Analysis(理化检验-化学分册), 1993, 29: 33.
- [4] CUI Jiu-si, WANG Qin-yuan, WANG Han-ping(崔九思, 王钦源, 王汉平). The Method for Monitoring of Air Pollution(大气污染监测方法·第2版). Beijing: Chemical Industry Press(北京: 化学工业出版社), 1997. 910.
- [5] CUI Jiu-si, WANG Qin-yuan, WANG Han-ping(崔九思, 王钦源, 王汉平). The Method for Monitoring of Air Pollution(大气污染监测方法·第2版). Beijing: Chemical Industry Press(北京: 化学工业出版社), 1997. 918.
- [6] KONG Zhang, XU Xiao-mian, CHEN Li-zhen et al(孔璋, 徐效勉, 陈丽珍等). Journal of Shenyang College of Pharmacy(沈阳药学院学报), 1989, 6(4): 265.
- [7] Chiou C Y, Chou T C. Electroanalysis, 1996, 8: 1179.
- [8] Krichmar S I, Burlova L P, Bezpalcenko V M. Zavod-Lab, -Diagn-Mater., 1999, 65(7): 12.
- [9] Razek T M A, Miller M J, Hassan S S M, Arnold M A. Talanta, 1999, 50(3): 491.
- [10] Rethmeier J, Rabenstein A, Langer M, Fischer U. J. Chromatogr., 1997, 760: 295.
- [11] Kumar P C, Wehrmeyer J A. Appl. Spectrosc., 1997, 51(6): 849.
- [12] FANG Lu-qiu(方卢秋). Chinese J. Anal. Chem. (分析化学), 2002, 30(6): 762.
- [13] WU Feng-wu, HE Zhi-ke, MENG Hui et al(吴凤武, 何治柯, 孟辉等). Chinese J. Anal. Chem. (分析化学), 2000, 28(6): 709.
- [14] Meng H, Wu F W, He Z K, Yuan L J, Luo Q Y, Zeng Y E. Int. J. Environ. Anal. Chem., 1999, 75(3): 299.
- [15] ZHANG Xin-xiang, ZHANG Sheng-li, CHEN Rong et al(张新祥, 张胜利, 陈荣等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 1999, 19(6): 878.
- [16] ZHU Guo-hui, ZHU Qing-zhi, XU Jin-gou(朱国辉, 朱庆枝, 许金钩). Chinese J. Anal. Chem. (分析化学), 1999, 27(11): 1303.
- [17] Marshall Geoffrey, Midley Derek. Anal. Chem., 1981, 53(12): 1760.
- [18] XIAN Yin-lin(线引林). The Injection of Air and Analytical Method(空气采样与分析方法). Beijing: The Peoples's Medical Press(北京: 人民卫生出版社), 1977. 583.
- [19] HUANG Dian-wen, HE Zu-liang, ZHUANG Jing-hu(黄典文, 何祖良, 庄敬湖). Metallurgical Analysis(冶金分析), 1999, 19(4): 38.
- [20] HUANG Dian-wen, ZHUANG Jing-hu, LUO Xue-lian(黄典文, 庄敬湖, 罗雪莲). Environmental Monitoring in China(中国环境监测), 1999, 15(3): 32.
- [21] Milani M R, Gomes-Neto J A, Cardoso A A. Microchemical Journal, 1999, 62: 273.
- [22] WU Feng-wu, HE Zhi-ke, LUO Qing-yao et al(吴凤武, 何治柯, 罗庆尧等). Journal of Analytical Science(分析科学学报), 2000, 16(3): 248.

Determination of Sulfur Dioxide in Air by Sequential Injection Spectrophotometry

CHEN Xu-wei, FAN Shi-hua*, WANG Shi-li

Research Center for Analytical Sciences, Box 408, Northeastern University, Shenyang 110006, China

Abstract A sequential injection spectrophotometric method for the determination of sulfur dioxide by decolorizing malachite green in an alkali medium is studied; the decreasing in color is proportional to the amount of sulfur dioxide. The loading sequence, the concentration of reagents, the amount of sample and the flow of reagent rate are optimized by univariate method. With sequential injection sample introducing, the volumes of sample and reagent are reduced greatly and the speed of determination is increased apparently, a throughput of 60 samples/h can be achieved. A liner calibration curve was obtained in range of 0.5-4.0 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$. The determination limit is 0.15 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$, the RSD and the recovery are 1.5% and 94%-108% respectively.

Keywords Sulfur dioxide; Malachite green; Sequential injection analysis

(Received Dec. 18, 2003; accepted Apr. 20, 2004)