

中华人民共和国国家标准

GB 13580.6—92

大气降水 中 硫酸盐 测定

Determination of sulfate in the wet precipitation

1 主题内容与适用范围

1.1 本标准规定了测定大气降水 中 硫酸盐 的硫酸钡浊度法和铬酸钡-二苯碳酰二肼光度法。

1.2 本标准适用于大气降水样品 中 硫酸盐 的测定。

1.3 本标准分两篇：第一篇硫酸钡浊度法，第二篇铬酸钡-二苯碳酰二肼光度法。

硫酸钡浊度法最低检出浓度为 0.4 mg/L，测定范围为 1.0~70 mg/L。

铬酸钡-二苯碳酰二肼光度法最低检出浓度为 0.1 mg/L，测定范围为 0.5~10 mg/L。

2 引用标准

GB 13580.2 大气降水样品的采集与保存

第一篇 硫酸钡浊度法

3 原理

降水 中 硫酸盐 和钡离子生成细的悬浮体，使溶液浑浊。其浑浊程度与样品 中 硫酸盐 的含量成比例。测量硫酸钡悬浮液吸光度，即可由校准曲线求出硫酸盐 的含量。

4 试剂

4.1 硫酸盐标准贮备液：1 000 $\mu\text{g/mL}$ 。称取 1.814 0 g 硫酸钾(105℃烘干 2 h)，溶于水，定容至 1 000 mL。

4.2 硫酸盐标准使用液：1 00 $\mu\text{g/mL}$ 。吸取硫酸盐标准贮备液(4.1)10.00 mL 于 100 mL 容量瓶，用水稀释到刻度。

4.3 明胶溶液：3.0 g/L。称取 3.0 g 明胶，搅拌溶解在 1 000 mL 70℃ 水中，冷却后，放在冰箱中冷藏 24 h 以上。

4.4 氯化钡-明胶溶液。称取 3.0 g/L 明胶溶液(4.3)500 mL，溶解 10.0 g 氯化钡($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)，用盐酸(HCl)调至 pH1~2。此溶液可稳定大约 1 个月。

5 仪器

5.1 分光光度计或光电比色计。

5.2 电磁搅拌器。

6 样品采集与保存

按 GB 13580.2 执行。

国家环境保护局 1992-06-20 批准

1993-03-01 实施

7 步骤

7.1 校准曲线的绘制:取 50 mL 平底烧杯 10 个,分别加入硫酸盐标准使用液(4.2)0.0.10,0.20,0.60,1.00,1.50,2.00,3.00,4.00,5.00 mL,分别加入水 9.00,8.90,8.80,8.40,8.00,7.50,7.00,6.00,5.00,4.00 mL,再准确加入明胶溶液(4.3)1.00 mL,将配好标准系列溶液的烧杯,逐个放在磁力搅拌器(5.2)上,搅拌 10 s,迅速加入 2 mL 氯化钡-明胶溶液(4.4),同时用秒表准确计时,搅拌 2.0 min。静置 1.5 min 后,于 420 nm 波长处,用 20 mm 吸收池,以水作参比测一吸光度。用吸光度对相应硫酸盐含量绘制校准曲线。

7.2 样品测定:根据降水中硫酸盐含量,准确吸取 5.00~9.00 mL 样品,加入适量水,使体积为 9.00 mL,以下按绘制校准曲线的步骤(7.1)进行操作。由吸光度从校准曲线上查出硫酸盐的含量。

8 分析结果的表述

降水中硫酸盐(按 SO_4^{2-} 计)浓度以 mg/L 表示,按式(1)计算:

$$C = \frac{M}{V} \dots\dots\dots (1)$$

式中: C —— 样品中硫酸盐浓度,mg/L;

M —— 从校准曲线上查得硫酸盐含量,μg;

V —— 取样体积,mL。

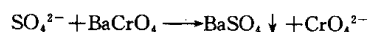
9 精密度和准确度

5 个实验室对含 SO_4^{2-} 6.00 mg/L, F^- 0.20 mg/L, Cl^- 1.00 mg/L, NO_3^- 1.2 mg/L, K^+ 0.44 mg/L 的合成水样进行测定,测定结果 SO_4^{2-} 的相对标准偏差为 0.74%,相对误差为 -1.2%。

第二篇 铬酸钡-二苯碳酰二肼光度法

10 原理

在弱酸性溶液中,硫酸根与铬酸钡悬浮液发生下述交换反应:



在乙醇-氨性溶液介质中,分离除去过量的铬酸钡。交换释放出的 CrO_4^{2-} 用二苯碳酰二肼显色,于波长 545 nm 处测定吸光度,间接确定 SO_4^{2-} 浓度。

11 试剂

11.1 硫酸盐标准贮备液:1 000 μg/mL。称取 1.814 0 g 硫酸钾(105℃烘干 2 h),溶于水,定容至 1 000 mL。

11.2 硫酸盐标准使用液:10 μg/mL。吸取硫酸盐标准贮备液 5.00 mL 于 500 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度。

11.3 铬酸钡的制备:称取 5 g 氯化钡、3 g 重铬酸钾,分别溶解在 50 mL 水中,混匀,加入 16.7 mL 盐酸,加水至 500 mL,加热(70~80℃)使之溶解,加 3 滴 0.1% 溴百里酚蓝,用 6 mol/L 氨水中和至溶液为蓝色,析出沉淀。用温水倾洗沉淀 2~3 次,再用冷水充分洗涤,经滤膜过滤,沉淀在 105℃干燥 2 h,研细备用。

11.4 铬酸钡悬浮液:称取 0.5 g 精制的铬酸钡(11.3)于 200 mL 含有 0.42 mL 盐酸和 14.7 mL 冰乙酸的水中,得悬浮液。贮于聚乙烯瓶中,使用前充分摇匀。

11.5 氨水溶液:6 mol/L。吸取 45 mL 浓氨水用水稀释到 100 mL。

- 11.6 氨-氯化钙溶液:称取 1.10 g 氯化钙,用少量稀盐酸溶解,加 6 mol/L 氨水溶液至 400 mL。
 11.7 盐酸溶液:2 mol/L。吸取 16.8 mL 浓盐酸用水稀释到 100 mL。
 11.8 二苯碳酰二肼溶液:5 g/L。称取 0.5 g 二苯碳酰二肼溶于 100 mL 乙醇中,加 1 mL 盐酸溶液(11.7)作为稳定剂。于冷暗处保存。

12 仪器

- 12.1 分光光度计。
 12.2 过滤装置(见 GB 13580.2 图 1)。

13 样品采集与保存

按 GB 13580 执行。

14 步骤

14.1 校准曲线的绘制:取 25 mL 比色管 7 支,分别加入硫酸盐标准使用液(11.2)0,0.50,1.00,2.00,4.00,6.00,10.00 mL,分别加水至 10.0 mL,再加入 2.0 mL 铬酸钡悬浮液(11.4),1.0 mL 氨-氯化钙溶液(2.6),10 mL 95%乙醇(每加一种试剂均需摇匀),加水至刻度,摇匀。其 SO_4^{2-} 含量分别为:5.0,10.0,20.0,40.0,60.0,100 μg 。置于冷水(15℃)中冷却 10 min,取出,经滤膜过滤于干燥比色管中¹⁾,吸取 5.00 mL 滤液于 10 mL 比色管中,加入二苯碳酰二肼溶液(11.8)10 mL,盐酸溶液(11.7)1.0 mL,加水至刻度,摇匀。10 min 后,于 545 nm 波长,用 10 mm 吸收池,以空白试验溶液作参比,测量吸光度。以吸光度对硫酸盐含量作图,绘制校准曲线。

注:1) 滤膜上的铬酸钡毒性大,应留作专门处理,防止对环境造成污染。

14.2 样品测定:根据降水中硫酸盐含量,吸取 1.00~10.00 mL 样品于 25 mL 比色管中,按绘制校准曲线的步骤(14.1)进行测定,由测得的吸光度从校准曲线上查得硫酸盐的含量。

15 分析结果的表述

降水中硫酸盐(按 SO_4^{2-} 计)浓度以 mg/L 表示,按式(2)计算:

$$C = \frac{M}{V} \dots\dots\dots (2)$$

式中: C —— 样品中硫酸盐浓度,mg/L;

M —— 从校准曲线上查得硫酸盐含量, μg ;

V —— 取样体积,mL。

16 精密度和准确度

5 个实验室对含 SO_4^{2-} 6.00 mg/L, F^- 0.20 mg/L, Cl^- 1.00 mg/L, NO_3^- 1.20 mg/L, K^+ 2.98 mg/L, Na^+ 0.44 mg/L 的合成水样,进行测定,测定结果 SO_4^{2-} 的相对标准偏差为 3.2%,相对误差为 -1.2%。

附加说明:

本标准由国家环境保护局提出。

本标准由中国环境监测总站负责归口和解释。

本标准由中国环境监测总站负责起草。

本标准主要起草人吴国平、魏复盛。