

X83/
276

环境监测技术规范

第 二 册

大气和废气部分



国家环境保护局

一九八六年

国家环境保护局文件

(86)环监字第405号

关于颁布《环境监测技术规范》的通知

国家环保局委托中国环境监测总站组织有关单位编写的《环境监测技术规范》(以下简称《规范》),现予颁布。

《规范》是监测工作的综合性技术基础,是保证监测数据统一、可比的基本条件。它的颁布是我国环境监测业务建设的一件大事。本《规范》共分四册:一、地表水和“废水”部分;二、大气和“废气”部分;三、噪声部分;四、生物(水生生物)部分。

《规范》的执行范围见各分册中的有关规定。《规范》正式执行日期为一九八八年一月一日起,一九八七年为试行期。有关单位应积极创造条件,做到按时执行规范。自《规范》正式执行之日起,(80)环监字第53号文《关于试行大气、地面水、地下水监测统计报表的通知》即行废止。

鉴于生物监测刚刚起步,先在以下城市执行:

北京、上海、天津、沈阳、兰州、青岛、大连、吉林、包头、郑州、哈尔滨、长沙、昆明、杭州、南京、苏州、武汉、重庆、合肥、广州。

由于编写环境监测技术规范缺乏经验，《规范》不可避免地存在着不成熟和不完善的地方，望各有关单位将执行《规范》中发现的问题和改进意见及时告诉我们，以便适时修改完善。

一九八六年十一月

主送：各省、自治区、直辖市环保局，六大水系水资源保护局（办），各有关部委、全军环办，中国环境监测总站。

抄送：各省、自治区、直辖市环境监测站，六大水系监测站，各有关部委、全军环境监测中心站，重点城市环境监测中心站。

说 明

本规范由中国环境监测总站负责组织编写

参加编写单位：北京市环境监测中心

湖北省环境监测站

江苏省环境监测站

上海市环境监测中心站

山东省环境保护研究所

广州市环境监测站

天津市环境监测站

桂林市环境监测站

重庆市环境科研监测所

中国预防医学中心卫生研究所

北京汽车研究所

北京工业大学

编写领导小组成员：柴文琦、陈子久、苗同松、刘全义、吴忠勇、于正然

参加编写人员：程子峰、陈禹芳、王维德、程春明、常德华、宋乃扬、郑菁英、田仪芳、黄新民、吕维礼、扬大业、袁纪文、李忠愚、童思文、王明霞、赵平、单嫣娜

本规范由国家环保局组织审定。

目 录

第一篇 总 则.....	(1)
第一章 目的、任务及适用范围.....	(1)
第二章 大气污染监测工作人员守则.....	(2)
第二篇 大气环境污染例行监测.....	(3)
第三章 连续采样实验室分析法.....	(3)
第四章 大气环境自动监测系统.....	(31)
第五章 大气降水监测.....	(39)
第三篇 污染源监测.....	(55)
第六章 固定污染源烟尘测试方法.....	(55)
第七章 流动污染源监测.....	(73)
第四篇 数据处理及报告形式.....	(81)
第八章 数据处理要求和统计方法.....	(81)
第九章 监测数据报表.....	(86)
附录 1—7.....	(98)
附表 1—8.....	(106)

第一篇 总 则

大气环境是人类赖以生存的必要条件。保护和改善大气环境质量对于促进生产建设、发展科学技术及保障人民健康都具有十分重要的意义。

《大气污染监测技术规范》是开展大气污染监测工作的一项重要技术文件，是我国从事大气环境监测工作人员必须遵守的技术规定。根据《全国环境监测管理条例》的要求，特制定本《规范》。

第一章 目的、任务及适用范围

一、目 的

为准确、及时地反映我国大气环境质量状况，贯彻执行国家颁布的《大气环境质量标准》和《大气污染物排放标准的制定原则》，必须统一全国各级环境监测部门大气环境监测的方法和技术要求。为此，对大气环境污染例行监测、大气污染源监测、监测数据处理和报表形式等方面制定统一的技术规范。

二、任 务

(一) 对大气环境中的主要污染物质进行定期或连续的监测，积累大气环境质量的基础数据，在此基础上定期提出大气环境质量状况的评价报告。

(二) 对向大气排放污染物质的污染源进行监督性监测，判断其是否符合国家制定的大气污染物排放标准并及时提出对污染源排放的控制要求。

(三) 评定大气污染治理设施的环境效果。

(四) 研究大气质量的变化规律及发展趋势，为开展大气污染的预测预报工作提供基础数据。

(五) 为政府部门执行各项环境法规，开展环境质量管理、环境科学研究及修订大气环境质量标准提供准确可靠的监测数据和资料。

三、适用范围

本《规范》适用于向国家直接报送数据的(I级)环境监测站点的大气监测和固定源及流动源排放污染物的监测。省级(Ⅱ级)和市(地)(Ⅲ级)、县级(Ⅳ级)可参照本《规范》执行。

本《规范》的编制、修改、解释权属国家环境保护局。

第二章 大气污染监测工作人员守则

为保证大气环境监测工作的顺利进行，使所获得的监测数据准确可靠，从事大气污染监测的工作人员必须做到：

一、凡从事大气污染监测的工作人员，须经培训，技术考核合格方能从事大气污染监测工作；

二、从事大气污染监测的工作人员要树立对本职工作的高度责任感，刻苦钻研技术，坚持实事求是的科学态度及严谨的工作作风，坚守工作岗位，严格按规定的技术要求开展监测工作；

三、监测人员对于所获得的监测数据资料应及时整理、归档，认真填写各种监测表格，字迹工整、统计正确、按时上报。严禁弄虚作假、擅自涂改、伪造数据资料；

四、监测工作人员必须爱护各种仪器、仪表等公用设备。在工作中对仪器、仪表及各种监测用具要经常地、定期地进行检查和维护，发现故障要及时排除或更换；

五、妥善保存化学试剂。避免事故，注意安全；

六、建立健全监测技术档案。注意保守国家机密。

第二篇 大气环境污染的例行监测

大气环境污染例行监测是大气环境管理的基础，它的任务是对一定区域内的大气环境质量进行长期的、系统的监测。大气环境污染例行监测点，根据其地点、任务分为Ⅰ级、Ⅱ级、Ⅲ级测点。Ⅰ级测点的监测数据存入国家数据库，测点的监测项目、监测周期及频率按本《规范》进行；Ⅱ、Ⅲ级测点的监测项目、周期及频率可由各省、自治区、市参照本《规范》制订。

大气环境污染例行监测点按工作方法分为连续采样实验室分析和自动监测系统二类。本篇内容除有关这二类测点的技术规定和要求外，还阐述大气降水监测的有关技术要求和规定。

本《规范》中凡有与《环境监测分析方法》（1983年版）不同之处，皆以本《规范》为准。

第三章 连续采样实验室分析法

一、监测项目

必测项目：二氧化硫、氮氧化物、总悬浮颗粒物（TSP）、硫氧化物（测定硫酸盐化速率）、灰尘自然沉降量。

选测项目：一氧化碳、可吸入颗粒物（IP，空气动力学直径10微米以下的颗粒物）、光化学氧化剂、氟化物、铅、汞、苯并（a）芘、总烃及非甲烷烃。

凡有条件测定可吸入颗粒物的测点，应尽可能进行可吸入颗粒物的浓度测定。进行可吸入颗粒物测定的测点，可以不测定总悬浮颗粒物，但在报表中需要注明。

二、监测周期与频率 见表3—1。

每日采样时间均以08时为起始时间。

三、监测点的设置

（一）监测点设置的数量

监测点设置的数量是与经济投资和精度要求相应的一个效益函数*。应根据本地区多年的大气污染状况及其发展趋势、工业能源等经济布局，以城市人口分布为主，结合地形、气象等自然因素综合考虑确定：见表3—2。

*参见《全国大气环境监测优化布点研究》1986年中国环境监测总站

表3—1

监 测 周 期 与 频 率

监 测 项 目	监 测 周 期 和 频 率
二 氧 化 硫	隔日采样, 每次采样连续24小时 $\pm$ 0.5小时每月 14—16天, 每年12个月
氮 氧 化 物	同 上
总悬浮颗粒物	隔双日采样每天24 $\pm$ 0.5小时连续监测, 每月监测 5~6天, 每年12个月监测
灰尘自然沉降量	每月30 $\pm$ 2天监测, 每年12个月监测
硫酸盐化速率	每月30 $\pm$ 2天监测, 每年12个月监测

表3—2

大气监测点设置数量分档

城市人口分档	监 测 点 设 置 数 据		
	二氧化硫、氮氧化物、 总悬浮颗粒物	灰尘自然沉降量	硫酸盐化速率
少于 50万	3	不少于3个	不少于6个
50—100万	4	4~8	6~12
100—200万	5	8~11	12~18
200—400万	6	12~20	18~30
400万以上	7	20~30	30~40

表中要求的监测点数对有自动监测系统的城市,以自动监测为主,以连续采样点辅之;无自动监测系统的城市,以连续采样点为主,辅以单机自动监测,便于解决缺少瞬时值的问题,每个城市单机自动监测的点控制在两个左右,其使用仪器的技术要求和质量保证应与大气自动监测系统的要求相一致(见第四章)。上表中各档测点数中包括一个城市的主导风向上风向的区域背景测点。

(二) 监测点位设置的原则

监测点位的设置应具有较好的代表性,所设置的测点应能反映一定范围地区的大气环境污染的水平和规律。

监测点位的设置应考虑各测点之间的设置条件尽可能的一致或标准化,使各个测点所取得的数据具有可比性。

监测点位的设置应充分满足国家网络的要求,特殊点位应达到该点位的设置特殊性要求。

城市监测点位的布局应考虑城市的污染现状、工业、能源开发和经济建设趋势;考虑自然地理、气象等自然环境要素;注重人群和生活环境,以掌握污染源状况,反映环境污染水平为目的。在布局上尽可能的使分布比较均匀,工作方便。

每个城市应布设1个区域环境大气对照点,城市布局和点位设置应能使整个城市各个测点所取得的监测数据比较真实地反映整个城市的大气污染状况。

降尘和硫酸盐化速率项目测点的布置除应满足上述要求外,还可以按功能区划分的方法适当布设点位,为捕捉新污染源和控制大区域环境状况发挥作用,功能区统一划分为:

工业区——指以工厂为主的地区。

商业区——指以商业为主的地区。

居住区——指以居住居民为主的地区。

交通稠密区——指交通车辆流量比较大的地区。

工业居住混合区——指小型工厂与居民住宅混杂的地区。

文化区——指院校和科研单位比较集中的地区。

清洁区——指相对而言污染较轻的地方,如城市中的主要公园、旅游区和绿化地。

(三) 监测点设置的具体要求

1. 监测点位置的确定应先进行周密的调查研究,采用间断性的监测、硫酸盐化速率的测定等方法,对本地区大气污染状况有粗略的概念后再选择设置监测点的位置。监测点的位置一经确定之后不宜轻易变动,以保证监测数据的连续性和可比性;

2. 监测点的周围应开阔,采样口水平线与周围建筑物高度的夹角应不大于 30° 。测点周围无局地污染源并避开树木及吸附能力较强的建筑物。交通稠密区监测点应离开人行道边缘1.5米以远。采样口周围(水平面)应有 270° 以上的自由空间;

3. 应考虑各测点之间的设置条件可尽量一致或标准化,使各测点所获得的信息有可比性;

4. 监测点历史数据一般应满足方差、变异系数较小的条件,对所测污染物的污染特征和规律较明显,数据受周围环境因素干扰较小,同时也要求选择一个方差值较大、影响因素主要来源于大区域污染源,非局地影响的点。

5. 采样高度

二氧化硫、氮氧化物、总悬浮微粒及硫酸盐化速率的采样高度为3—15米,以5—10米为宜;灰尘自然沉降量的采样高度为5~15米,以8~12米最为适宜。总悬浮颗粒物、灰尘自然沉降量及硫酸盐化速率的采样口应与基础面有1.5米以上的相对高度,以减少扬尘的影响。特殊地形地区可视情况选择高度。

6. 为适应城市建设的发展和监测技术的提高,应在所确定的监测点处安置配套的监测亭(室),并考虑有稳定可靠的电源供应。

四、采样及分析方法

(一) 采样设备

1. 二氧化硫、氮氧化物的采样设备

二氧化硫、氮氧化物的采样设备包括抽气动力、流量控制、温度控制、吸收器等几个主要部分。各部分具体的技术要求如下:

(1) 流量控制的精度要求

流量控制计量仪器精度应不低于2.5级,要求在负载条件下用0.5级的皂膜流量计校准,在24小时连续运转条件下保证流量稳定,电源电压波动 $+10\% \sim -20\%$ 范围内流量波动应不

大于 $\pm 5\%$ 。

(2) 温度控制

采样瓶应置于恒温装置中, 要求温控系统保证24小时连续采样的条件下, 温度控制在摄氏 $10\sim 16^{\circ}\text{C}$ 之内。

(3) 大气环境监测亭(室)

采样设备安放在大气环境监测亭(室)中。监测亭应有防雨、防风、防雪、防盗的安全措施。此外大气环境监测亭还应当有可以安放降尘缸及安放测定硫氧化物(砷片法)的支架, 并且还应安放总悬浮微粒采样设备的位置。

2. 总悬浮颗粒物的采样设备

总悬浮颗粒物的采样设备包括抽气动力系统、流量计量系统、时间控制系统和滤膜等。各部分具体技术要求如下:

(1) 抽气动力系统在24小时内工作时间内运转稳定可靠。正常运转时, 在离机器一米处其噪声应不大于70分贝(A)。

(2) 流量控制系统

具有自动记录流量装置或累积式气量计的采样器, 24小时采样的累积体积误差不超过 $\pm 5\%$; 对于无自动记录或累积气量计的采样器可取初始流量和采样终止前流量的算术平均值来计算采样体积。

具有时间控制系统的采样器, 自动开关机24小时时间误差应不超过 ± 5 分钟; 由人工控制时间的采样器, 24小时采样时间误差不超过 ± 20 分钟。

(3) 采样器的安放位置

大流量采样器应放在四面空旷的地带上; 中、小流量的采样器应放在大气环境监测亭中; 采样滤膜夹向上伸出监测亭1.5米。

3. 降尘及硫酸盐化速率的采样装置

在设置大气环境监测亭(室)的地方, 降尘缸及硫酸盐化速率的采样架都可设在监测亭上。采样装置的要求按《环境监测分析方法》第四篇中的有关规定执行。

(二) 分析方法

1. 二氧化硫(日平均浓度)的测定

方法一: 四氯汞钾溶液吸收——盐酸付玫瑰苯胺比色法

[原理]

二氧化硫被四氯汞钾溶液吸收后, 生成稳定的二氯亚硫酸盐络合物, 保护了二氧化硫不被氧化, 再与甲醛及盐酸付玫瑰苯胺作用, 生成紫红色络合物, 比色测定。主要干扰物质为氮氧化物、臭氧、锰、铁、铬等。加入氨基磺酸铵可消除氮氧化物的干扰。采样后放置一段时间可使臭氧自行分解, 加入磷酸和乙二胺四乙酸二钠盐可以消除或减小某些重金属的干扰, 如在用10毫升吸收液时, 60微克铁、10微克锰、10微克铬、10微克铜、22微克钒没有明显干扰。环境大气中微量氨、硫化物及醛类不干扰。

本法检测限为 0.30 微克/10毫升(按 $2\sqrt{2}t_f S_w$ 计, 见注意事项(7))。10毫升样品溶液中含二氧化硫 $0.3\sim 10$ 微克时, 符合比尔定律。24小时采样288升时, 取 $1/5$ 样品溶液测定, 最低检出浓度为6微克/立方米, 测定范围为 $6\sim 174$ 微克/立方米。大气中二氧化硫浓度

高时, 可少取样品溶液进行测定。在浓度低于25微克/立方米时, 必须检查及校正采样的吸收效率。二氧化硫浓度高于25微克/立方米时, 吸收效率大于98%。

〔仪器和设备〕

(1) 采样装置

采样装置如图3—1所示。

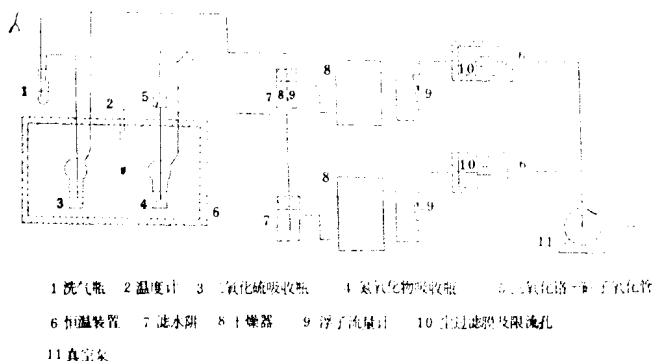


图1 二氧化硫、氮氧化物采样装置

①进气口:为倒置的玻璃或聚乙烯漏斗, 防止雨水进入。

②进气管:应选用聚四氟乙烯管。若聚四氟乙烯管供货困难, 可用聚乙烯管代替。进气管内径4~8毫米, 要求内壁光滑、吸附性小。为避光, 导管外可用绝缘材料(例如蛇形塑料管)保护。进气口与吸收瓶间的导管应尽量地短, 最长不得超过五米。安装中不可弯曲打结, 以免积水, 导管弯曲半径不得小于5厘米。导气管与吸收瓶连续处采用导管内插外套法(聚四氟乙烯管插入吸收瓶进气口管内, 外面套一小段乳胶管), 不得用乳胶管直接连接。

导管应定期清洗, 以除去尘埃及雾滴。清洗周期视当地空气含尘量及相对湿度而定。每个采样点应配备二根采样导管交替使用。导管使用前用盐酸(1+4)、水、酒精依次冲洗, 然后用空气吹干备用。在含尘量大, 相对湿度高(大于60%)的地方, 应采用两支导管, 一支采集氮氧化物, 另一支采集二氧化硫。采集二氧化硫的导管, 在进气口后应串联一洗气瓶, 内装数十毫升优级纯的浓硫酸, 以除去尘埃及水汽。浓硫酸应在实验室事先在洗气瓶中抽气曝气数小时, 以驱逐浓硫酸中的二氧化硫, 然后在其后串联一多孔玻板吸收管, 内装10毫升四氯汞钾吸收液, 以0.5升/分流量抽气半小时, 将四氯汞钾吸收液按样品测定方法显色以检查之, 若未检出二氧化硫, 则说明浓硫酸中二氧化硫已除尽。不可使用未经曝气处理及检查的浓硫酸为吸湿剂。洗气瓶如图2所示。

在连续采样中, 浓硫酸吸湿后体积加大, 当体积加大到原有体积一倍时, 即应更换新的浓硫酸。

洗气瓶可用玻璃或塑料制做, 必须严密不漏气。操作时注意不使浓硫酸溅出, 以免灼伤皮肤及衣服。

③吸收瓶:75~125毫升多孔玻板吸收瓶, 见图3, 图4。两种型号皆可使用, 进气及出气

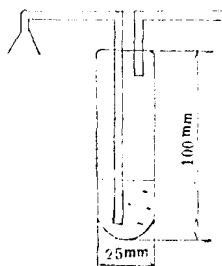


图2 洗气瓶

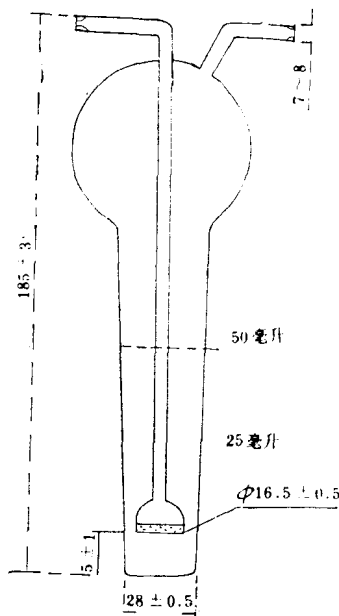


图3 多孔玻板吸收瓶

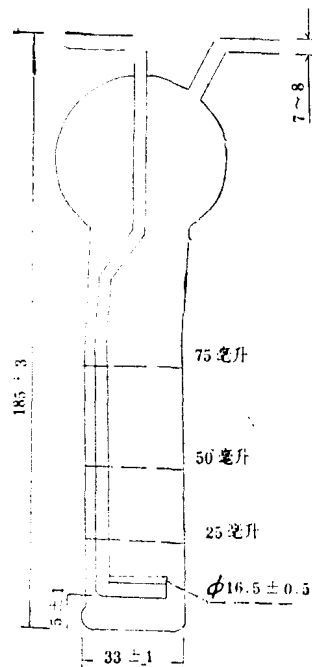


图4 多孔玻板吸收瓶

管的方向不一定呈 180° ，可依仪器的管道安装方向改变之。

多孔玻板吸收瓶要求在流速 0.2 升/分时，阻力为 66.6 ± 6.6 百帕，即 50 ± 5 毫米汞柱。单管吸收效率大于 99% 。

吸收瓶阻力及吸收瓶效率的测定方法见附录。

④恒温装置：采样时吸收液温度过低吸收效率低，甚至结冰，温度高时样品不稳定，二氧化硫易被氧化，故应控制温度在 $10 \sim 16^\circ\text{C}$ 。恒温装置可用半导体恒温装置或其它型式的恒温装置，使长期保持温度在 $10 \sim 16^\circ\text{C}$ 范围内。也可自制简易恒温瓶，例如用冷藏瓶自制聚苯乙烯泡沫塑料瓶盖，依吸收瓶的尺寸开孔，将吸收瓶、温度计插入瓶内，气温低时放热水，气温高时放冰水，一般可保持适宜温度 48 小时左右。

⑤流量计量装置：采样流量为 0.2 升/分。流量用临界限流孔计量。当真空泵所造成的真空度在 535 毫米汞柱以上时，采用临界限流孔，采样流速稳定，不受一般电压波动（ $+10 \sim -20\%$ ）影响。临界限流孔可采用 0.19 毫米不锈钢毛细管或 $3/8$ 英寸长的 27 号注射针头。限流孔前应有干燥器以除去水汽。限流孔前应安装直径 $25 \sim 40$ 毫米、孔径 $1.2 \sim 2$ 微米的醋酸纤维素微孔滤膜或聚四氟乙烯滤膜，以防微尘堵塞限流孔。定期检查干燥剂和滤膜，发现问题及时更换。

临界限流孔 $1 \sim 3$ 个月更换一次。新临界限流孔使用前，应测定其流量值。使用过程中每周测定一次流量值，流量范围 $0.18 \sim 0.22$ 升/分。具体测定方法见附录。

用临界限流孔作为流量计量装置时，采样器中还应安装浮子流量计，以检查流量及其稳定性。

（2）显色用的恒温装置

(3) 分析天平:感量0.1毫克。

(4) 分光光度计。

(5) 容量仪器:容器瓶、滴定管、大肚移液管等。容量仪器应进行体积校正,具体方法见《环境水质监测质量保证手册》中P104(化学工业出版社,1984)。

〔试剂〕

所用一般试剂的纯度为分析纯,基准试剂用优级纯。

(1) 蒸馏水:25℃时电导率小于1.0微姆欧/厘米, pH6.0~7.2。检验方法:

①在具塞锥形瓶中,加500毫升蒸馏水,然后再加1毫升浓硫酸。取0.2毫升高锰酸钾溶液(0.316克/升)加入具塞锥形瓶中,在室温条件下放置1小时,若高锰酸钾不褪色,则认为蒸馏水符合要求,否则应重新蒸馏。

②重蒸馏时,每升蒸馏水中加1克高锰酸钾及1克氢氧化钡,在全玻璃蒸馏器中蒸馏。

③重蒸馏水经过①项检验,直至符合要求。蒸馏水以下简称水。

(2) 四氯汞钾吸收液(0.04M TCM):称取10.9克二氯化汞(HgCl_2)、6.0克氯化钾(KCl)和0.066克乙二胺四乙酸二钠盐($\text{Na}_2\text{-EDTA}$),溶于水中,稀释至1升。此溶液pH约为4。每次配制后应用酸度计检验,若吸收液的pH小于3或大于5,应重新配制。

通常需要配制较多的吸收液,以满足一个周期的采样和分析要求,配好后贴上标签,注明制备日期,用塑料薄膜包好瓶口,扎紧,以防沾污。正常情况下,可稳定6个月。每次使用前仔细观察溶液,若浑浊或有沉淀,则弃去。

吸收液毒性大,应戴橡胶手套操作,若溅到皮肤上,立刻用自来水冲洗。

(3) 0.6%氨基磺酸铵溶液:称取0.6克氨基磺酸铵($\text{H}_2\text{NSO}_3\text{NH}_4$)溶于水中,稀释至100毫升,临用现配。

(4) 0.2%甲醛溶液:量取1.4毫升36~38%甲醛,溶于水中,稀释至250毫升,于冰箱中保存,可稳定一个半月。

(5) 0.1N碘贮备液:称取12.7克碘(I_2)放入烧杯中,加入40克碘化钾(KI),加25毫升水,搅拌至全部溶解后,用水稀释至1升,贮于棕色试剂瓶中。

(6) 0.01N碘溶液:量取50毫升0.1N碘贮备液,用水稀释至500毫升,贮于棕色试剂瓶中。

(7) 淀粉指示剂:称取0.2克可溶性淀粉(可加0.4克二氯化锌防腐),用少量水调成糊状物,倒入100毫升沸水中,继续煮沸直到溶液澄清。冷却后贮于试剂瓶中。

(8) 0.1000N碘酸钾标准溶液:称取3.5668克碘酸钾(KIO_3 、优级纯,110℃烘2小时),溶于水中,移入1000毫升容量瓶,用水稀释至标线。

(9) 0.1N硫代硫酸钠贮备液:称取25克硫代硫酸钠($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)溶于1升新煮沸但已冷却的水中,加0.2克无水碳酸钠,贮于棕色试剂瓶中,放置一周后标定其浓度,若溶液呈现浑浊时,应该过滤。

标定方法:吸取10.00毫升0.1N碘酸钾标准溶液,置于250毫升碘量瓶中,加70毫升新煮沸但已冷却的水,加1克碘化钾,振摇至完全溶解后,再加3.5毫升冰醋酸(或10毫升1N盐酸溶液),立即盖好瓶塞,混匀。在暗处放置5分钟后,用0.1N硫代硫酸钠溶液滴定至淡黄色,加5毫升新配制的0.2%淀粉指示剂后,溶液呈现蓝色,再继续滴定至蓝色刚刚消失。

计算硫代硫酸钠溶液的当量浓度。平行滴定所用硫代硫酸钠溶液体积之差应不超过0.05毫升。

(10) 0.01N硫代硫酸钠溶液:取50.00毫升标定过的0.1N硫代硫酸钠溶液置于500毫升容量瓶中,用新煮沸但已冷却的水稀释至标线,临用现配。

(11) 二氧化硫标准溶液:先配制亚硫酸钠水溶液。称取0.200克亚硫酸钠(Na_2SO_3)及0.010克乙二胺四乙酸二钠盐,溶于250毫升新煮沸但已冷却的水中,轻轻摇匀(避免振荡,以防充氧)。放置2~3小时后标定。此溶液相当于每毫升含320~400微克二氧化硫。

标定方法:

①取4个250毫升碘量瓶(A_1 、 A_2 、 B_1 、 B_2),分别加入50.00毫升0.01N碘溶液。 A_1 、 A_2 内各加入25毫升水,在 B_1 瓶内加入25.00毫升上述亚硫酸钠溶液,盖好瓶塞。

②立即吸取2.00毫升上述亚硫酸钠溶液,加到一个已加有40~50毫升四氯汞钾溶液的100毫升容量瓶中,使生成稳定的二氯亚硫酸盐络合物。

③紧接着再吸取25.00毫升上述亚硫酸钠溶液,加入 B_2 瓶,盖好瓶塞。

④用四氯汞钾溶液将100毫升容量瓶中溶液稀释至标线,摇匀。

⑤ A_1 、 A_2 、 B_1 、 B_2 4瓶于暗处放置5分钟后,用0.01N硫代硫酸钠标准溶液滴定至浅黄色,加5毫升新配制的0.2%淀粉指示剂,继续滴定至兰色刚刚消失,平行滴定所用硫代硫酸钠标准溶液体积之差应不大于0.05毫升。

100毫升容量瓶中二氧化硫的浓度为:

$$\text{二氧化硫溶液的浓度}(\text{SO}_2, \text{微克/毫升}) = \frac{(A - B) \times N \times 32000}{25.00} \times \frac{2.00}{100}$$

式中: A——空白滴定所用硫代硫酸钠标准溶液体积的平均值,毫升;

B——样品滴定所用硫代硫酸钠标准溶液体积的平均值,毫升;

N——硫代硫酸钠标准溶液的当量浓度;

32000——二氧化硫的微克当量。

根据以上计算的二氧化硫溶液浓度,再用吸收液稀释成每毫升含4.0微克二氧化硫的标准溶液。此溶液贮于冰箱内,一月内浓度不变。此溶液供绘制校准曲线及进行分析质量控制时使用。

(12) 盐酸付玫瑰苯胺(即对品红, Pararosaniline Hydrochloride)的提纯:取正丁醇和1N盐酸溶液各500毫升,放在一升分液漏斗中摇匀,使其互溶达到平衡。称0.100克对品红于小烧杯中,加约30毫升平衡过的1N盐酸溶液,搅拌,至完全溶解后,用1N盐酸溶液分数次将其洗入250毫升分液漏斗,溶液总体积不得超过50毫升。加100毫升平衡过的正丁醇,振摇数分钟,静置至两相分层后,将下层含有对品红的盐酸溶液转入另一分液漏斗,加100毫升平衡过的正丁醇,再抽提。按此操作,每次用50毫升正丁醇再重复抽提6次,保留水相,尽量避免损失,弃去有机相。最后将水相滤入1只50毫升容量瓶中,并用1N盐酸溶液稀释至标线。此对品红贮备液(0.20%)为浅棕黄色,应符合以下条件:

①对品红贮备液在醋酸-醋酸钠缓冲溶液中,在波长540纳米处有最大吸收峰。测定吸收峰的溶液按下法配制:吸取1.00毫升提纯后的对品红贮备液于100毫升容量瓶中,用水稀释至标线,摇匀。取此稀释液5.00毫升于50毫升容量瓶中,加5.00毫升1M醋酸-醋酸钠缓

冲溶液，用水稀释至标线，1小时后，测定吸收峰。

②试剂空白值对温度敏感，用贮备液配制的对品红使用液，按本操作方法在 $20 \pm 2^\circ\text{C}$ 温度下绘制校准曲线时，使用1厘米比色皿，在波长575纳米处测得试剂空白液的吸光度应不超过0.050。

③在上述条件下绘制的校准曲线斜率应为 0.039 ± 0.003 吸光度/微克 SO_2 /15毫升。

(13) 0.016%对品红使用液：吸取20.00毫升0.2%对品红贮备液于250毫升容量瓶中，加200毫升3M磷酸溶液，用水稀释至标线。至少放置24小时方可使用。此溶液可稳定9个月以上。

(14) 1N盐酸溶液：量取86毫升浓盐酸（比重1.19），用水稀释至1升。

(15) 3M磷酸溶液：量取41毫升浓磷酸（ H_3PO_4 ，85%），用水稀释至200毫升。

(16) 1M醋酸-醋酸钠缓冲溶液：称取13.6克醋酸钠（ $\text{NaCH}_3\text{COO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ），溶于水，转入100毫升容量瓶，加5.7毫升冰醋酸，用水稀释至标线。此溶液pH值为4.7。。

〔采 样〕

用一个内装50毫升吸收液（TCM）的多孔玻板吸收瓶，以0.2升/分流量，从8:00至次日8:00采样时间 24 ± 0.5 小时，采样体积约为288升。采样步骤如下：

(1) 检查采样装置联接是否正确，有无漏气现象或其他故障，发现问题及时排除。在启动真空泵时，用手堵住进气口，转子流量计的浮子回零表示不漏气。

(2) 每周用皂膜计校验采样系列的流量，要求每周期间流量差值小于10%。

(3) 采样前认真核对样品编号。具有时间控制装置的采样装置，24小时计时钟误差应小于5分钟。

(4) 检查采样装置恒温设备的温度，使其保持在 $10 \sim 16^\circ\text{C}$ 范围内。

(5) 采样、运输和贮存过程中，应避免日光直接照射样品。气温高于 20°C 时应应用冷藏瓶运送样品。运送过程中要防止吸收管破裂和吸收液溅撒。

(6) 采样工作人员应及时准确地将采样时的各种条件记录在采样记录表中（见表3-3）。注意采样流量的稳定和采样时间的准确性。表3-3中温度、气压系指采样口处的温度、压力。

表3-3

采 样 记 录 表

市（县）				监测站		污染物			
月	日	采样时间		样品号	气温℃	气 压 HPa, 百帕	限流孔流 量（Qs） 升/分	采样体积 （Vs）升	天气 状况
		开始	结束						

采样者 _____

审核者 _____

注：①采样体积 $V_s = Q_s \times t$ （时间，分）

②天气状况指晴、阴、雨、雪、雾、风等情况的描述。

③1百帕（HPa）为0.75毫米汞柱。

(7) 采样后, 将样品携至实验室。如不当天分析, 应贮于冰箱中, 样品贮放时间 应不超过七天。

〔测定步骤〕

(1) 标准曲线的绘制: 取7支25毫升比色管, 按下表配制标准色列:

表3—4

管 号	0	1	2	3	4	5	6
二氧化硫标准溶液(4.0微克/毫升), 毫升	0	0.50	0.75	1.00	1.50	2.00	2.50
四氯汞钾溶液, 毫升	10.00	9.50	9.25	9.00	8.50	8.00	7.50
二氧化硫含量 微克	0	2.0	3.0	4.0	6.0	8.0	10.0

在以上各管中加入1.00毫升0.6%氨基磺酸铵溶液, 摇匀, 再加1.00毫升0.2%甲醛溶液及3.00毫升0.016%对品红使用液, 摇匀。在恒温水浴中显色。显色温度应根据季节和实验室条件选择, 为取得较好的比色效果, 显色温度应与比色时室温尽量接近, 最大温差应不超过3℃。确定显色温度后, 应严格控制显色时间。室温为15~20℃时, 显色30分钟; 室温为20~25℃时, 显色20分钟; 室温为25~30℃时, 显色15分钟。用1厘米比色皿, 于波长575纳米处, 以水为参比, 测定吸光度。

用最小二乘法计算校准曲线的回归方程式:

$$y = bx + a$$

式中:

- y——标准溶液的吸光度;
- x——二氧化硫含量, 微克;
- b——回归方程的斜率;
- a——回归方程的截距。

校准曲线应每月重新绘制, 要求每天标定标准溶液后至少做二次, 共做二天, 即至少测定四次, 将结果记入校准曲线数据表(见表3-5)。要求校准曲线斜率b在 0.039 ± 0.003 吸光度/微克 SO_2 /15毫升范围内。截距a应小于0.050吸光度, 其变动范围应小于0.008。如果斜率达不到要求, 应重新标定标准溶液和检验盐酸付玫瑰苯胺试剂质量; 如果截距a(即试剂空白液吸光度)达不到要求, 应检查显色温度及各种试剂的配制。

将符合上述要求的各次校准曲线的每个点测定值取平均值, 用最小二乘法计算平均值的回归方程式 $\hat{y} = B\bar{x} + A$, 以斜率B的倒数为样品测定的校正因子 B_s (Calibration Factor), 单位为微克 SO_2 /15毫升/吸光度, 即 $B_s = \frac{1}{B}$ 。

以截距A与将 $\bar{x} = 4.0$ 微克/15毫升代内 $\hat{y} = B\bar{x} + A$ 所得的吸光度值(y_4)绘制校准曲线, 即通过(0, A)和(4.0, $\frac{\hat{y}}{y_4}$)两点作校准曲线。要求四次重复试验的吸光度数据