

中华人民共和国国家标准

空气质量 硝基苯类(一硝基和二硝基化合物)的测定 锌还原-盐酸萘乙二胺分光光度法

GB/T 15501—1995

Air quality—Determination of nitrobenzene (mononitro- and dinitro-compound)—Reduction by zinc-N-(1-Naphthyl)ethylene diamine dihydrochloride spectrophotometric method

1 主题内容及适用范围

1.1 主题内容

本标准规定了测定工业废气和环境空气中硝基苯类化合物的锌还原-盐酸萘乙二胺分光光度法。

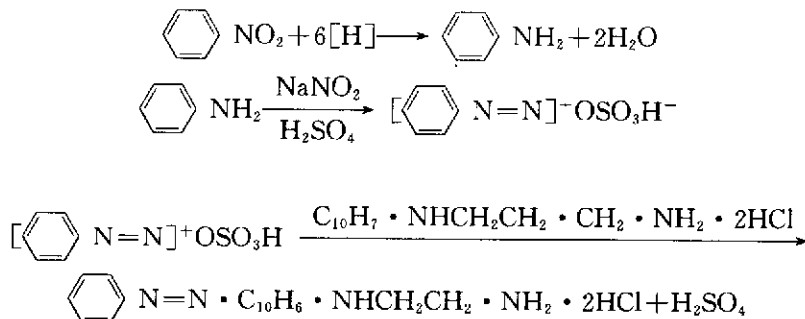
1.2 适用范围

1.2.1 本标准适用于制药、染料、香料等行业排放废气中能还原为苯胺(芳香伯胺)类化合物的一硝基和二硝基苯类化合物的测定。

1.2.2 在采样体积为 0.5~10.0 L 时,测定范围为 6~1 000 mg/m³。

2 原理

用稀乙醇溶液吸收的硝基苯,在常温酸性条件下,由锌粉反应产生的初生态氢还原成苯胺,经重氮化后与 N-盐酸萘乙二胺偶合反应生成紫红色偶氮染料,该染料的色度与硝基苯的含量成正比,在 550 nm 波长处用分光光度法测定,反应式如下:



3 试剂

除非另有说明,分析时均使用符合国家标准和分析纯试剂和按 3.1 条制备的水。

3.1 不含有机物的蒸馏水

加少量高锰酸钾的碱性溶液于水中,再行蒸馏即得(在整个蒸馏过程中水应始终保持红色,否则应随时补加高锰酸钾)。

- 3.2 乙醇(C_2H_5OH)吸收液:10%乙醇溶液(V/V)。
- 3.3 硫酸铜($CuSO_4$)溶液:2 g/100ml。
- 3.4 亚硝酸钠($NaNO_2$)溶液:0.25 g/100ml,临用现配。
- 3.5 氨基磺酸铵($NH_4SO_3NH_2$)溶液:2.5 g/100ml,2~5℃存放,使用一周。
- 3.6 盐酸(HCl)溶液: $\rho=1.19$ g/ml(1+1)。
- 3.7 盐酸萘乙二胺($C_{12}H_{14}N_2 \cdot 2HCl$)溶液:0.75 g/100ml,过滤后使用,2~5℃保存,使用一周。
- 3.8 锌粉(Zn)。
- 3.9 硝基苯标准溶液:
- 3.9.1 硝基苯提纯:硝基苯($C_6H_5O_2N$)重蒸馏,取210~211℃馏分。
- 3.9.2 硝基苯标准储备液:
于已加有10 ml无水乙醇(3.10)并准确称重的50.0 ml棕色容量瓶中,迅速加入1~2滴硝基苯(3.9.1),称重后再加入35 ml无水乙醇(3.10),以水定容摇匀,以差减法计算硝基苯储备液浓度。2~5℃存放,使用一月。
- 3.9.3 硝基苯标准中间液:
将硝基苯标准储备液(3.9.2)用10%乙醇溶液(3.2)稀释为约100 μ g/ml,中间溶液,临用前配制。
- 3.9.4 硝基苯标准使用液:
将硝基苯标准中间液(3.9.3)用10%乙醇溶液(3.2)稀释为约20 μ g/ml使用溶液,临用前配制。
- 3.10 无水乙醇(C_2H_5OH)。

4 仪器

- 4.1 采样器:流量范围为0.2~1.0 L/min的空气采样器(备有流量测量装置)。
- 4.2 皂膜流量计。
- 4.3 多孔玻板吸收管:50 ml或125 ml。采样流量0.5 L/min时,阻力为 6.7 ± 0.7 kPa,单管吸收效率大于98%。
- 4.4 具塞比色管:10 ml、25 ml,具10 ml、25 ml刻度,经校正。
- 4.5 分光光度计:附1 cm吸收池。
- 4.6 标准皮托管:具校正系数。
- 4.7 倾斜式微压计。
- 4.8 采样引气管:聚四氟乙烯管,内径6~7 mm,引气管前端带有玻璃纤维滤料。
- 4.9 空盒气压表。
- 4.10 水银温度计:0~100℃。

5 样品

5.1 样品的采集

采样系统由采样引气管(4.8),采样吸收管(4.3),空气采样器(4.1)串联组成,吸收管体积为50 ml或125 ml,内装乙醇吸收液(3.2)分别为20 ml或50 ml,以0.5~1.0 L/min的流量,采气5~20 min。

5.2 样品的保存

采集好的样品应避光保存,以防止硝基苯挥发,2~5℃存放,2天内分析完毕。

5.3 采样体积的校准

5.3.1 流量校准

在采样时用皂膜流量计(4.2)对空气采样器(4.1)进行流量校准,采样体积 V_m (L)按式(1)计算。

$$V_m = Q' \times n \quad \dots\dots\dots(1)$$

式中: Q' ——经校准后的流量,L/min;

n ——采样时间, min。

5.3.2 压力测量

连接标准皮托管(4.6)和倾斜式微压计(4.7)进行压力测量,空气采样用空盒气压表(4.9)进行气压读数,废气或空气压力以 P_m (kPa)表示。

5.3.3 温度测量

用水银温度计(4.10)测量管道废气或空气温度,以 t_m (°C)表示。

5.3.4 体积校准

采气标准状态体积 V_{nd} (L)按式(2)计算。

$$V_{nd} = V_m \times 2.694 \times \frac{101.325 + P_m}{273 + t_m} \quad \dots\dots\dots(2)$$

式中: V_m ——废气或空气采样体积, L;

P_m ——废气或空气压力, kPa;

t_m ——废气或空气温度, °C;

V_{nd} ——废气或空气采样体积, (0°C, 101.325kPa)L。

6 步骤

6.1 校准曲线(工作曲线)的绘制

6.1.1 标准色列

取 8 支 10 ml 具塞比色管(4.4)按下表配制标准色列:

管号	0	1	2	3	4	5	6	7
硝基苯(20 μ g/ml), ml	0	0.5	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0	6.0
硝基苯, μ g	0	10	20	40	60	80	100	120

6.1.2 还原

于上述比色管(6.1.1)中加 2 g/100ml 硫酸铜溶液(3.3)1 滴, (1+1)盐酸溶液(3.6)1.0 ml, 用 10%乙醇溶液(3.2)稀释, 于 10.0 ml 定溶, 加 0.2~0.3 g 锌粉(3.8), 颠倒混匀, 打开管塞, 放置 30 min, 干滤纸干漏斗过滤, 弃去最初的 1 ml 滤液, 取 2.0 ml 滤液于 25.0 ml 比色管(4.4)中, 用水稀释定容至 10.0 ml 刻线, pH 约为 2。

6.1.3 显色

将上述盛标准色列的 25.0 ml 比色管(6.1.2)置于 15~20°C 水浴中, 加入 0.25 g/100ml 亚硝酸钠溶液(3.4)0.5 ml, 摇匀放置 10 min, 再加 2.5 g/100 ml 氨基磺酸铵溶液(3.5)0.5 ml, 摇匀振荡两次, 放置 10 min, 驱尽气泡后加入 0.75g/100 ml 盐酸萘乙二胺溶液(3.7)1.0 ml, 摇匀放置 45 min, 从水浴取出于室温平衡, 在波长 550 nm 处, 以水为参比, 用 1 cm 吸收池, 测定各管的吸光度 A 。

6.1.4 校准曲线(工作曲线)的绘制

将上述系列标准溶液测得的吸光度 A (6.1.3)扣除试剂空白(零浓度)的吸光度 A_0 , 便得到校准吸光度 y , 以校准吸光度 y 为纵坐标, 以硝基苯含量 x (μ g)为横坐标, 绘制校准曲线, 或用最小二乘法计算其回归方程式(3)。注意“零”浓度不参与计算

$$y = bx + a \quad \dots\dots\dots(3)$$

式中: a ——校准曲线截距;

b ——校准曲线斜率。

由斜率倒数求得校准因子: $B_s = 1/b$

6.2 样品测定

将吸收后的样品溶液移入 50 ml 或 100 ml 容量瓶中, 用乙醇吸收液(3.2)定容, 摇匀后取 2~8 ml

样品(吸取量视样品浓度而定)于 10 ml 比色管(4.4)中,以下步骤按(6.1.2)、(6.1.3)进行分光光度测定。

6.3 空白试验

用现场未采样空白吸收管的吸收液按(6.1.2)、(6.1.3)进行空白测定。

6.4 芳香伯胺化合物干扰扣除

本节为所采气体中含有苯胺(芳香伯胺)类化合物时所采用,样品测定(6.2)时,吸取样品体积的1/5于 25.0 ml 比色管(4.4)中,加(1+1)盐酸溶液(3.6)1滴(约 0.04~0.05 ml),用水定容至 10.0 ml 刻度线,以下步骤按(6.1.3)进行分光光度测定,所得吸光值按苯胺校准曲线计算相应苯胺含量,按下式折算硝基苯含量作样品干扰扣除。苯胺 $\mu\text{g} \times 1.332 = \text{硝基苯 } \mu\text{g}$ 。

7 结果表示

7.1 计算公式

试样中硝基苯的吸光度 y 用式(4)计算。

$$y = A_s - A_b \quad \dots\dots\dots(4)$$

式中: A_s ——样品测定(6.2)吸光度;

A_b ——空白试验(6.3)吸光度。

试样中硝基苯含量 $x(\mu\text{g})$ 用式(5)计算。

$$x = \frac{y-a}{b} \times \frac{V_1}{V_2} \text{ 或 } x = (y-a)B_s \times \frac{V_1}{V_2} \quad \dots\dots\dots(5)$$

式中: V_1 ——定容体积,ml;

V_2 ——测定取样体积,ml。

废气或空气中硝基苯浓度 $c(\text{mg}/\text{m}^3)$ 用式(6)计算。

$$c = \frac{x}{V_{nd}} \quad \dots\dots\dots(6)$$

式中: V_{nd} ——所采气体标准状态体积,(0°C,101.325kPa)L。

7.2 精密度和准确度

经六个实验室分析含硝基苯 3.05、6.10、9.16 mg/L 的三个统一样品,重复性标准偏差为 0.046、0.128、0.078 mg/L,重复性相对标准偏差为 1.5%、2.1%、0.85%,再现性标准偏差为 0.14、0.18、0.16 mg/L,再现性相对标准偏差为 4.6%、3.0%、1.8%,加标回收率为 99.2%~100.1%。在四个实样分析中加标回收率为 94.8%~106.3%。

8 注意事项

日光照射和气温过高,都会引起吸收液和硝基苯的挥发,以至浓度变化,因此在采样、样品输送和存放过程中都应采取避光和低温的措施。

附加说明:

本标准由国家环境保护局规划标准处提出。

本标准由上海市环境监测中心负责起草。

本标准主要起草人丁荔、黄旦霞、汪红军。

本标准由中国环境监测总站负责解释。