

中华人民共和国国家标准

空气质量 苯胺类的测定 盐酸萘乙二胺分光光度法

GB/T 15502—1995

Air quality—Determination of aniline
—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苯胺(芳香伯胺)类化合物的盐酸萘乙二胺分光光度法。

1.2 适用范围

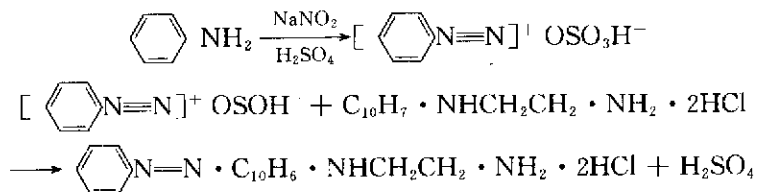
1.2.1 本方法适用于制药、染料等行业排放废气中苯胺(芳香伯胺)类化合物的测定。

1.2.2 在采样体积为 0.5~10.0 L 时,吸收效率达 99%,测定范围为 0.5~600 mg/m³。

1.2.3 当苯胺浓度为 10 μg/10 ml 时,共存 NH₄⁺ 的含量不大于 400 mg,NO_x 含量不大于 3 mg 时,无明显干扰。

2 原理

苯胺气体经硫酸溶液吸收后,在 pH2~3 和 15~20℃ 的条件下,经亚硝酸钠重氮化,过量的亚硝酸钠用氨基磺酸铵除去,苯胺重氮化后与盐酸萘乙二胺偶合生成紫红色化合物,在波长 550 nm 处反应式如下:



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 吸收液: $c(1/2\text{H}_2\text{SO}_4) = 0.01 \text{ mol/L}$ 硫酸溶液。

3.3 亚硝酸钠(NaNO₂)溶液:0.25 g/100 ml,临用现配。

3.4 氨基磺酸铵(NH₂SO₃NH₂)溶液:2.5 g/100 ml,2~5℃ 保存,使用一周。

3.5 盐酸萘乙二胺(C₁₂H₁₄N₂·2HCl)溶液:0.75 g/100 ml,过滤后使用,2~5℃ 保存一周。

3.6 苯胺标准溶液:

3.6.1 苯胺提纯:苯胺(C₆H₅NH₂)重蒸馏,取 184~186℃ 馏分。

3.6.2 苯胺标准储备溶液:于 50.0 ml 棕色容量瓶中加 20 ml 吸收液(3.2)准确称量,加 1~2 滴苯胺(3.6.1)再次称重,用差减法计算苯胺量,用吸收液(3.2)稀释定容。计算苯胺标准储备溶液的浓度,单位为 mg/ml,2~5℃保存。

3.6.3 苯胺标准中间溶液:将储备溶液(3.6.2)用吸收液(3.2)稀释至约为 100 μg/ml 中间溶液。

3.6.4 苯胺标准使用溶液:将中间溶液(3.6.3)用吸收液(3.2)稀释至约为 5 μg/ml 使用溶液。

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。要求流量 0.5 L/min 时,阻力为 6.7 ± 0.7 kPa。
- 4.4 具塞比色管: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,吸收液(3.2)装液量分别为 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,2 天内分析完毕,于 2~5℃可存放一周。

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。

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

式中: Q'_r ——经校准后的流量, L/min;

n ——采样时间, min。

5.3.2 压力测量

废气采样用标准皮托管(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),测量管道废气空气温度,以 t_m (℃)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_{ml} ——废气或空气标准状态采样体积, (0℃, 101.325 kPa)L。

6 步骤

6.1 校准曲线的绘制

取 7 支具塞比色管(4.4)按下表配制标准色列:

管号	0	1	2	3	4	5	6
苯胺(5 μg/ml), ml	0	0.2	0.5	1.0	2.0	3.0	4.0
吸收液, ml	10	9.8	9.5	9.0	8.0	7.0	6.0
苯胺, μg	0	1.0	2.5	5.0	10.0	15.0	20.0

将以上标准色列置于 15~20℃ 水浴条件下, 加入 0.25 g/100 ml 亚硝酸钠溶液(3.3)0.5 ml 摇匀, 静置 10 min, 再加入氨基磺酸铵溶液(3.4)0.5 ml 摇匀, 振荡两次, 静置 10 min, 驱尽气泡后, 加入盐酸萘乙二胺溶液(3.5)1.0 ml 摇匀, 静置 45 min, 从水浴中取出与室温平衡, 用 1 cm 吸收池, 以蒸馏水为参比, 与 550 nm 处, 测定吸光度。

将上述系列标准溶液测得的吸光度 A 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 为纵坐标以苯胺含量 $x(\mu\text{g})$ 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”浓度不参于计算。

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

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: $B_s = \frac{1}{b}$

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, 用吸收液(3.2)稀释定容。摇匀后取 2.0~10.0 ml(吸取量视样品浓度而定)于 25 ml 具塞比色管中(4.4), 用吸收液(3.2)调整体积至 10.0 ml, 按步骤(6.1)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)进行空白测定。

7 结果表示

7.1 计算公式

试样中苯胺的吸光度 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。

试样中苯胺含量 $x(\mu\text{g})$ 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。

废气或环境空气中苯胺浓度 c (mg/m³) 用式(6)计算。

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

式中: V_{nd} ——采气标准状态体积, (0℃, 101.325 kPa)L。

7.2 精密度和准确度

经六个实验室分析含苯胺 0.19、0.38、0.77 mg/L 的三个统一样品, 重复性标准偏差分别为 0.002 6、0.003 5、0.002 7 mg/L, 重复性相对标准偏差分别为 1.4%、0.91%、0.35%, 再现性标准偏差分别为 0.007 5、0.001 2、0.006 3 mg/L, 再现性相对标准偏差分别为 4.0%、3.3%、0.82%, 加标回收率 99.8%±6.2%。在六个实样分析中加标回收率为 93.3%~105.8%。

8 注意事项

- 8.1 日光照射能使苯胺氧化, 因此在采样时, 选用棕色吸收管, 在样品运输和存放过程中, 都应采取避光措施。
- 8.2 本法为非特征性反应, 所测定物质为芳香伯胺类和部分芳香伯胺类化合物, 测定结果以苯胺计。

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。

本标准主要起草人汪红军、丁荔。

本标准由中国环境监测总站负责解释。