

中华人民共和国国家标准

居住区大气中硝酸盐检验标准方法 镉柱还原-盐酸萘乙二胺分光光度法

GB 12374—90

Standard method for examination of nitrate in air of residential areas—Reduction of the cadmium column-spectrophotometry of N-(1-naphthyl) ethylene diamine hydrochloride

1 主题内容与适用范围

本标准规定了用镉柱还原-盐酸萘乙二胺分光光度法测定居住区大气中硝酸盐的质量浓度。本标准适用于居住区大气中硝酸盐浓度的测定。

1.1 灵敏度

在最终测定体积 25 mL 溶液中,含有 1 μg 硝酸盐应有 0.029 吸光度。

1.2 检出下限

检出下限为 0.69 $\mu\text{g}/25\text{mL}(\text{NO}_3^-)$ 。

1.3 测定范围

用 20 mL 滤纸浸出液,本法测定范围为 0.5~5.0 μg 硝酸盐氮;总悬浮颗粒物中的硝酸盐用大流量采样器,采气体积 792 m^3 时,可测浓度范围为 0.028~0.28 $\mu\text{g}/\text{m}^3$;若测定可吸入颗粒物中硝酸盐,用可吸入颗粒物采样器采气体积 18.7 m^3 时,可测范围为 0.24~2.4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

1.4 干扰与排除

在常见的无机离子中,5 ppm Fe^{2+} 、4 ppm Zn^{2+} 、20 ppm Mn^{2+} 和 5 ppm Cu^{2+} 共存时,对 NO_3^- 还原率有影响,当将样品溶液调成碱性(pH=9.5)后,这些离子已全部形成氢氧化物沉淀,而予以排除。

2 原理

采集在玻璃纤维滤纸上的悬浮颗粒物,用水浸法溶出硝酸盐和亚硝酸盐。然后分成两份,一份在弱碱性 pH8~10 条件下,硝酸盐经镉柱还原成亚硝酸盐,亚硝酸盐与对氨基苯磺酰胺和盐酸萘乙二胺作用,生成紫红色偶氮化合物,比色定量,得硝酸盐和亚硝酸盐总量。另一份不经镉柱还原,测得亚硝酸盐含量。二者之差即为硝酸盐含量。

3 试剂和材料

方法中所用的试剂,除另有说明外,试剂的纯度均为分析纯。所应用的水,均为无硝酸根的蒸馏水或去离子水。

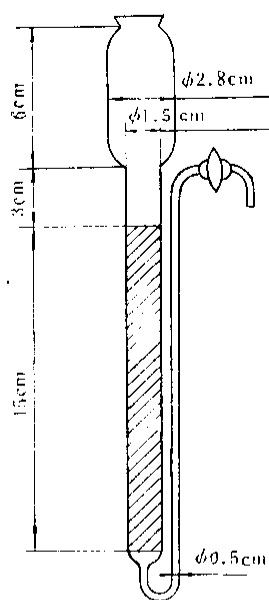
3.1 玻璃纤维滤纸:用于大流量采样器采集总悬浮颗粒物时,滤纸为“49”型,规格为 200 mm \times 250 mm;用于可吸入颗粒物采样器采集可吸入颗粒物时,滤纸直径由所用的采样器决定。

3.2 硫酸铜溶液。

3.2.1 2%硫酸铜溶液:称取 20 g 硫酸铜($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)溶于 500 mL 水中,用水稀释至 1L。

3.2.2 0.25 mol/L 硫酸铜溶液:称取 62.42 g 硫酸铜($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)溶于 1 L 水中。

- 3.3 1+1 和 1+100 盐酸溶液。
- 3.4 氢氧化钠溶液。
- 3.4.1 2 mol/L 氢氧化钠溶液:称取 80 g 氢氧化钠溶于 1 L 水中。
- 3.4.2 0.5 mol/L 氢氧化钠溶液:用 2 mol/L 氢氧化钠溶液稀释而成。
- 3.5 乙二胺四乙酸二钠(EDTA-2Na)-氯化钠溶液。
- 3.5.1 EDTA 甲液:称取 37 g 乙二胺四乙酸二钠和 6 g 氯化钠溶于 800 mL 水中,用 2 mol/L 氢氧化钠溶液调成 pH=9.0 后,再用水稀释至 1 L。
- 3.5.2 EDTA 乙液:量取 35 mL EDTA 甲液加水稀释至 1 L。
- 3.6 清洗液:量取 20 mL EDTA 甲液和 12.5 mL 1+100 盐酸溶液,混匀后,用水稀释至 1 L。
- 3.7 亚硝酸钠标准溶液。
- 3.7.1 储备液:准确称量 0.492 6 g 经 105℃干燥 2 h 的亚硝酸钠(优级纯),用少量水溶解,移入 1 L 容量瓶中,加入 1 mL 三氯甲烷作保存剂,并加水至刻度,此溶液 1.00 mL 含 100 μg 亚硝酸盐氮。
- 3.7.2 标准溶液:临用时,精确吸取 5.00 mL 亚硝酸钠标准储备溶液于 500 mL 容量瓶中加水稀释至刻度。此溶液 1.00 mL 含 1 μg 亚硝酸盐氮,再取 20.00 mL 上述标准液及 3.5 mL EDTA 甲液于 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度。此溶液 1.00 mL 含 0.2 μg 亚硝酸盐氮。
- 3.8 硝酸钾标准溶液。
- 3.8.1 贮备液:准确称量 0.721 8 g 经 110℃干燥 4 h 的硝酸钾,用少量水溶解,移入 1 L 容量瓶中,并加水至刻度,此溶液 1.00 mL 含 100 μg 硝酸盐氮。
- 3.8.2 标准溶液:临用时,精确吸取 5.00 mL 硝酸钾标准储备溶液于 500 mL 容量瓶中,加水至刻度。此溶液 1.00 mL 含 1 μg 硝酸盐氮。再取 20.00 mL 上述标准溶液及 3.5 mL EDTA 甲液于 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度。此溶液 1.00 mL 含 0.2 μg 硝酸盐氮。
- 3.9 1%对氨基苯磺酰胺溶液:称取 1.0 g 对氨基苯磺酰胺,溶于 100 mL 1+1 盐酸溶液中,贮于棕色瓶内保存。
- 3.10 0.12%盐酸萘乙二胺溶液:称取 0.12 g 盐酸萘乙二胺($C_{10}H_7 \cdot NHCH_2CH_2 \cdot NH_2 \cdot 2HCl$)溶于 100 mL 水中,贮于棕色瓶中,放入冰箱保存。
- 3.11 铜-镉还原柱:按下列方法制备和测定其还原效率及再生。
- 3.11.1 将 20~40 目镉粒用 1+1 盐酸溶液洗净再用水淋洗。
- 3.11.2 称取 25 g 酸洗过的镉粒置于 100 mL 2%硫酸铜溶液中,充分搅拌至银白色发亮的金属镉变成灰黑色后,倾去硫酸铜溶液,用水在玻璃棒搅拌下,反复洗涤 5 次,以除去表面的附着物。再用 1+1 盐酸溶液洗涤,最后用水洗净,即得铜-镉还原剂。
- 3.11.3 装柱:按下图将铜-镉还原剂装入柱中,柱内总是装满 EDTA 乙液,勿使其暴露于空气中。



铜-镉柱

3.11.4 铜-镉柱还原率的测定:打开活塞,将柱内原有的 EDTA 乙液流出至液面与铜-镉柱的表面相齐时,立即量取 100 mL 0.2 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的硝酸盐氮标准溶液分两次倾入柱内,第一次过柱 50 mL,待液面降至铜-镉柱表面时,再加 50 mL 继续过柱,以 12~20 mL/min 流速收集流出液,弃去初流出液约 60 mL,再收集后面的流出液约 30 mL。此液为硝酸盐氮标准流出液,以同样方式将 EDTA 乙液过柱收集空白流出液。

精确吸取上述 20.00 mL 硝酸盐氮标准流出液及 20.00 mL 空白流出液,分别移入 25 mL 比色管中按 6.1.3 硝酸盐氮标准曲线绘制的操作步骤以空白流出液作参比,测定标准流出液的吸光度 A_1 ;另外直接吸取 20.00 mL 0.2 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的亚硝酸盐氮标准溶液及 20 mL EDTA 乙液,分别移入 25 mL 比色管中,同样按 6.2 亚硝酸盐氮标准曲线绘制操作步骤显色。

以 EDTA 乙液作参比,测定亚硝酸盐氮标准溶液的吸光度 A_2 , A_1 与 A_2 之比为还原率。

要求还原率为 98%~100%。

3.11.5 铜-镉粒的再生:每次用铜-镉柱测定样品之前,向柱内加入 50 mL 清洗液进行淋洗,再加 EDTA 乙液过柱,即可再生使用。

4 仪器和设备

4.1 大流量采样器:流量范围为 1.1~1.7 m^3/min ,滤纸规格为 200 mm \times 250 mm,采集粒径范围为 0.1~100 μm 的总悬浮颗粒物连续稳定采样 12 h。

4.2 可吸入颗粒采样器:采集空气中粒径为 10 μm 以下的颗粒物,采样器入口要求 $D_{50}=10\pm 1 \mu\text{m}$, $S_g=1.5\pm 0.1$ 。流量稳定,可连续采样 24 h。

4.3 具塞比色管:25 mL。

4.4 容量瓶:100 mL。

4.5 铜-镉还原柱:见上图。

4.6 分光光度计:用 10 mm 比色皿,在波长 542 nm 处测定吸光度。

5 采样

5.1 总悬浮颗粒物采样:将 200 mm \times 250 mm 玻璃纤维滤纸,平置于大流量采样器的采样夹中,夹紧,以 1.1~1.7 m^3/min 流量采气 800 m^3 。

5.2 可吸入颗粒物采样:将直径适合采样器用的玻璃纤维滤纸,平置装于可吸入颗粒物采样器的采样夹圈中,拧紧。以采样器规定的流量采气 18 m³,采样时记录温度和大气压力。

采样后,小心取下样品滤纸,尘面向里对折,放入清洁纸袋中,再放入样品盒内,保存备用。

6 分析步骤

6.1 硝酸盐氮的标准曲线绘制

6.1.1 量取 100 mL 1.00 mL 含 1.0 μg 硝酸盐氮标准溶液,按铜-镉柱还原率测定的操作步骤分两次过铜-镉柱还原,并收集第二次过柱的流出液 30 mL。

6.1.2 用 7 支 25 mL 比色管,按下表制备标准色列管。

硝酸盐氮标准系列

管 号	0	1	2	3	4	5	6
标准流出液体积, mL	0	0.5	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0
EDTA 乙液体积, mL	20.0	19.5	19.0	18.0	17.0	16.0	15.0
硝酸盐氮含量, μg	0	0.5	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0

6.1.3 各管中加入 1.0 mL 对氨基苯磺酰胺溶液,混匀,放置 10 min,加入 1.0 mL 0.12% 盐酸萘乙二胺溶液,再加水稀释到刻度,立即混匀,放置 20 min。用 10 mm 比色皿,以水作参比,在波长 542 nm 处,测定吸光度。

以硝酸盐氮含量(μg)为横坐标,吸光度为纵坐标,绘制标准曲线,并计算回归线的斜率。以斜率的倒数作为样品中的硝酸盐氮测定计算因子 BS_1 (μg/吸光度)。

6.2 亚硝酸盐氮的标准曲线绘制

取 1.0 mL 含 1.0 μg 亚硝酸盐氮标准溶液,不经铜-镉还原柱,按硝酸盐氮标准曲线绘制的 6.1.2 和 6.1.3 步骤,绘制亚硝酸盐氮标准曲线,并得计算因子 BS_2 (μg/吸光度)。

6.3 样品测定

6.3.1 样品浸出处理:采样后,总悬浮颗粒物样品取 1/10 或 1/20 滤纸及面积相同的未采样的空白滤纸,可吸入颗粒物样品则取二分之一量及面积相同的未采样空白滤纸,分别置于 250 mL 锥形瓶中,加水 50 mL,在沸水浴上加热 30 min,浸出硝酸盐,取下冷却至室温。加 1.0 mL 0.25 mol/L 硫酸铜溶液和 1.5 mL 0.5 mol/L 氢氧化钠溶液,混匀。将样品和空白滤纸的浸出液分别倾毕转移至两个 500 mL 容量瓶中,并用少量水多次洗涤滤纸浆和锥形瓶内壁,合并于容量瓶中,加 EDTA 甲液 18.0 mL,再用水稀释至刻度。混匀,即为待测液。

6.3.2 硝酸盐和亚硝酸盐总氮量的测定:

各准确量取 100 mL 样品和空白待测液,按硝酸盐氮标准曲线绘制的操作步骤 6.1.1,过铜-镉柱还原收集样品及空白流出液各 30 mL。分别精确吸取 20.0 mL 流出液,于两支 25 mL 比色管中,然后按硝酸盐氮标准曲线绘制的操作步骤 6.1.3 测定样品流出液及空白流出液的吸光度 A_1 与 A_{01} 。

6.3.3 亚硝酸盐氮的测定:分别精确吸取 20.0 mL 样品和空白浸出液于 25 mL 比色管中,不经镉柱还原,按绘制亚硝酸盐氮标准曲线操作步骤,直接测定样品和空白待测液的吸光度 A_2 和 A_{02} 。

7 结果计算

7.1 将采样体积按式(1)换算成标准状况下的采样体积。

$$V_0 = V \frac{T_c}{273 + t} \cdot \frac{p}{p_0} \dots\dots\dots (1)$$

式中： V_0 ——换算成标准状况下的采样体积， m^3 ；
 V ——采样体积，由采样流量乘以采样时间可得， m^3 ；
 T_0 ——标准状况的绝对温度，273K；
 t ——采样时的空气温度， $^{\circ}C$ ；
 p_0 ——标准状况的大气压力，101.3kPa；
 p ——采样时的大气压力，kPa。

7.2 空气中硝酸盐和亚硝酸盐总氮浓度按式(2)计算：

$$c_{NO_x} = \frac{(A_1 - A_{01}) \times BS_1 \times S_1}{V_0 \times S_2 \times 1\,000} \times 25 \dots\dots\dots(2)$$

式中： c_{NO_x} ——空气中硝酸盐和亚硝酸盐总氮浓度， mg/m^3 ；
 A_1 ——过柱还原后样品浸出液的吸光度；
 A_{01} ——过柱还原后空白浸出液的吸光度；
 BS_1 ——用硝酸盐氮标准溶液制备标准曲线得到的计算因子， μg /吸光度；
 S_1 ——样品滤纸的总面积， cm^2 ；
 S_2 ——分析时所取样品滤纸的面积， cm^2 ；
 25——样品溶液稀释倍数，500/20；
 V_0 ——换算成标准状况下的采样体积， m^3 。

7.3 空气中亚硝酸盐氮浓度按式(3)计算：

$$c_{NO_2} = \frac{(A_2 - A_{02}) \times BS_2 \times S_1}{V_0 \times S_2 \times 1\,000} \times 25 \dots\dots\dots(3)$$

式中： c_{NO_2} ——空气中亚硝酸盐氮浓度， mg/m^3 ；
 A_2 ——样品浸出液未过柱还原测定的吸光度；
 A_{02} ——空白浸出液未过柱还原测定的吸光度；
 BS_2 ——用亚硝酸盐氮标准溶液制备标准曲线得到的计算因子， μg /吸光度；
 其他符号同式(2)。

7.4 空气中硝酸盐浓度按式(4)计算：

$$c_{NO_3} = (c_{NO_x} - c_{NO_2}) \times 4.427 \dots\dots\dots(4)$$

式中： c_{NO_3} ——空气中硝酸盐(NO_3^-)浓度， mg/m^3 ；
 4.427——硝酸盐氮换算成硝酸盐的系数；
 其他符号同上。

8 精密度和准确度

8.1 精密度：将 0.5 μg 和 5.0 μg 的硝酸盐各加到未采样的滤纸上，用本法重复测定的变异系数分别为 2% 和 1%。

8.2 准确度：当硝酸盐含量在 1~5 $\mu g/25 mL$ 时，标准加样品滤纸的平均回收率为 99%。