

中华人民共和国国家标准

空气质量 氮氧化物的测定

Air quality—Determination of
nitrogen oxides

GB/T 13906—92

本标准规定了测定火炸药生产过程中,排出的硝烟尾气中所含的一氧化氮和二氧化氮以及其他氮的氧化物的方法。

本标准分为两篇,第一篇中和滴定法,第二篇二磺酸酚分光光度法。

第一篇 中和滴定法

1 主题内容与适用范围

1.1 主题内容

本标准规定了火炸药工业硝烟尾气中氮氧化物测定的中和滴定法。

1.2 适用范围

1.2.1 本标准适用于火炸药工业硝烟尾气中氮氧化物的测定。

1.2.2 本标准测定范围为 1 000~20 000mg/m³。

1.2.3 本标准规定的方法受其他酸碱性气体(如:二氧化硫、氨等)的干扰。

2 原理

氮氧化物被过氧化氢溶液吸收后,生成硝酸,用氢氧化钠标准溶液滴定,根据其消耗量求得氮氧化物浓度。

3 试剂和材料

在测定过程中,除另有说明外均使用符合国家标准和分析纯试剂和蒸馏水或同等纯度的水。

3.1 过氧化氢:30%。

3.2 过氧化氢:3%。取过氧化氢(3.1)100mL,用水稀释至 1 000mL。

3.3 氢氧化钠标准溶液: $c(\text{NaOH})=0.0100\text{mol/L}$ 。

3.4 甲基红-次甲基蓝混合指示液:称取 0.10g 甲基红和 0.10g 次甲基蓝,溶解在 100mL 95%乙醇溶液中,装入棕色瓶中,于暗处保存,此溶液有效期为一周。

3.5 氟橡胶管或厚壁胶管: $\phi 5\sim 8\text{mm}$ 。

3.6 采样瓶布套。

4 仪器和设备

实验室常用仪器及下列专用仪器:

4.1 真空采样瓶:容积为 2 000mL 左右,形状如图 1。

国家环境保护局 1992-12-02 批准

1993-09-01 实施

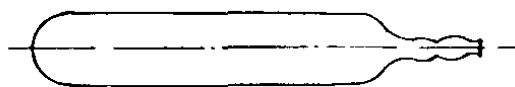


图1 真空采样瓶

4.2 加热采样管：形状如图2。

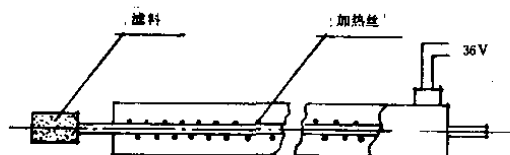


图2 加热采样管

4.3 移液管：100mL。

4.4 滴定管：25mL。

4.5 锥形瓶：250mL。

5 采样

将长度为100mm左右的乳胶管(3.5)连接于采样瓶细口处，用真空泵抽取瓶内空气，稍减压后，用移液管准确加入200mL过氧化氢吸收液(3.2)，套上采样瓶布套，减压抽真空，记录瓶内压力(P_1)，夹好瓶夹，确保密封不漏，拿至采样现场。采样时，将采样管伸入烟道，使采用咀直对气流方向，先放空5~10s，使样品气体充满采样管，迅速将采样管与真空采样瓶连接，将气体缓慢采入瓶内，至不冒气泡为止(大约5~10s)，立即夹好瓶夹，注意确保严紧不漏，取下采样瓶。

注：采样注意事项见附录A。

6 分析步骤

采样后，将真空采样瓶于往返振荡器上(或用人工)振荡10~15min，放置10~15min，测量瓶内余压(P_2)，并记录室温(t)。然后将试样溶液倒入已经干燥的250mL锥形瓶中。用移液管吸取50~100mL样品溶液于另一250mL锥形瓶中，加4~5滴混合指示液(3.4)，用氢氧化钠标准溶液(3.3)滴定至亮绿色为终点。记录消耗量(V)。同时吸取相同体积的过氧化氢吸收液(3.2)做空白试验，记录消耗量(V_0)。

7 分析结果的表示

氮氧化物含量按式(1)计算：

$$c_{\text{NOX}} = \frac{(V - V_0) \cdot c \times 46.0 \times V_s \times 1000}{V_s \times 50} \quad \text{.....(1)}$$

式中： c_{NOX} ——氮氧化物浓度(以 NO_2 计)， mg/m^3 ；

V ——滴定所取样品溶液时消耗氢氧化钠标准溶液体积，mL；

V_0 ——滴定空白溶液时消耗氢氧化钠标准溶液体积，mL；

c ——氢氧化钠标准溶液浓度， mol/L ；

46.0——与1.00mL氢氧化钠标准溶液($c(\text{NaOH})=1.000\text{mol}/\text{L}$)相当的以毫克表示的 NO_2 的质量；

V_t ——样品溶液总体积, mL;

V_n ——换算为标准状况下(0℃, 101 325 Pa)的采样体积, L。

V_n 按式(2)计算:

$$V_n = V_t \times \frac{273}{273 + t} \times \frac{P_2 - P_1}{101\,325} \quad \dots\dots\dots(2)$$

式中: V_t ——室温下采样体积(采样瓶体积与吸收液体积之差), L;

t ——室温, ℃;

P_2 ——采样后在 t ℃下真空瓶内压力, Pa;

P_1 ——采样前真空瓶内压力, Pa。

8 准确度和精密度

用标准气测定相对误差小于±5%。

用标准气和样品气测定相对标准偏差小于5%。

用此法和二磺酸酚分光光度法同时测定标准气体和样品气体, 相对误差小于±5%。

第二篇 二磺酸酚分光光度法

9 主题内容与适用范围

9.1 主题内容

本标准规定了测定火炸药工业硝烟尾气中氮氧化物的二磺酸酚分光光度法。

9.2 适用范围

9.2.1 本标准适用于火炸药工业硝烟尾气中氮氧化物的测定。

9.2.2 本标准测定范围为 100~7 000 mg/m³。

10 原理

烟气中氮氧化物被吸收液(硫酸+过氧化氢)吸收后, 生成硝酸根离子, 在无水条件下与二磺酸酚反应, 在氢氧化铵存在的条件下偶合形成黄色化合物, 根据颜色深浅, 在 420nm 波长处, 进行分光光度测定。

11 试剂

在测定过程中, 除另有说明外均使用符合国家标准和分析纯试剂和蒸馏水或同等纯度的水。

11.1 硫酸: $\rho=1.84$ g/mL。

11.2 发烟硫酸: 含游离 SO₃ 15%~30%。

11.3 氨水。

11.4 过氧化氢: 30%。

11.5 吸收液: 在 1 000 mL 容量瓶中, 加 800 mL 水, 3 mL 硫酸(11.1)摇匀, 再加 10 mL 过氧化氢(11.4), 用水稀释至刻线, 摇匀, 保存于冰箱中, 有效期为一个月。

11.6 二磺酸酚溶液: 将 25 g 苯酚加到 150 mL 硫酸(11.1)中, 冷却后, 加 75 mL 发烟硫酸(11.2), 在水浴上加热回流 2 h, 冷却后贮于棕色瓶中。

11.7 氢氧化钠溶液: 4 g/100 mL。称取 4 g 氢氧化钠, 溶于少量水中, 加水至 100 mL。

11.8 硝酸钾标准贮备液: 称取在 105~110℃干燥 2 h 的无水硝酸钾 0.4380 g, 用水溶解后, 移入 1 000 mL 容量瓶中, 用水稀释至刻线, 摇匀, 此溶液 1 mL 含 200 μg 二氧化氮。

11.9 硝酸钾标准使用液:吸取硝酸钾标准贮备液 10mL 于 100mL 棕色容量瓶中,用水稀释至刻线,摇匀。此溶液 1mL 含 20 μ g 二氧化氮。

12 仪器

实验室常用仪器及下列专用仪器:

- 12.1 真空采样瓶:容积为 200~250mL。
- 12.2 加热采样管。
- 12.3 氟橡胶或厚壁胶管; ϕ 5~8mm。
- 12.4 瓷蒸发皿;100mL。
- 12.5 棕色容量瓶;100mL。
- 12.6 具塞比色管;50mL。
- 12.7 分光光度法。
- 12.8 往返振荡器。

13 采样

按第一篇第 5 章采样步骤进行。吸收液加入量应根据尾气中氮氧化物浓度按下表确定。

尾气中 NO _x 浓度,mg/m ³	吸收液加入量,mL
2 000	10
2 000~4 000	20
4 000~8 000	30
8 000~10 000	40

14 分析步骤

14.1 校准曲线的绘制

分别量取 0.5.00,10.00,15.00,20.00,25.00,30.00mL 硝酸钾标准溶液于七只瓷蒸发皿中,各加入 10.00mL 吸收液(11.5),数滴氢氧化钠溶液(11.7),至石蕊试纸刚好呈蓝色。然后在水浴上蒸干。冷却后,滴加 2mL 二磺酸酐溶液(11.6),并用玻璃棒搅拌、研磨,使其充分浸润接触皿内残渣。放置片刻,加入 1mL 水和 4 滴浓硫酸,充分搅拌均匀。冷却后,加 10mL 水,搅拌均匀后,缓慢滴加 5mL 浓氨水,使溶液呈现明显稳定的黄色,立即用定量滤纸滤于 100mL 棕色容量瓶中,用水洗涤蒸发皿和滤纸 2~3 次(至洗涤液无色为止)。洗涤液并入 100mL 容量瓶中,用水稀至刻线,摇匀。在波长 420nm 处,用 10mm 比色皿,以试剂空白液为参比测定吸光度。以测定的吸光度为纵坐标,以二氧化氮含量为横坐标绘制校准曲线。

14.2 样品分析

采样后,用注射器往采样瓶中注入 30mL 氧气,然后将真空采样瓶于往返振荡器上(或人工)振荡 10~15min,再放置 10~15min,测量瓶内余压(P_2),并记录室温(t),然后将试样溶液转入 50mL 烧杯内。分别取 10.00mL 试样溶液和空白吸收液于瓷蒸发皿中,按照(14.1)的操作步骤,以试剂空白溶液为参比测定吸光度。

注:分析中注意事项见附录 A。

15 分析结果的表示

氮氧化物的含量按式(3)计算:

$$c_{\text{NOx}} = \frac{a \cdot V_2}{V_1 \cdot V_3} \dots\dots\dots (3)$$

式中: c_{NOX} ——氮氧化物浓度(以 NO_2 计), mg/m^3 ;
 a ——所取样品溶液中二氧化氮的量, μg ;
 V_s ——样品溶液总体积, mL ;
 V_1 ——分析时所取样品溶液体积, mL ;
 V_0 ——换算成标准状况下(0°C , $101\,325\text{Pa}$)的采样体积, L 。
 V_0 的计算方法与第一篇第7章相同。

16 准确度和精密度

用标准气测定的相对误差小于 $\pm 5\%$ 。

用标准气和样品气体测定相对标准偏差小于 5% 。

附 录 A
采样和分析中注意事项
(补充件)

- A1 当管道内是负压时采样管应与三通活塞连接,首先用真空泵以旁路先将气体充满采样管后再与采样瓶连接,采样时间约为 5~10s。
- A2 采样嘴与采样瓶之间连接管要尽量缩短,以减少采样误差。
- A3 采样后样品必须放置室温,这样在计算采样体积时可以不计饱和蒸汽压的影响。
- A4 当气体样品中含有硝酸雾时,采样瓶前应连接 1~2 支内装中性玻璃棉的三连球管,以滤除硝酸雾。
- A5 用氢氧化钠中和样品时,应控制氢氧化钠溶液加入量。氢氧化钠不足时,蒸干过程中会有部分硝酸挥发损失,使测量结果偏低。过剩时生成过多的盐,在显色后生成大量的不溶解成分,易产生误差。
- A6 加氨水时应缓慢滴入,不然会崩溅。
- A7 加氨水后应立即将试液过滤于棕色容量瓶内并放置暗处。
- A8 分析中使用的滤纸必须采用同一型号,过滤时将滤纸洗至无色。

附加说明:

本标准由国家环境保护局科技标准司提出。

本标准由辽阳庆阳化工厂负责起草。

本标准主要起草人赵尽仪、杨文学、慈丹。

本标准由国家环境保护局负责解释。