

中华人民共和国国家标准

环境空气 二氧化氮的测定
Saltzman 法

GB/T 15435—1995

Ambient air—Determination of nitrogen
dioxide—Saltzman method

1 主题内容与适用范围

1.1 主题内容

本标准规定了测定环境空气中二氧化氮的分光光度法。

1.2 适用范围

当采样体积为 4~24 L 时,本标准适用于测定空气中二氧化氮的浓度范围为 0.015~2.0 mg/m³。

2 引用标准

GB 5275 气体分析 校准用混合气体的制备 渗透法

3 术语

Saltzman 实验系数(*f*):用渗透法制备的二氧化氮校准用混合气体,在采气过程中被吸收液吸收生成的偶氮染料相当于亚硝酸根的量与通过采样系统的二氧化氮总量的比值。该系数为多次重复实验测定的平均值,测定方法见附录 B。

4 原理

空气中的二氧化氮与吸收液中的对氨基苯磺酸进行重氮化反应,再与 *N*-(1-萘基)乙二胺盐酸盐作用,生成粉红色的偶氮染料,于波长 540~545 nm 之间处,测定吸光度。

5 试剂

除另有说明,分析时均使用符合国家标准和分析纯试剂和无亚硝酸根的蒸馏水或同等纯度的水,必要时可在全玻璃蒸馏器中加少量高锰酸钾和氢氧化钡重新蒸馏。

水纯度的检验方法:按 8.1.1 条测量,吸收液的吸光度不超过 0.005。

5.1 *N*-(1-萘基)乙二胺盐酸盐储备液:称取 0.50 g *N*-(1-萘基)乙二胺盐酸盐[C₁₀H₇NH(CH₂)₂NH₂·2HCl]于 500 mL 容量瓶中,用水溶解稀释至刻度。此溶液贮于密封的棕色试剂瓶中,在冰箱中冷藏,可稳定三个月。

5.2 显色液:称取 5.0 g 对氨基苯磺酸[NH₂C₆H₄SO₃H],溶于约 200 mL 热水中,将溶液冷却至室温,全部移入 1 000 mL 容量瓶中,加入 50 mL 冰乙酸和 50.0 mL *N*-(1-萘基)乙二胺盐酸盐储备液(5.1),用水稀释至刻度。此溶液于密闭的棕色瓶中,在 25℃ 以下暗处存放,可稳定三个月。

5.3 吸收液:使用时将显色液(5.2)和水按 4+1(V/V)比例混合,即为吸收液。此溶液于密闭棕色瓶中,25℃ 以下暗处存放,可稳定三个月。若呈现淡红色,应弃之重配。

国家环境保护局 1995-03-25 批准

1995-08-01 实施

5.4 亚硝酸盐标准储备溶液: $250 \text{ mgNO}_2^-/\text{L}$ 。准确称取 0.3750 g 亚硝酸钠(NaNO_2 , 优级纯, 预先在干燥器内放置 24 h), 移入 1000 mL 容量瓶中, 用水稀释至标线。此溶液贮于密闭瓶中于暗处存放, 可稳定三个月。

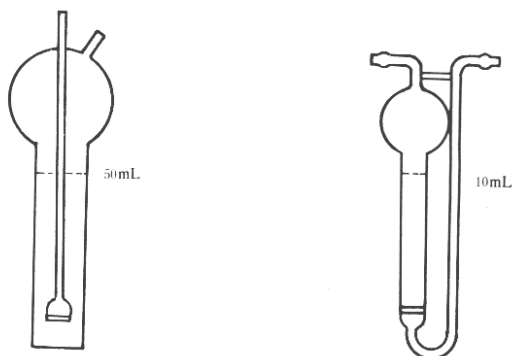
5.5 亚硝酸盐标准工作溶液: $2.50 \text{ mg NO}_2^-/\text{L}$ 。用亚硝酸盐标准储备液(5.4)稀释。临用前现配。

5.6 校准用混合气: 使用时, 按 GB 5275 规定的渗透法制备零气及能覆盖欲测范围的至少四种浓度的二氧化氮校准用混合气体。

6 仪器

6.1 采样探头: 硼硅玻璃、不锈钢、聚四氟乙烯或硅胶管, 内径约为 6 mm , 尽可能短一些, 任何情况下不得长于 2 m , 配有朝下的空气入口。

6.2 吸收瓶: 内装 10 mL 、 25 mL 或 50 mL 吸收液的多孔玻板吸收瓶, 液柱不低于 80 mm 。按附录 A 检查吸收瓶的玻板阻力, 气泡分散的均匀性及采样效率。下图示出了较为适用的二种多孔玻板吸收瓶。



多孔玻板吸收瓶示意图

6.3 空气采样器:

6.3.1 便携式空气采样器: 流量范围 $0\sim 1 \text{ L/min}$ 。采气流量为 0.4 L/min 时, 误差小于 $\pm 5\%$ 。

6.3.2 恒温自动连续采样器: 采气流量为 0.2 L/min 时, 误差小于 $\pm 5\%$ 。能将吸收液温度保持在 $20\pm 4^\circ\text{C}$ 。

6.4 分光光度计。

6.5 硅胶管: 内径约 6 mm 。

7 样品

7.1 短时间采样(1 h 以内): 取一支多孔玻板吸收瓶, 装入 10.0 mL 吸收液(5.3), 标记吸收液液面位置以 0.4 L/min 流量采气 $6\sim 24 \text{ L}$ 。

7.2 长时间采样(24 h 以内): 用大型多孔玻板吸收瓶, 内装 25.0 mL 或 50.0 mL 吸收液, 液柱不低于 80 mm , 标记吸收液液面位置, 使吸收液温度保持在 $20\pm 4^\circ\text{C}$, 从 $9:00$ 到次日 $9:00$, 以 0.2 L/min 流量采气 288 L 。

采样、样品运输及存放过程中应避免阳光照射。

气温超过 25°C 时, 长时间运输及存放样品应采取降温措施。

7.3 干扰及排除

空气中臭氧浓度超过 0.25 mg/m³ 时,使吸收液略显红色,对二氧化氮的测定产生负干扰。采样时在吸收瓶入口端串接一段 15~20 cm 长的硅胶管,即可将臭氧浓度降低到不干扰二氧化氮测定的水平。

8 分析步骤

8.1 校准曲线的绘制

8.1.1 用亚硝酸盐标准溶液绘制标准曲线

取 6 支 10 mL 具塞比色管,按表 1 制备标准色列:

表 1 亚硝酸盐标准色列

管 号	0	1	2	3	4	5
标准工作溶液(5.5),mL	0	0.40	0.80	1.20	1.60	2.00
水,mL	2.00	1.60	1.20	0.80	0.40	0
显色液(5.2),mL	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00
NO ₂ 浓度,μg/mL	0	0.10	0.20	0.30	0.40	0.50

各管混匀,于暗处放置 20 min(室温低于 20℃时,应当适当延长显色时间。如室温为 15℃时,显色 40 min),用 10 mm 比色皿,以水为参比,在波长 540~545 nm 之间处,测量吸光度。扣除空白试验(零浓度)的吸光度以后,对应 NO₂⁻ 的浓度(μg/mL),用最小二乘法计算标准曲线的回归方程。

8.1.2 用二氧化氮标准气体绘制工作曲线

按 GB 5275 规定的方法,制备零气和能覆盖欲测浓度范围的至少四种浓度的二氧化氮标准混合气体,按采样操作条件(见第 7 章)采气,采样体积应与预计在现场采集空气样品的体积相近。按 8.1.1 条操作测量吸光度。以通过采样系统的标准混合气体中二氧化氮的含量(μg)与采样瓶中吸收液的体积(mL)之比为横坐标;以各浓度点样品溶液的吸光度(A)与零浓度点样品溶液的吸光度(A₀)之差为纵坐标,绘制工作曲线。

8.2 样品测定

采样后放置 20 min(气温低时,适当延长显色时间。如 15℃时,显色 40 min),用水将采样瓶中吸收液的体积补至标线,混匀,按 8.1.1 条测量样品的吸光度和空白试验样品的吸光度。

若样品的吸光度超过校准曲线的上限,应用空白试验溶液稀释,再测量其吸光度。

采样后应尽快测量样品的吸光度,若不能及时分析,应将样品于低温暗处存放。样品于 30℃暗处存放,可稳定 8 h;20℃暗处存放,可稳定 24 h;于 0~4℃冷藏,至少可稳定三天。

8.3 空白试验

与采样用吸收液同一批配制的吸收液。

9 结果的表示

9.1 用亚硝酸盐标准溶液绘制标准曲线时,空气中二氧化氮的浓度 C_{NO₂} (mg/m³)用式(1)计算:

$$C_{\text{NO}_2} = \frac{(A - A_0 - a) \times V \times D}{b \times f \times V_0} \quad \dots\dots\dots(1)$$

式中: A——样品溶液的吸光度;

A₀——空白试验溶液的吸光度;

b——按 8.1.1 条测得的标准曲线的斜率,吸光度·mL/μg;

a——按 8.1.1 条测得的标准曲线的截距;

V——采样用吸收液体积,mL;

V_0 ——换算为标准状态(273 K、101.3 kPa)下的采样体积,L;

D ——样品的稀释倍数;

f ——Saltzman 实验系数,0.88(当空气中二氧化氮浓度高于 0.720 mg/m³ 时, f 值为 0.77)。

9.2 用二氧化氮标准气体绘制工作曲线时,空气中二氧化氮的浓度 C_{NO_2} (mg/m³) 用式(2)计算:

$$C_{NO_2} = \frac{C \times V \times D}{V_0} \dots\dots\dots(2)$$

式中: C ——由 8.1.2 条测得的工作曲线上查得的 NO₂ 浓度,μg/mL;

V ——采样用吸收液体积,mL;

V_0 ——换算到标准状态(273 K、101.3 kPa)下的采样体积,L;

D ——样品的稀释倍数。

10 密度和准确度

10.1 测定亚硝酸盐标准溶液的精密度和准确度

表 2 精密度和准确度数据

NO ₂ 浓度 μg/mL C	分析结果 g/mL m	精密度,μg/mL				准确度 $(m-C)/C$ %
		重 复 性		再 现 性		
		S_r	r	S_R	R	
0.715±0.03	0.700	0.002 0	0.006	0.009 5	0.027	-2.1
0.358±0.01	0.315	0.001 5	0.004	0.005 6	0.016	-2.0
0.072±0.00	0.070	0.002 0	0.002	0.001 4	0.004	-2.8

本精密度和准确数据于 1993 年,由 6 个实验室对 3 个浓度水平的试样所做的试验中确定,重复测定次数为 6,概率水平为 95%。

10.2 测定 NO₂ 标准气体的精密度和准确度

5 个实验室测定浓度范围在 0.056~0.480 mg/m³ 的 NO₂ 标准气体,重复性变异系数小于 10%,相对误差小于±8%。

附录 A
吸收瓶的检查
(补充件)

A1 玻板阻力及微孔均匀性检查

新的多孔玻板吸收瓶在使用前,应用(1+1)HCl浸泡24h以上,用清水洗净,每支吸收瓶在使用前或使用一段时间以后应测定其玻板阻力,检查通过玻板后气泡分散的均匀性。阻力不符合要求和气泡分散不均匀的吸收瓶不宜使用。

内装10 mL吸收液的多孔玻板吸收瓶,以0.4 L/min流量采样时,玻板阻力为4~5 kPa,通过玻板后的气泡应分散均匀。

内装50 mL吸收液的大型多孔玻板吸收瓶,以0.2 L/min流量采样时,玻板阻力为5~6 kPa。通过玻板后的气泡应分散均匀。

A2 采样效率的测定

吸收瓶在使用前和使用一段时间以后,应测定其采样效率。将两支吸收瓶串联,按第7.1条操作,采集环境空气,当第一支吸收瓶中 NO_2 浓度约为0.4 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 时,停止采样。按8.1.1条测量前后两支吸收瓶中样品的吸光度,按式(A1)计算第一支吸收瓶的采样效率(E):

$$E = \frac{C_1}{C_1 + C_2} \quad \dots\dots\dots (A1)$$

式中: C_1 、 C_2 ——分别为串联的第一支和第二支吸收瓶中 NO_2 的浓度, $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。

注: 采样效率 E 低于0.97的吸收瓶不宜使用。

附录 B
Saltzman 实验系数的测定
(补充件)

按GB 5275规定的方法,制备零气和欲测浓度范围的二氧化氮标准混合气体。按第7.1条采集气样,当吸收液中 NO_2 浓度达到0.4 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 左右时,停止采样。按8.1.1条操作,测量样品的吸光度。按式B1计算Saltzman实验系数(f):

$$f = \frac{(A - A_0 - a) \times V}{b \times V_0 \times C_{\text{NO}_2}} \quad \dots\dots\dots (B1)$$

式中: A ——样品溶液的吸光度;

A_0 ——空白试验(零浓度)样品的吸光度;

b 、 a ——按8.1.1条测得的标准曲线的斜率(吸光度·mL/ μg)和截距;

V ——采样用吸收液体积,mL;

V_0 ——换算为标准状态(101.3 kPa、273 K)的采样体积,L;

C_{NO_2} ——通过采样系统的 NO_2 标准混合气体的浓度, mg/m^3 (101.3 kPa、273 K)。

f 值的大小受空气中 NO_2 的浓度, 采样流量, 吸收瓶类型, 采样效率等因素的影响, 故测定 f 值时, 应尽量使测定条件与实际采样时保持一致。

附加说明:

本标准由国家环境保护局科技标准司提出。

本标准由沈阳市环境监测中心站负责起草。

本标准主要起草人王玉平、陈涛、杜萍萍、王娟、刘丛容。