

UDC 628.512 : 543.062
Z 15



中华人民共和国国家标准

GB/T 15436—1995

GB/T 15436—1995

环境空气 氮氧化物的测定 Saltzman 法

Ambient air—Determination of nitrogen
oxides—Saltzman method

中华人民共和国
国家标准
环境空气 氮氧化物的测定
Saltzman 法
GB/T 15436—1995

*
中国标准出版社出版
北京复兴门外三里河北街16号
邮政编码:100045
电话:8522112
中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷
新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售
版权专有 不得翻印

*
开本 880×1230 1/16 印张 3/4 字数 15 千字
1995年11月第一版 2004年4月第四次印刷
印数 4 101—4 200

*
书号: 155066·1-12085 定价 10.00 元

*
标目 277—29



GB/T 15436—1995

1995-03-25 发布

1995-08-01 实施

国家环境保护局
国家技术监督局 发布

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、王娟、李晶、曹昆。

中华人民共和国国家标准

环境空气 氮氧化物的测定 Saltzman 法

GB/T 15436—1995

Ambient air—Determination of nitrogen
oxides—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氮氧化物的分光光度法。

本标准分为两篇:

第一篇: 酸性高锰酸钾溶液氧化法

第二篇: 三氧化铬-石英砂氧化法

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氮氧化物的浓度范围为 0.015~2.0 mg/m^3 。

第一篇 酸性高锰酸钾溶液氧化法

2 术语

2.1 氮氧化物(以 NO_2 计): 指空气中以一氧化氮和二氧化氮形式存在的氮的氧化物。

2.2 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。

2.3 氧化系数(K): 空气中的一氧化氮通过氧化管后, 被氧化为二氧化氮且被吸收液吸收生成偶氮染料的量与通过采样系统的一氧化氮的总量之比。

3 原理

空气中的二氧化氮, 被串联的第一支吸收瓶中的吸收液吸收生成偶氮染料。空气中的一氧化氮不与吸收液反应, 通过氧化管被氧化为二氧化氮后, 被串联的第二支吸收瓶中的吸收液吸收生成粉红色偶氮染料, 分别于波长 540~545 nm 之间处测量吸光度。

4 试剂

除另有说明, 分析时均使用符合国家标准的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蒸。

水纯度的检验方法: 吸收液的吸光度不超过 0.005(540~545 nm, 10 mm 比色杯, 水为参比)。

国家环境保护局 1995-03-25 批准

1995-08-01 实施

4.1 *N*-(1-萘基)乙二胺盐酸盐储备液： $\rho=1.00\text{ g/L}$ 。称取 0.50 g *N*-(1-萘基)乙二胺盐酸盐 $[\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2 \cdot 2\text{HCl}]$ 于 500 mL 容量瓶中，用水溶解稀释至刻度。此溶液贮于密闭的棕色瓶中，在冰箱中冷藏可稳定三个月。

4.2 显色液：称取 5.0 g 对氨基苯磺酸 $[\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}]$ 溶解于约 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 50.0 mL *N*-(1-萘基)乙二胺盐酸盐储备溶液(4.1)和 50 mL 冰乙酸，用水稀释至刻度。此溶液贮于密闭的棕色瓶中，在 25℃ 以下暗处存放可稳定三个月。若溶液呈现淡红色，应弃之重配。

4.3 吸收液：使用时将显色液(4.2)和水按 4+1(V/V) 比例混合，即为吸收液。

4.4 亚硝酸盐标准储备溶液：250 mg NO_2^-/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)溶于水，移入 1 000 mL 容量瓶中，用水稀释至标线。此溶液贮于密闭棕色瓶中于暗处存放，可稳定三个月。

4.5 亚硝酸盐标准工作溶液：2.50 mg NO_2^-/L 。吸取亚硝酸盐标准储备液(4.4)1.00 mL 于 100 mL 容量瓶中，用水稀释至标线。临用前现配。

4.6 硫酸溶液： $c(1/2\text{H}_2\text{SO}_4)=1\text{ mol/L}$ 。取 15 mL 浓硫酸($\rho_{20}=1.84\text{ g/mL}$)，徐徐加入 500 mL 水中。

4.7 酸性高锰酸钾溶液：称取 25 g 高锰酸钾，稍微加热使其全部溶解于 500 mL 水中，然后加入 1 mol/L 硫酸溶液(4.6)500 mL，混匀，贮于棕色试剂瓶中。

4.8 盐酸羟胺溶液： $\rho=0.2\sim 0.5\text{ g/L}$ 。

5 仪器

5.1 采样探头：硼硅玻璃、不锈钢、聚四氟乙烯或硅橡胶管，内径约为 6 mm，尽可能短些，任何情况下不长于 2 m，配有朝下的空气入口。

5.2 吸收瓶：内装 10、25 或 50 mL 吸收液的多孔玻板吸收瓶，液柱不低于 80 mm。按本标准附录 A 检查吸收瓶的玻板阻力、气泡分散的均匀性及采样效率。图 1 示出较为适用的两种多孔玻板吸收瓶。

5.3 氧化瓶：内装 5~10 mL 或 50 mL 酸性高锰酸钾溶液(4.7)的洗气瓶，液柱不低于 80 mm。使用后，用盐酸羟胺溶液(4.8)浸泡洗涤。图 2 示出了较为适用的两种氧化瓶。

5.4 空气采样器：

5.4.1 便携式空气采样器：流量范围 0~1 L/min。采气流量为 0.4 L/min 时，误差小于 ±5%。

5.4.2 恒温、自动连续采样器：采气流量为 0.2 L/min 时，误差小于 ±5%，能将吸收液恒温在 $20\pm 4^\circ\text{C}$ 。

5.5 分光光度计。

6 样品

6.1 短时间采样(1 h 以内)：取二支内装 10.0 mL 吸收液的多孔玻板吸收瓶和一支内装 5~10 mL 酸性高锰酸钾溶液(4.7)的氧化瓶(液柱不低于 80 mm)，用尽量短的硅橡胶管将氧化瓶串联在二支吸收瓶之间(见图 3a)，以 0.4 L/min 流量采气 4~24 L。

6.2 长时间采样(24 h)：取二支大型多孔玻板吸收瓶，装入 25.0 mL 或 50.0 mL 吸收液(4.3)，液柱不低于 80 mm，标记液面位置。再取一支内装 50 mL 酸性高锰酸钾溶液(4.7)的氧化瓶，按图 3b 所示接入采样系统，将吸收液恒温在 $20\pm 4^\circ\text{C}$ ，从 9:00 到次日 9:00，以 0.2 L/min 流量采气 288 L。

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 24 h 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 6.1 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 $\mu\text{g/mL}$ 时，停止采样。按 7.1 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)：

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

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， $\mu\text{g/mL}$ 。

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校准用混合气体。按第 6.1 条操作采集气样，当吸收液中 NO_2^- 浓度达到 0.4 $\mu\text{g/mL}$ 左右时，停止采样。按 7.1 条测量样品的吸光度。按式(B1)计算 Saltzman 实验系数(f)：

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

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 7.1 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)。