

中华人民共和国国家标准

居住区大气中二氧化氮检验标准方法 改进的 Saltzman 法

GB 12372—90

Standard method for examination of nitrogen dioxide in air of
residential areas—Modified Saltzman method

1 主题内容与适用范围

本标准规定了用分光光度法测定居住区大气中二氧化氮的浓度。

本标准适用于居住区大气中二氧化氮浓度的测定,也适用于室内和公共场所空气中二氧化氮浓度的测定。

1.1 灵敏度

1 mL 中含 $1 \mu\text{gNO}_2^-$ 应有 1.004 ± 0.012 吸光度。

1.2 检出下限

检出下限为 $0.015 \mu\text{gNO}_2^-/\text{mL}$ 吸收液,若采样体积 5 L,最低检出浓度 $0.03 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

1.3 测定范围

对于短时间采样(60 min 以内),测定范围为 10 mL 样品溶液中含 $0.15 \sim 7.5 \text{ mg NO}_2^-$ 。若以采样流量 $0.4 \text{ L}/\text{min}$ 采气时,可测浓度范围为 $0.03 \sim 1.7 \text{ mg}/\text{m}^3$;对于 24 h 采样,测定范围为 50 mL 样品溶液中含 $0.75 \sim 37.5 \mu\text{g NO}_2^-$ 。若采样流量 $0.2 \text{ L}/\text{min}$,采气 288 L 时,可测浓度范围为 $0.003 \sim 0.15 \text{ mg}/\text{m}^3$ 。

1.4 干扰及排出

大气中的一氧化氮、二氧化硫、硫化氢和氟化物对本法均无干扰,臭氧浓度大于 $0.25 \text{ mg}/\text{m}^3$ 时对本法有正干扰。过氧乙酰硝酸酯(PAN)可增加 15~35% 的读数。然而,在一般情况下,大气中的 PAN 浓度较低,不致产生明显的误差。

2 原理

空气中的二氧化氮,在采样吸收过程中生成的亚硝酸,与对氨基苯磺酰胺进行重氮化反应,再与 N-(1-萘基)乙二胺盐酸盐作用,生成紫红色的偶氮染料。根据其颜色的深浅,比色定量。

3 试剂和材料

所有试剂均为分析纯,但亚硝酸钠应为优级纯(一级)。所用水为无 NO_2^- 的二次蒸馏水。即一次蒸馏水中加少量氢氧化钡和高锰酸钾再重蒸馏,制的水的质量以不使吸收液呈淡红色为合格。

3.1 N-(1-萘基)乙二胺盐酸盐储备液:称取 0.45 g N-(1-萘基)乙二胺盐酸盐,溶于 500 mL 水中。

3.2 吸收液:称取 4.0 g 对氨基苯磺酰胺、10 g 酒石酸和 100 mg 乙二胺四乙酸二钠盐,溶于 400 mL 热的水中。冷却后,移入 1 L 容量瓶中。加入 100 mL N-(1-萘基)乙二胺盐酸盐储备液,混匀后,用水稀释到刻度。此溶液存放在 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 暗处可稳定 3 个月,若出现淡红色,表示已被污染,应弃之重配。

3.3 显色液:称取 4.0 g 对氨基苯磺酰胺、10 g 酒石酸与 100 mg 乙二胺四乙酸二钠盐,溶于 400 mL 热水中。冷却至室温,移入 500 mL 容量瓶中,加入 90 mg N-(1-萘基)乙二胺盐酸盐,用水稀释至刻度。显

色液保存在暗处 25℃ 以下,可稳定 3 个月。如出现淡红色,表示已被污染,应弃之重配。

3.4 亚硝酸钠标准溶液

3.4.1 亚硝酸钠标准储备液:精确称量 375.0 mg 干燥的一级亚硝酸钠和 0.2 g 氢氧化钠,溶于水中移入 1 L 容量瓶中,并用水稀释到刻度。此标准溶液的浓度为 1.00 mL 含 250 μg NO_2^- ,保存在暗处,可稳定 3 个月。

3.4.2 亚硝酸钠标准工作液:精确量取亚硝酸钠标准储备液 10.00 mL,于 1L 容量瓶中,用水稀释到刻度,此标准溶液 1.00 mL 含 2.5 μg NO_2^- 。此溶液应在临用前配制。

3.5 二氧化氮渗透管:购置经准确标定的二氧化氮渗透管,渗透率在 0.1~2 $\mu\text{g}/\text{min}$,不确定度为 2%。

4 仪器与设备

4.1 采样装置

4.1.1 吸收管:根据采样周期不同,采用两种不同体积的吸收管。应按附录 A(补充件)检查吸收管的气泡分散是否均匀。在采样条件下,吸收效率不应小于 98%。多孔玻板吸收管,在测定范围内 $\text{NO}_2 \rightarrow \text{NO}_2^-$ 的经验转换系数为 0.89。若采用新设计的采样管,必须用已知浓度的标准气体测定其 $\text{NO}_2 \rightarrow \text{NO}_2^-$ 的经验转换系数,测定方法见附录 B(补充件)。

4.1.1.1 多孔玻板吸收管:用于在 60 min 之内样品采集,可装 10 mL 吸收液。在流量 0.4 L/min 时,吸收管的滤板阻力应为 4~5 kPa,通过滤板后的气泡应分散均匀。

4.1.1.2 大型多孔玻板吸收管:用于 1~24 h 样品采集,可装吸收液 50 mL,在流量 0.2 L/min 时,吸收管的滤板阻力为 3~5 kPa,通过滤板后的气泡应分散均匀。

4.1.2 空气采样器:流量范围为 0.2~0.5 L/min,流量稳定。使用时,用皂膜计校准采样系列在采样前和采样后的流量,误差应小于 5%。

4.2 分光光度计:用 10 mm 比色皿,在波长 540~550 nm 处测吸光度。

4.3 渗透管配气装置:渗透管配制标准气体的装置参见 GB 5275《气体分析 校正用混合气体的制备 渗透法》。配气系统中流量误差应小于 2%。

5 采样

5.1 短时间采样(如 30 min):用多孔玻板吸收管,内装 10 mL 吸收液。标记吸收液的液面位置,以 0.4 L/min 流量,采气 5~25 L。

5.2 长时间采样(如 24 h):用大型多孔玻板吸收管,内装 50 mL 吸收液。标记吸收液的液面位置,以 0.2 L/min 流量,采气 288 L。

采样期间吸收管应避免阳光照射。样品溶液呈粉红色,表明已吸收了 NO_2 。采样期间,可根据吸收液颜色程度,确定是否终止采样。

6 分析步骤

6.1 标准曲线的绘制

6.1.1 用亚硝酸钠标准液制备标准曲线

6.1.1.1 取 6 个 25 mL 容量瓶,按下表制备标准系列。

NO_2^- 的标准系列

瓶号	1	2	3	4	5	6
标准工作液, mL	0	0.7	1.0	3.0	5.0	7.0
NO_2^- 含量, $\mu\text{g}/\text{mL}$	0	0.07	0.1	0.3	0.5	0.7

各瓶中,加入 12.5 mL 显色液,再加水到刻度,混匀,放置 15 min。

6.1.1.2 用 10 mm 比色皿,在波长 540~550 nm 处,以水作参比,测定各瓶溶液的吸光度,以 NO_2^- 含量($\mu\text{g}/\text{mL}$)为横坐标,吸光度为纵坐标,绘制标准曲线,并计算回归直线的斜率。以斜率的倒数作为样品测定时的计算因子 B_s [$\mu\text{g}/(\text{mL} \cdot \text{吸光度})$]。

6.1.2 用二氧化氮标准气绘制标准曲线

6.1.2.1 将已知渗透率的二氧化氮渗透管,在标定渗透率的温度下,恒温 24 h 以上,用纯氮气以较小的流量[约 250 mL/min]将渗透出来的二氧化氮带出,与纯空气进行混合和稀释,配制 NO_2 标准气体。调节空气的流量,得到不同浓度的二氧化氮标准气体,用式(1)计算 NO_2 标准气体的浓度。

$$c = \frac{P}{F_1 + F_2} \dots\dots\dots(1)$$

式中: c —— 在标准状况下二氧化氮标准气体的浓度, mg/m^3 ;

P —— 二氧化氮渗透管的渗透率, $\mu\text{g}/\text{min}$;

F_1 —— 标准状况下氮气流量, L/min ;

F_2 —— 标准状况下稀释空气的流量, L/min 。

在可测浓度范围内,至少制备四个浓度点的标准气体,并以零浓度气体作试剂空白测定。各种浓度标准气体,按常规采样的操作条件(见第 5 章),采集一定体积的标准气体,采样体积应与预计在现场采集空气样品的体积相接近(如采样流量 0.4 L/min,采气体积 5 L)。

6.1.2.2 按 6.1.1.2 条操作,测出各种浓度点的吸光度,以二氧化氮标准气体的浓度(mg/m^3)为横坐标,吸光度为纵坐标,绘制标准曲线,并计算回归直线斜率的倒数,作为样品测定时的计算因子 B_s [$\text{mg}/(\text{m}^3 \cdot \text{吸光度})$]。

6.2 样品分析

采样后,用水补充到采样前的吸收液体积,放置 15 min,按 6.1.2.2 条操作,测定样品溶液的吸光度 A ,并用未采过样的吸收液测定试剂空白的吸光度 A_0 。若样品溶液吸光度超过测定范围,应用吸收液稀释后再测定。计算时,要考虑到样品溶液的稀释倍数。

7 计算

7.1 将采样体积按式(2)计算在标准状态下的采样体积。

$$V_0 = V \times \frac{p}{p_0} \times \frac{T_0}{t + 273} \dots\dots\dots(2)$$

式中: V_0 —— 标准状况下的采样体积, L;

V —— 采样体积,由采样流量乘以采样时间而得, L;

T_0 —— 标准状态的绝对温度, 273 K;

p_0 —— 标准状态的大气压力, 101.3 kPa;

p —— 采样时的大气压力, kPa;

t —— 采样时的空气温度, C。

7.2 空气中的二氧化氮浓度计算

7.2.1 用亚硝酸钠标准液制备标准曲线时,空气中二氧化氮浓度用式(3)计算:

$$c = \frac{(A - A_0) \times B_s \times V_1 \times D}{V_0 \times K} \dots\dots\dots(3)$$

式中: c —— 空气中的二氧化氮浓度, mg/m^3 ;

K —— $\text{NO}_2 \rightarrow \text{NO}_2^-$ 的经验转换系数, 0.89;

B_s —— 由 6.1.1 条测得的计算因子, $\mu\text{g}/(\text{mL} \cdot \text{吸光度})$;

A —— 样品溶液的吸光度;

A_0 —— 试剂空白吸光度;

V_1 —— 采样用的吸收液的体积(如短时间采样为 10 mL, 24 h 采样为 50 mL);

D ——分析时样品溶液的稀释倍数。

7.2.2 用二氧化氮标准气制备标准曲线时,空气中的二氧化氮浓度用式(4)计算:

$$c = (A - A_0) \times B_g \times D \dots \dots \dots (4)$$

式中: c ——空气中二氧化氮浓度, mg/m^3 ;

A ——样品溶液吸光度;

A_0 ——试剂空白的吸光度;

B_g ——由6.1.2条得到的计算因子, $\text{mg}/(\text{m}^3 \cdot \text{吸光度})$ 。

8 精密度和准确度

8.1 精密度:在 $0.07 \sim 0.7 \mu\text{g}/\text{mL}$ 范围内,用亚硝酸钠标准溶液制备的标准曲线的斜率,五个实验室重复测定的合并变异系数为 5% ;标准气的浓度为 $0.1 \sim 0.75 \text{ mg}/\text{m}^3$,重复测定的变异系数小于 2% 。

8.2 准确度:流量误差不超过 5% ,吸收管采样效率不得低于 98% , $\text{NO}_2 \rightarrow \text{NO}_2^-$ 的经验转换系数在测定范围内 95% 置信区间为 0.89 ± 0.01 。