

F-HZ-HJ-DQ-0192

工业废气—固定污染源排气中氮氧化物的测定—盐酸萘乙二胺分光光度法

1 范围

本方法适用于固定污染源有组织排放的氮氧化物测定。

当采样体积为 1L 时,本方法的定性检出浓度为 $0.7\text{mg}/\text{m}^3$,定量测定的浓度范围为 $2.4\sim 208\text{mg}/\text{m}^3$ 。更高浓度的样品,可以用稀释的方法进行测定。

在臭氧浓度大于氮氧化物浓度 5 倍,二氧化硫浓度大于氮氧化物浓度 100 倍条件下,对氮氧化物测定有干扰。

2 原理

氮氧化物(NO_x)包括一氧化氮(NO)及二氧化氮(NO_2)等。在采样时,气体中的一氧化氮等低价氧化物首先被三氧化铬氧化成二氧化氮,二氧化氮被吸收液吸收后,生成亚硝酸和硝酸,其中亚硝酸与对氨基苯磺酸起重氮化反应,再与盐酸萘乙二胺偶合,呈玫瑰红色,根据颜色深浅,用分光光度法测定。



3 试剂

除非另有说明,分析中均使用符合国家标准的分析纯试剂和不含亚硝酸根的去离子水。

3.1 对氨基苯磺酸。

3.2 冰乙酸。

3.3 盐酸萘乙二胺

3.4 三氧化铬。

3.5 海砂(或河砂)。

3.6 盐酸: $\rho=1.19\text{g}/\text{mL}$ 。

3.7 亚硝酸钠。

3.8 吸收贮备液:称取 5.0g 对氨基苯磺酸(3.1),通过玻璃小漏斗直接加入 1000mL 容量瓶中,加入 50mL 冰乙酸(3.2)和 900mL 水,盖塞振摇使溶解,待对氨基苯磺酸完全溶解后,加入 0.050g 盐酸萘乙二胺(3.3) [N-(1-naphthyl)-ethylenediamine dihydrochloride]溶解后,用水稀释至标线。此为吸收贮备液,贮于棕色瓶内,在冰箱中可保存两个月。保存时,可用聚四氟乙烯生胶带密封瓶口,以防止空气与贮备液接触。

3.9 吸收使用液:按 4 份贮备液(3.8)和 1 份水的比例混合。该吸收使用液的吸光度应不超过 0.05。

3.10 三氧化铬-海砂(或河砂)氧化管:筛取 20~40 目海砂(或河砂)(3.5),用 12%盐酸(3.6)溶液浸泡一夜,用水洗至中性,烘干。把三氧化铬(3.4)及海砂(或河砂)按 1:20 (W/W)混合,加少量水调匀,放在红外灯下或烘箱内于 105°C 烘干,烘干过程中应搅拌几次。制备好的三氧化铬-砂子,应是松散的,若是粘在一起,说明三氧化铬比例太大,可适当增加一些

砂子，重新制备。

称取约 8g 制备好的三氧化铬-砂子装入双球玻璃管 (4.5)，两端用少量脱脂棉塞好。用乳胶管或用塑料管制的小帽将氧化管两端密封。使用时氧化管与吸收瓶之间用一小段乳胶管连接，采集的气体尽可能少与乳胶管接触，以防氮氧化物被吸附。

3.11 亚硝酸钠标准贮备液： $c(\text{NO}_2^-)=100\mu\text{g/mL}$ 。称取 0.1500g 粒状亚硝酸钠 (3.7) (NaNO_2 ：预先在干燥器内放置 24h 以上)，溶解于水，移入 1000mL 容量瓶中，用水稀释至标线，贮于棕色瓶保存在冰箱中，可稳定 3 个月。

4.12 亚硝酸钠标准使用液： $c(\text{NO}_2^-)=10.0\mu\text{g/mL}$ 。临用前，吸取 10.0mL 亚硝酸钠标准贮备液 (3.11)，置于 100mL 容量瓶中，用水稀至标线，摇匀。

4 仪器

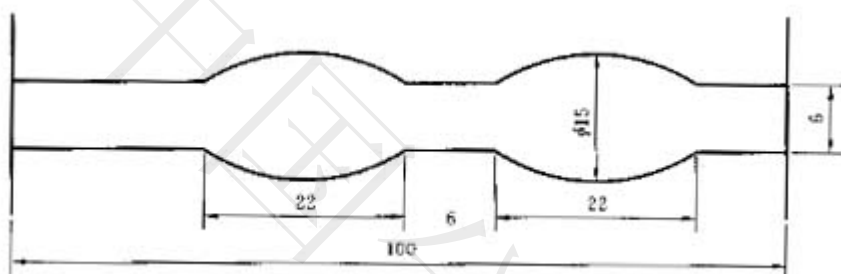
4.1 分光光度计：具 1cm 比色皿。

4.2 多孔玻板吸收瓶：125mL。

4.3 具塞比色管

4.4 冰袋。

4.5 双球玻璃管 (见下图)。



双球玻璃管 (单位, mm)

4.6 采样仪器。参考 F-HZ-HJ-DQ-0175 中 9.3 配置采样仪器

4.6.1 采样管：材质为不锈钢、硬质玻璃或聚四氟乙烯，直径为 6~8mm 的管料，并具有可加热至 140℃以上的保温夹套。

4.6.2 样品吸收装置：125mL 多孔玻板吸收瓶 (4.2)。

4.6.3 流量计量装置主要部件包括：

a) 干燥器。为了保护流量计和抽气泵，并使气体干燥。干燥器容积应不少于 200mL，干燥剂可用变色硅胶或其他相应的干燥剂。

b) 温度计。测量通过转子流量计或累积流量计的气体温度，可用水银温度计或其他型式温度计，其精确度应不低于 2.5%，温度范围 -10~60℃，最小分度值应不大于 2℃。

c) 真空压力表。测量通过转子流量计或累积流量计气体压力，其精确度应不低于 4%。

d) 转子流量计。控制和计量采气流量，当用多孔筛板吸收瓶时，流量范围为 0~1.5L/min，当用其他型式吸收瓶时，流量计流量范围要与吸收瓶最佳采样流量相匹配，精确度应不低于 2.5%。

e) 累积流量计。用以计量总的采气体积，精确度应不低于 2.5%。

f) 流量调节装置。用针形阀或其他相应阀门调节采样流量，流量波动应保持在±10%以内。

4.6.4 抽气泵，采样动力，可用隔膜泵或旋片式抽气泵，抽气能力应能克服烟道及采样系统阻力。当流量计量装置放在抽气泵出口端时，抽气泵应不漏气。

4.6.5 连接管，聚四氟乙烯软管（必要时用于热端的连接）和乳胶管。

5 采样

5.1 采样位置和采样点

采样位置：采样位置应优先选择在垂直管段。应避开烟道弯头和断面急剧变化的部位。采样位置应设置在距弯头、阀门、变径管下游方向不小于 6 倍直径和距上述部件上游方向不小于 3 倍直径处。对矩形烟道，其当量直径 $D=2AB/(A+B)$ ，式中 A、B 为边长。

对于气态污染物，由于混合比较均匀，其采样位置可不受上述规定限制，但应避开涡流区。如果同时测定排气流量，采样位置仍按上述规定选取。

采样位置应避开对测试人员操作有危险的场所。

采样点：由于气态污染物在采样断面内一般是混合均匀的，可取靠近烟道中心的一点作为采样点。

5.2 采样时间和频次。按本方法附录 A 设置采样时间和采样频次。

5.3 采样装置的连接。参考 F-HZ-HJ-DQ-0175 中 9.3 图 28，按采样管、样品吸收装置、流量计量装置和抽气泵的顺序连接好采样系统，并检查其密封性和可靠性，连接管用聚四氟乙烯软管或内衬聚四氟乙烯薄膜的乳胶管，尽可能短。

5.4 样品采集。按顺序串联一个空的多孔玻板吸收瓶，一支氧化管（3.10）和两个各装 75mL 吸收液（3.9）的多孔玻板吸收瓶（4.2）作为样品吸收装置，将其接入采样系统，并放置于冰浴中，以 0.05~0.2L/min 的流量；采气至第二个吸收瓶呈微红色，停止采样。记录采样流量、时间、温度、气压，密封吸收瓶进、出口，避光运回实验室。

5.5 样品保存。采集好的样品应置于冰箱内 3~5℃保存，并于 24h 内测定完毕。

6 操作步骤

6.1 绘制校准曲线

按下表在 25mL 比色管中制备标准色列。

亚硝酸钠标准色列								
管号	0	1	2	3	4	5	6	7
标准溶液，mL	0	0.20	0.40	0.60	0.80	1.00	1.20	1.50
吸收原液，mL	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0
水，mL	5.00	4.80	4.60	4.40	4.20	4.00	3.80	3.50
亚硝酸根含量，μg	0	2.00	4.00	6.00	8.00	10.00	12.0	15.0
亚硝酸根浓度，μg/mL	0	0.080	0.16	0.24	0.32	0.40	0.48	0.60

以上各管混匀后，避开直射阳光，放置 15min，在波长 540nm 处，用 1cm 比色皿，以水为参比液测定吸光度。以吸光度对亚硝酸根浓度（μg/mL），绘制标准曲线，并计算校准曲线的线性回归方程。

6.2 样品测定

采样后，分别取两个吸收瓶中的吸收液，于 1cm 比色皿按绘制校准曲线相同条件测定吸光度，并同时测定空白吸收液的吸光度。若样品溶液的吸光度超过测定上限，则取适量样品溶液，用空白吸收液作适当稀释后测定吸光度。

7 结果计算

7.1 样品中的氮氧化物浓度计算

采集样品中氮氧化物的浓度按下式计算。

$$c[\text{氮氧化物 (NO}_2, \text{ mg/m}^3)] = \frac{c' \cdot V_t}{0.72 \times V_{nd}} \times F$$

式中：c —— 气体样品中氮氧化物浓度，mg/m³；

c' —— 样品溶液中亚硝酸根离子浓度，μg/mL，可从校准曲线中查得，或用回归方程和斜率计算；

V_t —— 样品溶液定容体积，mL；

0.72 ——NO₂ (气) 转换为 NO₂⁻ (液) 的系数；

V_{nd} ——换算成标准状态下干采气体积，L；

F ——样品溶液浓度高时的稀释倍数。

V_{nd} 的计算：

a) 使用转子流量计时的体积计算

当转子流量计前装有干燥器时，标准状态下干排气采气体积按下式计算：

$$V_{nd} = 0.27Q_r \sqrt{\frac{B_a + P_r}{M_{sd}(273 + t_r)}} \cdot t$$

式中：V_{nd} ——标准状态下采气体积，L；

Q_r ——采样流量，L/min；

M_{sd} ——干排气气体分子量，kg/kmol；

P_r ——转子流量计前气体压力，Pa；

t_r ——转子流量计前气体温度，℃；

t ——采样时间，min。

当被测气体的干气体分子量近似于空气时，标准状态下干气体体积按下式计算：

$$V_{nd} = 0.05Q_r \sqrt{\frac{B_a + P_r}{273 + t_r}} \cdot t$$

b) 使用干式累积流量计时的体积计算

使用干式累积流量计，流量计前装有干燥器，标准状态下干气体体积按下式计算：

$$V_{nd} = K(V_2 - V_1) \frac{273}{273 + t_d} \cdot \frac{B_a + P_d}{101300}$$

式中：V₁, V₂ ——采样前后累积流量计的读数，L；

t_d ——流量计前气体温度，℃；

P_d ——流量计前气体压力，Pa；

K ——流量计的修正系数。

7.2 氮氧化物的“排放浓度”计算。

7.2.1 氮氧化物的平均浓度按下式计算：

$$\bar{C}' = \frac{\sum_{i=1}^n C'_i}{n}$$

式中： $\bar{C}'$ ——氮氧化物的平均浓度，mg/m³；

n ——采集的样品数。

7.2.2 周期性变化的生产设备，若需确定时间加权平均浓度，则按下式计算：

$$\bar{C}' = \frac{C'_1 t_1 + C'_2 t_2 \dots + C'_n t_n}{t_1 + t_2 \dots + t_n}$$

式中： $\bar{C}'$ ——时间加权平均浓度，mg/m³；

C'₁, C'₂ ... C'_n ——氮氧化物在 t₁, t₂ ... t_n 时段内的浓度，mg/m³；

t₁, t₂ ... t_n ——氮氧化物浓度为 C'₁, C'₂ ... C'_n 时的时间段，min。

7.3 氮氧化物的“排放速率”计算

$$G = \bar{C}' \cdot Q_{sn} \times 10^{-6}$$

式中： G ——氮氧化物的排放速率，kg/h；
 Q_{sn} ——标准状态下干排气流量，m³/h。
标准状态下干排气流量 Q_{sn} 按下式计算：

$$Q_{sn} = Q_s \cdot \frac{B_a + P_s}{101300} \cdot \frac{273}{273 + t_s} (1 - X_{sw})$$

式中： Q_{sn} ——标准状态下干排气流量，m³/h；
 B_a ——大气压力，Pa；
 P_s ——排气静压，Pa；
 t_s ——排气温度，℃；
 X_{sw} ——排气中水分含量体积百分数，%。

8 精密度和准确度

8.1 精密度：五个实验室分析浓度为 0.210mg/L 的统一样品，重复性标准偏差 0.0015mg/L，重复性相对标准偏差 0.7%，重复性 0.0042mg/L，再现性标准偏差 0.007mg/L，再现性相对标准偏差 3.3%，再现性 0.020mg/L。

五个实验室共同采集某固定源排气实际样品，分别于实验室测定，各实验室的测定精密度（相对标准偏差）分布于 5.8%~15.9%之间。

8.2 准确度：五个实验室分别测定浓度为 0.210mg/L 的统一样品，测定总均值的相对误差为 0.95%，各实验室测定均值的相对误差分布于 0~4.5%之间。测定实际样品的加标回收率实验室均值分布于 88.4%~101%之间。

9 说明

9.1 吸收液应避光及不能长时间暴露在空气中，以防光照使吸收液显色或吸收空气中的氮氧化物而使空白值增高。

9.2 氧化管适于在相对湿度为 30%~70%时使用，当空气中相对湿度大于 70%，应勤换氧化管；小于 30%时，则在使用前，用经过水面的潮湿空气通过氧化管，平衡 1h。在使用过程中，应经常注意氧化管是否吸湿引起板结或变成绿色。若板结会使采样系统阻力增大，影响流量；若变成绿色表示氧化管已失效。各支氧化管的阻力差别应不大于 1.33kpa。

9.3 亚硝酸钠（固体）应妥善保存。可分装成小瓶使用，试剂瓶及小瓶的瓶口要密封，防止空气及湿气浸入。

9.4 吸收液若受三氧化铬污染，溶液呈黄棕色，该样品应报废。

9.5 一般情况下，本方法校准曲线的剩余标准偏差为 0.002~0.007，对应的相关系数 r 为 0.9999~0.999， $0.003 < |a| < 0.008$ 。

9.6 绘制校准曲线，向各管中加亚硝酸钠标准使用液时，都以均匀、缓慢的速度加入，曲线的线性较好。

9.7 当管道排烟温度为常温时，可不必将采样瓶放置于冰浴内采样。

10 参考文献

10.1 中国标准出版社编，中国环境保护标准汇编：废气废水废渣分析方法，pp.367~371，中国标准出版社，北京，2000（HJ/T 43-1999）

10.2 GB 16297—1996 大气污染物综合排放标准

10.3 GB/T 16157—1996 固定污染源排气中颗粒物测定与气态污染物采样方法

附录 A

采样时间和频次

本方法规定的三项指标，均指任何 1h 平均值不得超过的限值，故在采样时应做到：

A1 排气筒中废气的采样。以连续 1h 的采样获取平均值；或在 1h 内，以等时间间隔采集 4 个样品，并计平均值。

A2 无组织排放监控点的采样。无组织排放监控点和参照点监测的采样，一般采用连续 1h 采样计平均值；若浓度偏低，需要时可适当延长采样时间；若分析方法灵敏度高，仅需用短时间采集样品时，应实行等时间间隔采样，采集 4 个样品计平均值。

A3 特殊情况下的采样时间和频次。若某排气筒的排放为间断性排放，排放时间小于 1h，应在排放时段内实行连续采样，或在排放时段内以等时间间隔采集 2~4 个样品，并计平均值；若某排气筒的排放为间断性排放，排放时间大于 1h，则应在排放时段内按 A1 的要求采样；当进行污染事故排放监测时，按需要设置的采样时间和采样频次，不受上述要求限制；建设项目环境保护设施竣工验收监测的采样时间和频次，按国家环保局制定的建设项目环境保护设施竣工验收监测办法执行。