

空气质量 氮氧化物的测定 盐酸萘乙二胺比色法

UDC 614.7:543
.06

GB 8969—88

Air quality—Determination of nitrogen oxides
in ambient air—Griess-saltzman method

本方法适用于大气中氮氧化物的测定，检出限为 $0.05\mu\text{g}/5\text{mL}$ ，可测定大气中氮氧化物浓度范围为 $0.01\sim 20\text{mg}/\text{m}^3$ 。大气中二氧化硫浓度为氮氧化物浓度的10倍时，对氮氧化物的测定无干扰；30倍时，使颜色有少许减退，但在环境大气中，较少遇到这种情况。臭氧浓度为氮氧化物浓度5倍时，对氮氧化物的测定略有干扰，在采样后3h，使试液呈现微红色。过氧乙酰硝酸酯（PAN）使试剂显色而干扰，在一般环境大气中PAN浓度甚低，不会导致显著误差。

1 原理

氮氧化物经过氧化管后，以二氧化氮形式吸收在溶液中形成亚硝酸，与对氨基苯磺酸起重氮化反应，再与盐酸萘乙二胺偶合，生成玫瑰红色偶氮化合物，根据颜色深浅，比色定量。

2 试剂

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准和分析纯试剂和不含亚硝酸根的蒸馏水或同等纯度的水。

水纯度的检验方法：吸收液的吸光度不得超过0.005。

2.1 吸收原液：称取5.0g对氨基苯磺酸直接放入1000mL棕色容量瓶中，加入50mL冰乙酸和900mL水的混合液，盖上瓶盖，轻轻摇动（也可以利用磁力搅拌器搅拌）。待对氨基苯磺酸完全溶解后，加入0.050g盐酸萘乙二胺 $[\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2 \cdot 2\text{HCl}]$ ，溶解后，用水稀释至标线。贮于棕色瓶中，密封存放在冰箱内可保存三个月。

2.2 吸收液：取4份吸收原液（2.1）和1份水相混合且均匀之，即为吸收液。采样前配制。

2.3 氧化剂：筛取20~40目石英砂或普通砂，用（1+2）盐酸溶液浸泡一夜，用水洗至中性，烘干。把三氧化铬和石英砂按重量比1:20混合，加少量水调匀，在 105°C 烘干，烘干过程中应搅拌几次。做好的三氧化铬-石英砂应是松散的，若是粘在一起，说明三氧化铬比例太大，可适当增加一些石英砂，重新制备。

将三氧化铬-石英砂装入双球玻璃管，两端用少量脱脂棉塞好，即制成氧化管。用乳胶管将其两端连接封紧，保存待用。

2.4 亚硝酸钠标准贮备液：称取0.1500g亚硝酸钠（ NaNO_2 ，预先在干燥器内放置24h）溶于水，移入1000mL容量瓶中，用水稀释至标线。此溶液每毫升含 $100\mu\text{gNO}_2^-$ ，贮于棕色瓶，在冰箱中可保存3个月。

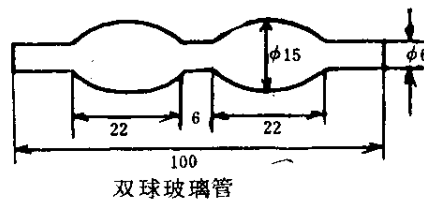
2.5 亚硝酸钠标准溶液：吸取5.00mL亚硝酸钠标准贮备液（2.4）于100mL容量瓶中，用水稀释至标线。此溶液每毫升含 $5\mu\text{gNO}_2^-$ 。临用现配。

3 仪器

3.1 多孔玻板吸收管。

3.2 大气采样器, 流量范围 $0 \sim 1 \text{ L/min}$ 。

3.3 双球玻璃管 (见下图)。



3.4 具塞比色管, 10 mL 。

3.5 分光光度计。

4 样品

在一个多孔玻板吸收管中, 加入 5 mL 吸收液, 进气口用尽量短的一小段乳胶管连接氧化管, 以 0.25 L/min 流量采样至吸收液呈浅玫瑰红色为止。

在采样、样品运输及存放过程中都应采取避光措施。采样后, 样品应尽快进行分析。

5 步骤

5.1 标准曲线的绘制

取 7 支具塞比色管, 按下表配制标准色列:

管 号	0	1	2	3	4	5	6
亚硝酸钠标准溶液 ($5 \mu\text{g/mL}$), mL	0	0.10	0.20	0.30	0.40	0.50	0.60
吸收液, mL	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00
水, mL	1.00	0.90	0.80	0.70	0.60	0.50	0.40
NO_2^- 含量, μg	0	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0

各管摇匀, 避光放置 15 min 。用 10 mm 比色皿于波长 540 nm 处, 以水为参比测定吸光度。

用最小二乘法计算标准曲线的回归方程:

$$y = bx + a \quad (1)$$

式中: y ——($A - A_0$) 标准溶液吸光度 A 与试剂空白溶液吸光度 A_0 之差;

x —— NO_2^- 含量, μg ;

b ——回归方程的斜率 (由斜率倒数求得校准因子: $B_s = \frac{1}{b}$);

a ——回归方程的截距。

5.2 样品测定

采样后放置 15 min , 将样品溶液移入比色皿中, 同标准曲线的绘制方法测定吸光度。

6 结果的表示

6.1 计算

由式 (2) 给出大气中氮氧化物的浓度 X_{NO_2} ($\text{mg NO}_2/\text{m}^3$):

$$X_{\text{NO}_2} = \frac{(A - A_0) B_s}{V_0 \times 0.76} \dots\dots\dots (2)$$

式中：A——样品溶液吸光度；

A_0 ——试剂空白溶液吸光度；

B_s ——校准因子， $\mu\text{g}/\text{吸光度单位}$ ；

V_0 ——换算为标准状况下（0℃，101 325 Pa）的采样体积，L；

0.76—— NO_2 （气）转换成 NO_2^- （液）的系数。

6.2 精密度和准确度

8个实验室 NO_2^- 标准曲线的斜率在0.188~0.195间，平均值为0.192，相对标准偏差不超过1.4%。

7 注意事项

7.1 配制吸收液时，应避免溶液在空气中长时间暴露，以防吸收空气中的氮氧化物。

7.2 日光照射能使吸收液显色，因此在采样、样品运输及存放过程中，都应采取避光措施。

7.3 氧化管适于在相对湿度为30~70%时使用，当空气相对湿度大于70%时，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1 h。

附加说明：

本标准由国家环境保护局规划标准处提出。

本标准由北京市环境保护监测中心负责起草。

本标准主要起草人胡厚钧、夏立国、任家生。

本标准委托北京市环境保护监测中心负责解释。