



中华人民共和国国家标准

GB/T xxxx-xxxx

代替 GB/T 15436-1995 和 GB/T 8969-1988

空气质量 氮氧化物的测定

盐酸萘乙二胺分光光度法

Air quality—Determination of nitrogen oxides—

Griess-saltzman method

(征求意见稿)

200×-××-××发布

200×-××-××实施

国家质量监督检验检疫总局

环 境 保 护 部

发布

目 次

前言.....	II
1 适用范围.....	1
2 定义.....	1

第一篇 高锰酸钾溶液氧化-盐酸萘乙二胺分光光度法

3 方法原理.....	1
4 试剂和材料.....	1
5 仪器和设备.....	2
6 干扰和消除.....	3
7 样品.....	3
8 分析步骤.....	4
9 结果表示.....	5
10 精密度和准确度.....	5

第二篇 三氧化铬氧化-盐酸萘乙二胺分光光度法

11 方法原理.....	6
12 试剂与材料.....	6
13 仪器和设备.....	6
14 样品.....	7
15 分析步骤.....	7
16 结果表示.....	7
17 精密度和准确度.....	7
附录 A (资料性附录) 盐酸副玫瑰苯胺提纯及检验方法.....	8
附录 B (资料性附录) Saltzman 实验系数的测定.....	9

前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》和《中华人民共和国大气污染防治法》，保护环境，保障人体健康，规范空气中氮氧化物的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定空气中氮氧化物的高锰酸钾溶液氧化-盐酸萘乙二胺分光光度法和三氧化铬氧化-盐酸萘乙二胺分光光度法。

《空气质量 氮氧化物的测定 盐酸萘乙二胺比色法》首次发布于 1988 年，《环境空气 氮氧化物的测定 Saltzman 法》首次发布于 1995 年，本次为第一次修订。本次修订的主要内容：

- 调整了标准体系整合了两种方法；
- 修改了标准的名称；
- 修改了标准的适用范围。

自本标准实施之日起，《空气质量 氮氧化物的测定 盐酸萘乙二胺比色法》（GB/T 8969-1988）和《环境空气 氮氧化物的测定 Saltzman 法》（GB/T 15436-1995）废止。

本标准的附录 A 和附录 B 为资料性附录。

本标准由环境保护部科技标准司组织制订。

本标准主要起草单位：沈阳市环境监测中心站。

本标准自 2008 年 XX 月 XX 日起实施。

本标准由环境保护部解释。

空气质量 氮氧化物的测定 盐酸萘乙二胺分光光度法

1 适用范围

本标准规定了测定空气中氮氧化物的高锰酸钾溶液氧化-盐酸萘乙二胺分光光度法和三氧化铬-石英砂氧化-盐酸萘乙二胺分光光度法。

本标准适用于测定环境及相对封闭的环境空气中氮氧化物的测定。

本标准的检出限为 $0.12\mu\text{g}/10\text{ ml}$ 。当吸收液总体积为 10ml ，采样体积为 24L 时，空气中氮氧化物的测定下限为 $0.005\text{mg}/\text{m}^3$ 。当吸收液总体积为 50ml ，采样体积 288L 时，空气中氮氧化物的测定下限为 $0.002\text{mg}/\text{m}^3$ 。本标准测定空气中氮氧化物的最高检测上限为 $2.0\text{mg}/\text{m}^3$ 。

三氧化铬-石英砂氧化-盐酸萘乙二胺分光光度法适用于空气相对湿度为 $30\%\sim 70\%$ ，空气湿度小于 30% 大于 70% 时，氧化效率明显降低。

2 术语和定义

2.1 氮氧化物 (nitrogen)

指空气中以一氧化氮和二氧化氮形式存在的氮的氧化物（以 NO_2 计）。

2.2 Saltzman 实验系数 (Saltzman-factor)

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(测定方法见附录 B)。

2.3 氧化系数 (oxy-quotiety)

空气中的一氧化氮通过酸性高锰酸钾溶液氧化管后，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（K）。

第一篇：高锰酸钾溶液氧化--盐酸萘乙二胺分光光度法

3 方法原理

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，空气中的一氧化氮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，然后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，分别于波长 540nm 处测量吸光度。

4 试剂和材料

本标准所用试剂除非另有说明，分析时均适用符合国家标准和分析纯化学试剂，实验用水为新制备的去离子水或蒸馏水。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。

4.1 N-(1-萘基)乙二胺盐酸盐贮备液， $\rho=1.00\text{g}/\text{L}$ ：称取 0.50g N-(1-萘基)乙二胺盐酸盐

[C₁₀H₇NH(CH₂)₂NH₂·2HCl]于 500ml 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保存三个月。

4.2 显色液：称取 5.0g 对氨基苯磺酸[NH₂C₆H₄SO₃H]溶解于约 200ml，热水中，将溶液冷却至室温，全部移入 1000ml 容量瓶中，加入 50.0ml N-(1-萘基)乙二胺盐酸盐储备溶液(4.1)和 50ml 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， $\rho(\text{NO}_2^-)=250\mu\text{g} / \text{mL}$ ：称取 0.3750g±0.0001g 亚硝酸钠 (NaNO₂)，优级纯，预先在干燥器内放置 24 h) 溶于水，移入 1000ml 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，可稳定保存三个月。

4.5 亚硝酸盐标准工作溶液， $\rho(\text{NO}_2^-)=2.5\mu\text{g} / \text{mL}$ ：吸取亚硝酸盐标准储备溶液(4.4) 1.00ml 于 100ml 容量瓶中，用水稀释至标线。临用现配。

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

4.7 酸性高锰酸钾溶液， $\rho(\text{KMnO}_4)=25\text{g} / \text{L}$ ：称取 25g 高锰酸钾，稍微加热使其全部溶解于 500ml 水中，然后加入 1mol/L 硫酸溶液(4.6) 500ml、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 仪器和设备

5.1 分光光度计

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

5.3 空气采样器

5.3.1 空气采样器：流量范围 0.1L/min~1.0L/min。

5.3.2 恒温、自动连续空气采样器：采样流量为 0.2L/min 时，相对误差小于±5%，能将吸收液温度保持在(20±4)℃。

5.4 吸收瓶：内装 10ml、25ml 或 50ml 吸收液的多孔玻板吸收瓶，液柱不低于 80mm。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。

5.5 氧化瓶：内装 5ml、10ml 或 50ml 酸性高锰酸钾溶液(4.7)的洗气瓶，液柱不能低于 80mm。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。

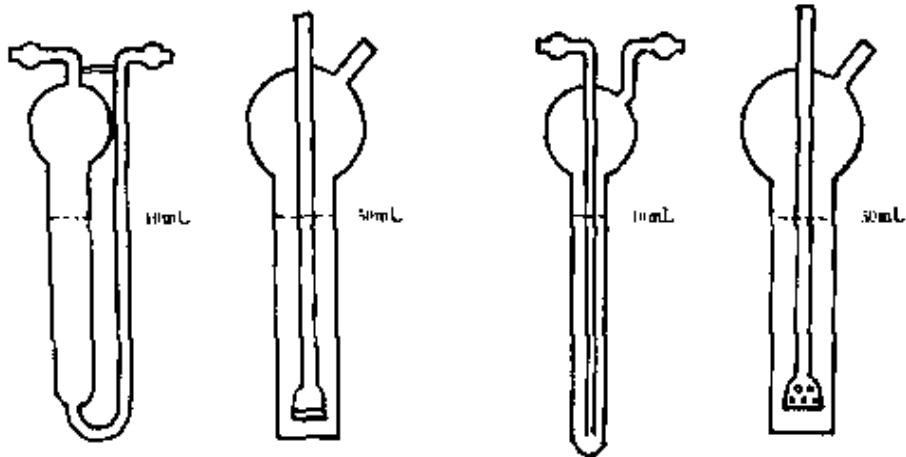


图 1 多孔玻板吸收瓶示意图

图 2 氧化瓶示意图

6 干扰及排除

空气中臭氧浓度超过 $0.250\text{mg}/\text{m}^3$ 时，对二氧化氮的测定产生负干扰。采样时在采样瓶入口端串接一段(15~20)cm 长的硅橡胶管，可排除干扰。

7 样品

7.1 短时间采样 (1h 以内): 取两支内装 10.0ml 吸收液的多孔玻板吸收瓶和一支内装 5ml 或 10ml 酸性高锰酸钾溶液 (4.7) 的氧化瓶 (液柱不低于 80mm), 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 $0.4\text{L}/\text{min}$ 流量采气 $4\text{L}\sim 24\text{L}$ 。

7.2 长时间采样 (24h): 取两支大型多孔玻板吸收瓶, 装入 25.0ml 或 50.0ml 吸收液 (4.3), (液柱不低于 80mm), 标记液面位置。在取一支内装 50ml 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 $20^\circ\text{C}\pm 4^\circ\text{C}$, 从 9:00 到次日 9:00, 以 $0.2\text{L}/\text{min}$ 流量采气 288L。

氧化管中有明显的沉淀物析出时, 应及时更换。

7.3 采样及样品的保存

一般情况下, 内装 50mL 酸性高锰酸钾溶液的氧化瓶可使用 15~20 天 (隔日采样)。

采样前应检查采样系统的气密性, 用皂膜流量计进行流量校准。采样流量的相对误差应小于 $\pm 5\%$ 。

采样期间, 样品运输和存放过程中应避免阳光照射。气温超过 25°C 时, 长时间 (8 h 以上) 运输和存放样品应采取降温措施。

采样结束时, 为防止溶液倒吸, 应在采样泵停止抽气的同时, 闭合连接在采样系统中的止水夹或电磁阀 (见图 3 a 或 3 b)。

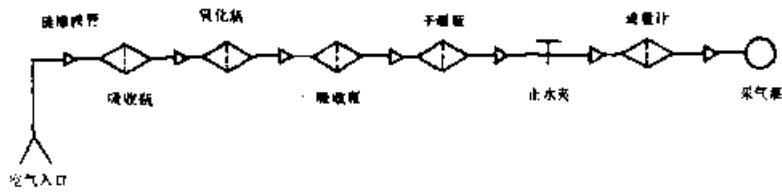


图 3a NO₂、NO 和 NO_x 手工采样系列示意图

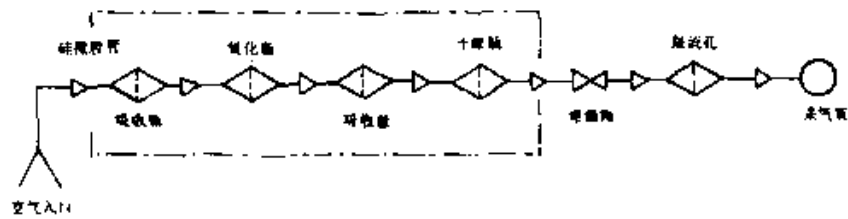


图 3b NO₂、NO 和 NO_x 连续自动采样系列示意图

8 分析步骤

8.1 空白试验

以水代替亚硝酸盐标准溶液同绘制标准曲线的操作步骤进行吸光度的测定。每批样品至少做 1 个全程空白测定，即带到采样现场未采样的吸收液。

试剂空白吸光度 A_0 在显色规定条件下波动范围不超过 $\pm 15\%$ 。

8.2 标准曲线的绘制

取 6 支 10ml 具塞比色管，按下表制备亚硝酸盐标准溶液系列：

管号	0	1	2	3	4	5
标准工作溶液 (4.5) ml	0.00	0.40	0.80	1.20	1.60	2.00
水, ml	2.00	1.60	1.20	0.80	0.40	0.00
显色液(4.2)ml	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00
NO ₂ , $\mu\text{g/ml}$	0.00	0.10	0.20	0.30	0.40	0.50

各管混匀，于暗处放置 20min（室温低于 20℃时放置 40min 以上），用 10mm 比色皿，在波长 540nm 之间处，以水为参比测量吸光度，扣除空白试验的吸光度以后，对应 NO₂-的浓度 ($\mu\text{g/ml}$)，用最小二乘法计算标准曲线的回归方程。

8.3 样品测定

采样后放置 20min，室温 20℃以下时放置 40min 以上，用水将采样瓶中吸收液的体积补充至标线，混匀。按 8.1 条测量样品和空白试验样品的吸光度。

若样品的吸光度超过标准曲线的上限，应用空白试验溶液稀释，再测定其吸光度。但稀释倍数不得大于 6。采样后应尽快测定样品的吸光度，若不能及时测定，应将样品于低温暗处存放。样品于 30℃暗处存放，可稳定 8h；20℃暗处存放，可稳定 24h；于冰箱中冷藏，可

稳定三天。

9 结果表示

9.1 空气中二氧化氮浓度的计算:

$$\rho_{\text{NO}_2} = \frac{(A_1 - A_0 - a) \times V \times D}{b \times f \times V_0} \dots\dots\dots(1)$$

9.2 空气中一氧化氮浓度 (以 NO₂ 计):

$$\rho_{\text{NO}} = \frac{(A_2 - A_0 - a) \times V \times D}{b \times f \times k \times V_0} \dots\dots\dots(2)$$

9.3 空气中氮氧化物的浓度计算:

$$\rho_{\text{NO}_x} = \rho_{\text{NO}_2} + \rho_{\text{NO}} \dots\dots\dots(3)$$

式中:

ρ_{NO_2} —— 空气中二氧化氮浓度, mg/m³

ρ_{NO} —— 空气中一氧化氮浓度 (以 NO₂ 计), mg/m³

ρ_{NO_x} —— 空气中氮氧化物浓度 (以 NO₂ 计), mg/m³

A₁、A₂—— 分别为串联的第一支和第二支吸收瓶中样品的吸光度;

A₀—— 空白试验样品的吸光度;

b、a—— 分别为标准曲线的斜率 (吸光度 ml/μg) 和截距;

V—— 采样用吸收液体积, ml;

V₀—— 换算为标准状态 (101.3kPa, 273K) 下的采样体积, L;

K—— NO→NO₂ 氧化系数, 0.68;

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 0.72mg/m³ 时, f 值为 0.77)。

10 精密度和准确度

10.1 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%。

10.2 测定 NO 标准气体的精密度和准确度

测定浓度范围在(0.057~0.396)mg/m³ 的 NO 标准气体, 重复性变异系数小于 10%, 相对

误差小于±10%。

第二篇 三氧化铬氧化--盐酸萘乙二胺分光光度法

警告：三氧化铬属于剧毒化学品，操作时应按规定要求佩带防护器具，避免接触皮肤和衣服。检测后的残渣残液失去应做妥善的安全处理。

11 方法原理

空气中的氮氧化物经过三氧化铬-石英砂氧化管后，以二氧化氮的形式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)乙二胺盐酸盐偶合，生成粉红色偶氮染料，于波长 540nm 处测量吸光度。

12 试剂和材料

本标准所用试剂除非另有说明，分析时均适用符合国家标准和分析纯化学试剂，实验用水为新制备的去离子水或蒸馏水。

12.1 三氧化铬-石英砂氧化管：筛取(20~40)目石英砂，用(1+2)盐酸溶液浸泡一夜，用水洗至中性，烘干。将三氧化铬和石英砂按质量比(1+20)混合，加少量水调匀，在 105℃ 烘干，烘干过程中应搅拌几次。做好的三氧化铬—石英砂应该是松散的，若粘在一起，说明三氧化铬比例太大，可适当增加一些石英砂重新制备。

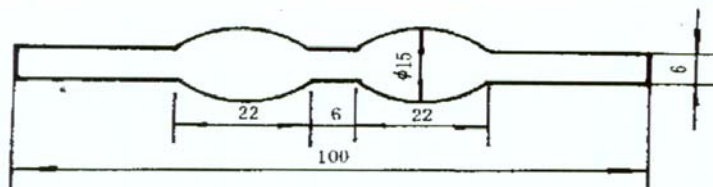


图 4 双球玻璃管

将三氧化铬—石英砂装入双球玻璃管(图 4)中，两端用少量脱脂棉塞好，用塞有玻璃珠的乳胶管制做的小帽将两端密封。使用时氧化管和吸收瓶之间用一小段硅橡胶管连接。

12.2~12.9 (同第一篇 4.1~4.8)

13 仪器和设备

13.1~13.4 (同第一篇中的 5.1~5.4)

14 样品

取一支多孔玻板吸收瓶，装 10ml、或 50 ml 吸收液（4.3）标记液面位置。用一小段硅橡胶管将氧化管（13.1）连接在吸收瓶的入口端（管口稍相下倾斜），以 0.4mL/min 流量采气 4~24L。

采样、样品运输和存放过程中应避免阳光照射。

三氧化铬—石英砂管适合在空气湿度相对 30%~70%时使用，空气相对湿度较大（接近 70%）时应勤换氧化管，氧化管吸湿引起板结或部分变为绿色，应及时更换。

15 分析步骤：同 8。

16 结果表示

空气中氮氧化物的浓度计算：

$$\rho_{\text{NO}_x} = \frac{(A - A_0 - a) \times V \times D}{b \times f \times V_0} \dots\dots\dots (4)$$

式中： ρ_{NO_x} ——空气中氮氧化物浓度（以 NO_2 计）， mg/m^3 ；

A、 A_0 ——分别为样品和空白试验样品的吸光度；

b、a——分别为标准曲线的斜率（吸光度 $\text{ml}/\mu\text{g}$ ）和截距；

V——采样用吸收液体积，ml；

V_0 ——换算为标准状态（101.3kPa，273K）下的采样体积，L；

D——样品的稀释倍数；

f——Saltzman 实验系数，0.88（当空气中氮氧化物浓度高于 $0.72\text{mg}/\text{m}^3$ 时，f 值为 0.77）。

17 精密度和准确度

重复测定浓度范围在 $0.057\sim 0.396\text{mg}/\text{m}^3$ 之间的 NO_2 标准气体，变异系数小于 10%，相对误差小于 $\pm 10\%$ 。

附录 A
(规范性附录)
吸收瓶的检查

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

内装 50mL,吸收液的大型多孔玻板吸收瓶,以 0.2L/min 流量采样时,玻板阻力应在 5 kPa~6kPa 之间,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。当吸收瓶的采样效率低于 0.97 的吸收瓶,不宜使用。

吸收瓶的采样效率测定方法如下:

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 NO₂ 浓度约为 0.4μg/ml 时,停止采样。按 (8.2) 条测量前后两支吸收瓶中样品的吸光度,按(5)计算第一支吸收瓶的采样效率 (E):

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

式中: C₁、C₂——分别为串联的第一支和第二支吸收瓶中 NO₂ 的浓度, μg/ml。

附录 B

(资料性附录)

Saltzman 实验系数的测定

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 7.1 条采集混合标气。当吸收瓶中 NO₂ 浓度达到 0.4μg/ml 左右时，停止采样。按 8.1 条测量样品的吸光度。计算 Saltzman 实验系数 (f):

$$f = \frac{(A - A_0 - a) \times V}{b \times V_0 \times C_{NO_2}} \dots\dots\dots(B1)$$

- 式中：
- A—— 样品溶液的吸光度；
 - A₀—— 空白试验（零浓度）样品的吸光度；
 - b、a—— 按 8.2 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；
 - V₀—— 换算为标准状态（101.3kPa，273K）的采样体积，L；
 - ρ_{NO₂}—— 通过采样系统的 NO₂ 标准混合气体的浓度，mg/m³(101.3kPa、273K)。

f 值的大小受空气中 NO₂ 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。