

# HJ

## 中华人民共和国国家环境保护标准

HJ 479—2009

代替 GB/T 15436-1995 和 GB 8969-88

---

### 环境空气 氮氧化物(一氧化氮和二氧化氮) 的测定 盐酸萘乙二胺分光光度法

Ambient air—Determination of nitrogen oxides

—N-(1-naphthyl)ethylene diamine dihydrochloride

spectrophotometric method

(发布稿)

本电子版为发布稿。请以中国环境科学出版社出版的正式标准文本为准。

2009-09-27 发布

2009-11-01 实施

---

环 境 保 护 部 发 布



# 目 次

前 言.....	II
1 适用范围.....	1
2 术语和定义.....	1
3 方法原理.....	1
4 试剂和材料.....	1
5 仪器和设备.....	2
6 干扰及消除.....	3
7 样品.....	3
8 分析步骤.....	4
9 结果表示.....	4
10 精密度和准确度.....	5
附录 A（规范性附录）吸收瓶的检查与采样效率的测定.....	6
附录 B（资料性附录） Saltzman 实验系数的测定.....	7

# 前 言

为了贯彻《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，规范环境空气中氮氧化物的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定环境空气中氮氧化物(一氧化氮和二氧化氮)的测定方法。

本标准是对《空气质量 氮氧化物的测定 盐酸萘乙二胺比色法》(GB 8969-88)和《环境空气 氮氧化物的测定 Saltzman 法》(GB/T 15436-1995)进行了整合修订。

《空气质量 氮氧化物的测定 盐酸萘乙二胺比色法》(GB 8969-88)首次发布于 1988 年，原标准起草单位为北京市环境监测中心；《环境空气 氮氧化物的测定 Saltzman 法》(GB/T 15436-1995)首次发布于 1995 年，原标准起草单位为沈阳市环境监测中心站。本次为第一次修订。修订的主要内容有：

- 修改了标准的名称、适用范围；
- 完善了标准方法原理的文字内容；
- 明确了实验用水制备中高锰酸钾和氢氧化钡的用量；
- 增加了干扰及消除条款和样品保存条款；
- 细化了分析步骤，增加了空白试验要求；
- 取消了《环境空气 氮氧化物的测定 Saltzman 法》(GB/T 15436-1995)中第二篇“三氧化铬-石英砂氧化法”。

自本标准实施之日起，原国家环境保护局 1988 年 3 月 26 日批准、发布的国家环境保护标准《空气质量 氮氧化物的测定 盐酸萘乙二胺比色法》(GB 8969-88)和原国家环境保护局 1995 年 3 月 25 日批准、发布的国家环境保护标准《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 为规范性附录，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。

本标准环境保护部 2009 年 9 月 27 日批准。

本标准自 2009 年 11 月 1 日起实施。

本标准由环境保护部解释。

# 环境空气 氮氧化物(一氧化氮和二氧化氮)的测定

## 盐酸萘乙二胺分光光度法

### 1 适用范围

本标准规定了测定环境空气中氮氧化物的分光光度法。

本标准适用于环境空气中氮氧化物、二氧化氮、一氧化氮的测定。

本标准的方法检出限为 0.36 $\mu\text{g}/10\text{ml}$  吸收液。当吸收液总体积为 10ml, 采样体积为 24L 时, 空气中氮氧化物的检出限为 0.015 $\text{mg}/\text{m}^3$ 。当吸收液总体积为 50ml, 采样体积 288L 时, 空气中氮氧化物的检出限为 0.006 $\text{mg}/\text{m}^3$ , 本标准测定环境空气中氮氧化物的测定范围为 0.024  $\text{mg}/\text{m}^3\sim 2.0\text{mg}/\text{m}^3$ 。

### 2 术语和定义

#### 2.1 氮氧化物 (nitrogen oxides)

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  $\text{NO}_2$  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 (oxidation coefficient)

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。

### 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并反应生成粉红色偶氮染料。空气中的一氧化氮不与吸收液反应, 通过氧化管时被酸性高锰酸钾溶液氧化为二氧化氮, 被串联的第二支吸收瓶中的吸收液吸收并反应生成粉红色偶氮染料。生成的偶氮染料在波长 540nm 处的吸光度与二氧化氮的含量成正比。分别测定第一支和第二支吸收瓶中样品的吸光度, 计算两支吸收瓶内二氧化氮和一氧化氮的质量浓度, 二者之和即为氮氧化物的质量浓度 (以二氧化氮计)。

### 4 试剂和材料

除非另有说明, 分析时均使用符合国家标准或专业标准的分析纯试剂和无亚硝酸根的蒸馏水、去离子水或相当纯度的水。

#### 4.1 冰乙酸。

#### 4.2 盐酸羟胺溶液, $\rho=(0.2\sim 0.5)\text{g}/\text{L}$ 。

#### 4.3 硫酸溶液, $c(1/2\text{H}_2\text{SO}_4)=1\text{mol}/\text{L}$ : 取 15ml 浓硫酸 ( $\rho_{20}=1.84\text{g}/\text{ml}$ ), 徐徐加入 500ml 水中, 搅拌均匀, 冷却备用。

#### 4.4 酸性高锰酸钾溶液, $\rho(\text{KMnO}_4)=25\text{g}/\text{L}$ : 称取 25g 高锰酸钾于 1000ml 烧杯中, 加入 500ml 水, 稍

微加热使其全部溶解，然后加入 1mol/L 硫酸溶液（4.3）500ml，搅拌均匀，贮于棕色试剂瓶中。

4.5 N-(1-萘基)乙二胺盐酸盐贮备液， $\rho(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2 \cdot 2\text{HCl}) = 1.00\text{g/L}$ ：称取 0.50g N-(1-萘基)乙二胺盐酸盐于 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。

4.6 显色液：称取 5.0g 对氨基苯磺酸 $[\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}]$ 溶解于约 200ml 40℃~50℃热水中，将溶液冷却至室温，全部移入 1000ml 容量瓶中，加入 50ml N-(1-萘基)乙二胺盐酸盐贮备溶液（4.5）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。

4.7 吸收液：使用时将显色液（4.6）和水按 4:1（V/V）比例混合，即为吸收液。吸收液的吸光度应小于等于 0.005。

4.8 亚硝酸盐标准贮备液， $\rho(\text{NO}_2^-) = 250\mu\text{g/ml}$ ：准确称取 0.3750g 亚硝酸钠（ $\text{NaNO}_2$ ，优级纯，使用前在 105℃±5℃ 干燥恒重）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。

4.9 亚硝酸盐标准工作液， $\rho(\text{NO}_2^-) = 2.5\mu\text{g/ml}$ ：准确吸取亚硝酸盐标准储备液（4.8）1.00ml 于 100ml 容量瓶中，用水稀释至标线。临用现配。

## 5 仪器和设备

### 5.1 分光光度计

5.2 空气采样器：流量范围 0.1L/min~1.0L/min。采样流量为 0.4L/min 时，相对误差小于±5%。

5.3 恒温、半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℃。采样管：硼硅玻璃管、不锈钢管、聚四氟乙烯管或硅胶管，内径约为 6mm，尽可能短些，任何情况下不得超过 2m，配有朝下的空气入口。

5.4 吸收瓶：可装 10ml、25ml 或 50ml 吸收液的多孔玻板吸收瓶，液柱高度不低于 80mm。吸收瓶的玻板阻力、气泡分散的均匀性及采样效率按本标准附录 A 检查。图 1 示出较为适用的两种多孔玻板吸收瓶。使用棕色吸收瓶或采样过程中吸收瓶外罩黑色避光罩。新的多孔玻板吸收瓶或使用后的多孔玻板吸收瓶，应用（1+1）HCl 浸泡 24h 以上，用清水洗净。

5.5 氧化瓶：可装 5ml、10ml 或 50ml 酸性高锰酸钾溶液（4.4）的洗气瓶，液柱高度不能低于 80mm。使用后，用盐酸羟胺溶液（4.2）浸泡洗涤。图 2 示出了较为适用的两种氧化瓶。

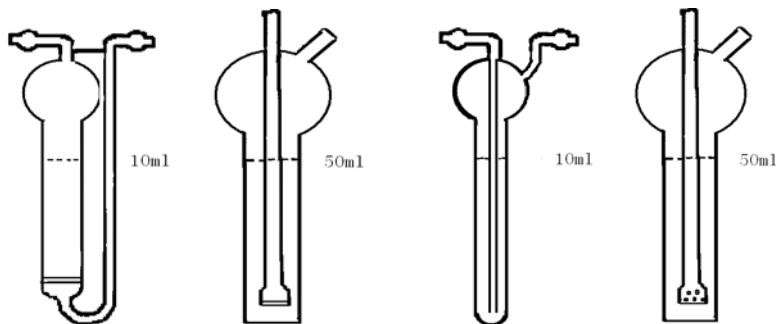


图 1 多孔玻板吸收瓶示意图

图 2 氧化瓶示意图

## 6 干扰及消除

空气中二氧化硫浓度为氮氧化物浓度 30 倍时，对二氧化氮的测定产生负干扰。

空气中过氧乙酰硝酸酯（PAN）对二氧化氮的测定产生正干扰。

空气中臭氧浓度超过  $0.25\text{mg}/\text{m}^3$  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~10ml 酸性高锰酸钾溶液（4.4）的氧化瓶（液柱高度不低于 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 L~24L。

### 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（4.7），（液柱高度不低于 80mm），标记液面位置。取一支内装 50ml 酸性高锰酸钾溶液（4.4）的氧化瓶，按图 3b 所示接入采样系统，将吸收液恒温在  $20^\circ\text{C}\pm 4^\circ\text{C}$ ，以  $0.2\text{L}/\text{min}$  流量采气 288L。

注：氧化管中有明显的沉淀物析出时，应及时更换。

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）。

采样过程注意观察吸收液颜色变化，避免因氮氧化物浓度过高而穿透。

### 7.3 采样要求

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  $25^\circ\text{C}$  时，长时间（8h 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 或图 4）。

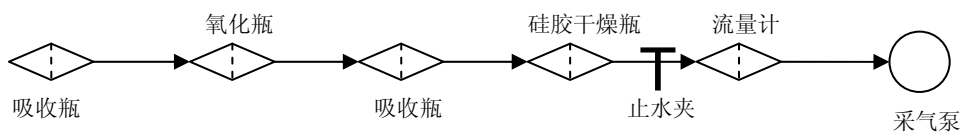


图 3 手工采样系列示意图

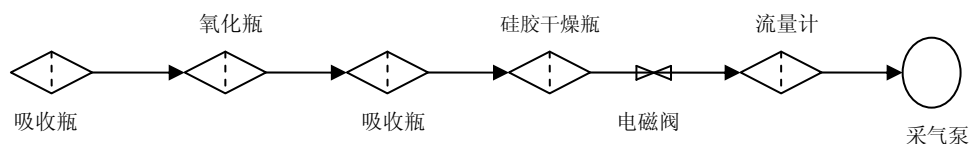


图 4 连续自动采样系列示意图

### 7.4 现场空白

装有吸收液的吸收瓶带到采样现场，与样品在相同的条件下保存，运输，直至送交实验室分析，运输过程中应注意防止沾污。

要求每次采样至少做 2 个现场空白。

### 7.5 样品的保存：

样品采集、运输及存放过程中避光保存，样品采集后尽快分析。若不能及时测定，将样品于低温暗处存放，样品在 30℃暗处存放，可稳定 8h；在 20℃暗处存放，可稳定 24h；于 0~4℃冷藏，至少可稳定 3 天。

## 8 分析步骤

### 8.1 标准曲线的绘制

取 6 支 10ml 具塞比色管，按表 1 制备亚硝酸盐标准溶液系列。根据表 1 分别移取相应体积的亚硝酸钠标准工作液（4.9），加水至 2.00ml，加入显色液（4.6）8.00ml。

表 1 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>标准溶液系列

管号	0	1	2	3	4	5
标准工作液（4.9）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（4.6），ml	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> 浓度，μg/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 处，以水为参比测量吸光度，扣除 0 号管的吸光度以后，对应 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>的浓度（μg/ml），用最小二乘法计算标准曲线的回归方程。

标准曲线斜率控制在 0.180~0.195（吸光度·ml/μg），截距控制在±0.003 之间。

### 8.2 空白试验

8.2.1 实验室空白试验：取实验室内未经采样的空白吸收液，用 10mm 比色皿，在波长 540nm 处，以水为参比测定吸光度。实验室空白吸光度 A<sub>0</sub> 在显色规定条件下波动范围不超过±15%。

8.2.2 现场空白：同（8.2.1）测定吸光度。将现场空白和实验室空白的测量结果相对照，若现场空白与实验室空白相差过大，查找原因，重新采样。

### 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。用 10mm 比色皿，在波长 540nm 处，以水为参比测量吸光度，同时测定空白样品的吸光度。

若样品的吸光度超过标准曲线的上限，应用实验室空白试液稀释，再测定其吸光度。但稀释倍数不得大于 6。

## 9 结果表示

9.1 空气中二氧化氮浓度 ρ<sub>NO<sub>2</sub></sub> (mg/m<sup>3</sup>)按式（1）计算：

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

9.2 空气中一氧化氮浓度



$\rho_{NO}$  ( $\text{mg}/\text{m}^3$ )以二氧化氮 ( $\text{NO}_2$ ) 计, 按式 (2) 计算:

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

$\rho'_{NO}$  ( $\text{mg}/\text{m}^3$ )以一氧化氮 ( $\text{NO}$ ) 计, 按式 (3) 计算:

$$\rho'_{NO} = \frac{\rho_{NO} \times 30}{46} \quad (3)$$

9.3 空气中氮氧化物的浓度  $\rho_{NO_x}$  ( $\text{mg}/\text{m}^3$ ) 以二氧化氮 ( $\text{NO}_2$ ) 计, 按式 (4) 计算:

$$\rho_{NO_x} = \rho_{NO_2} + \rho_{NO} \quad (4)$$

式中:  $A_1$ 、 $A_2$ ——分别为串联的第一支和第二支吸收瓶中样品的吸光度;

$A_0$ ——实验室空白的吸光度;

$b$ ——标准曲线的斜率, 吸光度  $\cdot \text{ml}/\mu\text{g}$ ;

$a$ ——标准曲线的截距;

$V$ ——采样用吸收液体积,  $\text{ml}$ ;

$V_0$ ——换算为标准状态 (101.325kPa, 273K) 下的采样体积,  $\text{L}$ ;

$K$ —— $\text{NO} \rightarrow \text{NO}_2$  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  $0.72\text{mg}/\text{m}^3$  时,  $f$  取值 0.77)。

## 10 精密度和准确度

### 10.1 测定 $\text{NO}_2$ 标准气体的精密度和准确度

5 个实验室测定浓度范围在  $(0.056 \sim 0.480)\text{mg}/\text{m}^3$  的  $\text{NO}_2$  标准气体, 重复性相对标准偏差小于 10%, 相对误差小于  $\pm 8\%$ 。

### 10.2 测定 $\text{NO}$ 标准气体的精密度和准确度

测定浓度范围在  $(0.057 \sim 0.396)\text{mg}/\text{m}^3$  的  $\text{NO}$  标准气体, 重复性相对标准偏差小于 10%, 相对误差小于  $\pm 10\%$ 。

## 附录 A

### (规范性附录)

#### 吸收瓶的检查与采样效率的测定

##### A1 玻板阻力及微孔均匀性检查

新的多孔玻板吸收瓶在检查前，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 (E) 的测定

采样效率低于 0.97 的吸收瓶，不宜使用。吸收瓶在使用前和使用一段时间以后，应测定其采样效率。

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 NO<sub>2</sub> 浓度约为 0.4μg/ml 时，停止采样。按 (8.3) 条测量前后两支吸收瓶中样品的吸光度，计算第一支吸收瓶的采样效率 E 按式 (A1) 计算：

$$E = \frac{\rho_1}{\rho_1 + \rho_2} \quad (\text{A1})$$

式中：ρ<sub>1</sub>、ρ<sub>2</sub>——分别为串联的第一支、第二支吸收瓶中 NO<sub>2</sub> 的浓度，μg/ml；

E——吸收瓶的采样效率。

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 NO<sub>2</sub> 浓度达到 0.4μg/ml 左右时，停止采样。按 8.3 条测量样品的吸光度。Saltzman 实验系数 (*f*) 按式 (B1) 计算：

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

式中：A —— 样品溶液的吸光度；

A<sub>0</sub> —— 实验室空白样品的吸光度；

b —— 按 8.1 条测得的标准曲线的斜率，吸光度 · ml/μg；

a —— 按 8.1 条测得的标准曲线的截距；

V —— 采样用吸收液体积，ml；

V<sub>0</sub> —— 换算为标准状态 (101.325kPa, 273K) 的采样体积，L；

ρ<sub>NO<sub>2</sub></sub> —— 通过采样系统的 NO<sub>2</sub> 标准混合气体的浓度，mg/m<sup>3</sup> (标准状态 101.325kPa、273K)。

*f* 值的大小受空气中 NO<sub>2</sub> 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。