

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 μgNO_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 °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。

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

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。

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

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, $^\circ\text{C}$ 。

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:

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

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:

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_8 ——由6.1.2条得到的计算因子, mg/(m³·吸光度)。

8 精密度和准确度

8.1 精密度: 在 $0.07\sim 0.7 \mu\text{g/mL}$ 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 $0.1\sim 0.75 \text{ mg/m}^3$, 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 。

附录 A
吸收管的检查
 (补充件)

A1 多孔性检查

每支吸收管在采样前应测定滤板阻力、通过滤板后的气泡分散的均匀性。阻力不符合要求的和气泡分散不均匀的管子，不宜使用。

A2 采样效率的测定

所用的每支吸收管应测定其采样效率。用两支吸收管串联，按采样操作条件(见第5章)采集环境空气。当第一个吸收管中 NO_2^- 浓度约 $0.5 \mu\text{g}/\text{mL}$ 时，停止采样。15 min 后，分别测定前后管的 NO_2^- 含量，用第一管中 NO_2^- 含量除以第一管和第二管 NO_2^- 含量之和，计算采样效率，它不应小于 0.98。

附录 B
吸收管经验转换系数的测定
 (补充件)

用装有 10 mL 吸收液的吸收管，按采样操作条件采集标准气体(见 6.1.2 条)，当吸收管内 NO_2^- 浓度达到 $0.5 \mu\text{g}/\text{mL}$ 左右时取下，15 min 后测定其吸光度，得吸收液中 NO_2^- 量。用测得的 NO_2^- 量除以标准气体 NO_2 的量(由标准气体浓度乘以采样体积而得)，求得 $\text{NO}_2(\text{气}) \rightarrow \text{NO}_2(\text{液})$ 的经验转换系数 K 。在测定范围内， K 值 95% 概率的置信区间应为 0.89 ± 0.01 ，否则吸收管不得使用。

附加说明：

本标准由卫生部卫生监督司提出。

本标准由中国预防医学科学院环境卫生监测所负责起草，由北京市、上海市、西安市、沈阳市、广州市卫生防疫站参加起草。

本标准主要起草人宋瑞金、张根发、姜丽娟。

本标准由卫生部委托技术归口单位中国预防医学科学院环境卫生监测所负责解释。