

HJ

国家环境保护总局标准

HJ/T 42—1999

固定污染源排气中氮氧化物的测定 紫外分光光度法

Stationary source emission—Determination of nitrogen oxide—
Ultraviolet spectrophotometric method

1999-08-18 发布

2000-01-01 实施

国家环境保护总局 发布

国家环境保护总局标准

固定污染源排气中氮氧化物的测定 紫外分光光度法

HJ/T 42—1999

Stationary source emission—Determination of nitrogen oxide—
Ultraviolet spectrophotometric method

1 适用范围

1.1 本标准适用于固定污染源有组织排放的氮氧化物测定。

1.2 当采样体积为 1L 时，方法的氮氧化物检出限为 10 mg/m³；定量测定的浓度下限为 34 mg/m³；在不作稀释的情况下，测定的浓度上限为 1 730 mg/m³。

2 方法原理

样品气体被收集在一个盛有稀硫酸-过氧化氢吸收液的瓶中，氮氧化物受到氧化和被吸收，成为 NO₃⁻ 存在于吸收液中，于 210 nm 处测定 NO₃⁻ 的光吸收。

3 引用标准

下列标准所包含的条文，通过在本标准中引用而构成本标准的条文：

GB 16297—1996 大气污染物综合排放标准

GB 16157—1996 固定污染源排气中颗粒物测定和气体污染物采样方法

4 试剂与材料

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蒸馏水。

4.1 硫酸： $\rho=1.84$ g/ml。

4.2 双氧水：30% (m/V)。

4.3 硝酸钾：基准试剂。

4.4 过氧化氢溶液： $c=3\%$ (m/V)。

在 100 ml 容量瓶中，加入 10.0 ml 双氧水 (4.2)，用水稀释至标线。

4.5 硝酸钾标准贮备液

准确称取事先于 105~110°C 干燥 2 h 的硝酸钾 (4.3) 2.198 g，溶解于水并转移至 1 000 ml 容量瓶中，用水稀释至刻度。此溶液每毫升相当于 NO₂ 1 000 μ g。

4.6 硝酸钾标准使用液

准确吸取硝酸钾标准贮备液 (4.5) 10 ml，至 1 000 ml 容量瓶中，用水稀释至刻度。此溶液每毫升相当于 NO₂ 10 μ g。

4.7 吸收液

于 1 000 ml 容量瓶中加入约 500 ml 水，缓慢加入 2.8 ml 硫酸 (4.1)，再加入 6 ml 3% 过氧化氢溶液 (4.4)，摇匀后用水稀释至刻度。该溶液应贮存于棕色容量瓶中，使用时避免阳光直射，存放于暗处，可使用一周。

5 仪器

5.1 分光光度计：具紫外部分和 1 cm 石英比色皿。

5.2 采样装置

5.2.1 采样管

具有适当尺寸的硬质玻璃或聚四氟乙烯管料，并备有可加热防止水气凝结的加温夹套。

5.2.2 样品吸收瓶

1 L 或 2 L 的圆底烧瓶。其瓶口应可与一支三通阀磨口相接，壁厚可承受一个大气压力。其外部具有泡沫塑料包壳，尺寸如图所示。

5.2.3 玻璃三支三通阀

可与样品吸收瓶（5.2.2）磨口相接。

5.2.4 负压表

测量精度应可达到 0.5 kPa 或更好；最大量程达 90 kPa 以上。在无法得到负压表的情况下，可采用具有相同功效的 U 型管压力表。

5.2.5 真空抽气泵

能将样品吸收瓶抽真空至绝对压力等于或低于 10 kPa。

5.2.6 温度计

可以从 $-5\sim 50^{\circ}\text{C}$ 每间隔 1°C 进行测量。

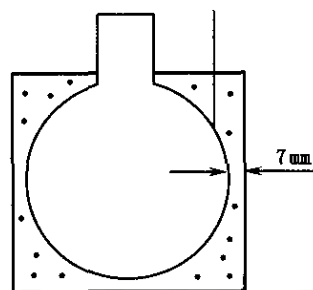
5.2.7 连接管

内衬聚四氟乙烯薄膜的硅橡胶管。

5.3 玻璃棉。

5.4 真空活塞油脂。

5.5 玻璃三通阀。



烧瓶、泡沫塑料外壳及温度计插孔

6 样品采集和保存

6.1 采样位置和采样点

按 GB 16157—1996 中 9.1.1 和 9.1.2 设置采样位置和采样点。

6.2 采样时间和频次

按 GB 16297—1996 中 8.2 设置采样时间和采样频次。

6.3 采样装置的连接

将三通（5.5）和三通阀（5.2.3）的活塞及与吸收瓶相接的磨口部分涂好真空活塞油脂，采样管头部塞适量玻璃棉，吸收瓶内装好 25.0 ml 吸收液（4.7）后，按下图相连接。连接管要尽可能短，并应保证密封性和可靠性。

6.4 采样前的检查

采样前首先要检查采样管头部是否已塞好适量玻璃棉，各连接点是否稳妥，然后检查样品吸收瓶的密封性。启动泵抽真空至一定程度后，关闭三通阀活塞，观察负压表指针，若在 1 min 内负压下降超过 1.3 kPa，应检查漏气原因并重新连接。否则可进行采样。

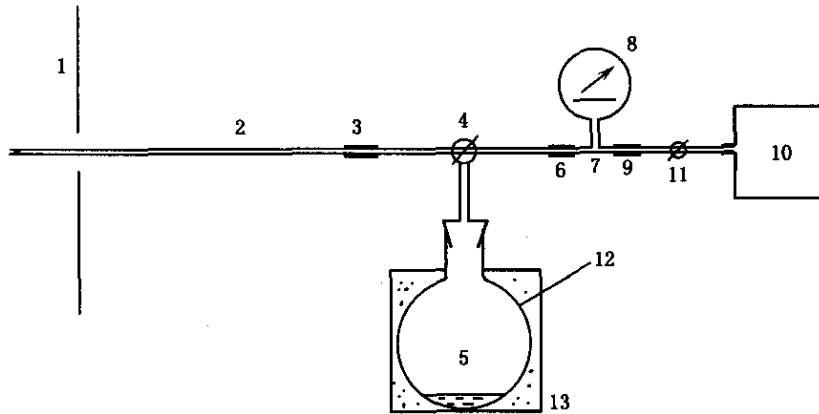
6.5 样品采集

将吸收瓶内的真空度抽至负 70~90 kPa，旋转三通阀活塞，使吸收瓶关闭，采样管抽取排气筒内的气体清洗管道约 3 min，再旋转三通阀活塞，使采样管内的气体迅速进入吸收瓶内。关闭吸收瓶，将吸收瓶连三通阀一起从采样装置中拆下，摇动 5 min 后（注意避免阳光直射）带回实验室。

记录吸收瓶抽真空时和采样后的温度和大气压力。

6.6 样品存放

采好样的吸收瓶带回实验室，应放置于阴暗处，时间不少于 16 h。



1. 排气筒 2. 采样管 3. 6. 9. 接头 4. 三通阀 5. 样品吸收瓶 7. 三通
8. 负压表 10. 真空泵 11. 二通阀 12. 温度计 13. 泡沫塑料壳

7 分析步骤

7.1 绘制校准曲线

取 5 只 100 ml 容量瓶，分别加入 0.00、5.00、10.0、15.0 和 20.0 ml KNO_3 标准使用液 (4.6)，向每只容量瓶加入 5.00 ml 吸收液 (4.7)，用水稀释至刻度。在紫外分光光度计 210 nm 处，以空白为参比测定吸光度。以吸光度为纵坐标，对应的 NO_2 含量 (μg) 为横坐标，绘制校准曲线，并计算校准曲线的线性回归方程。

7.2 样品分析

带回实验室的样品放置 16 h (6.6) 以后，再摇动 2 min，然后开启三通阀活塞并取下三通阀，从每一个样品中准确吸取 5.00 ml 吸收液，注入到 100 ml 容量瓶中，用水稀释至刻度。以下按绘制校准曲线相同步骤进行样品分析。

8 计算和结果表示

8.1 采样体积计算

$$V_{\text{nd}} = (V_b - V_i) \times \frac{273}{101300} \times \left(\frac{P_t - P_{t_v}}{273 + t_t} - \frac{P_i - P_{i_v}}{273 + t_i} \right)$$

式中： V_b ——吸收瓶和阀的容积（应采用重量法校准），L；

V_i ——吸收液体积，L；

P_t ——采样前吸收瓶内的压力，Pa；

P_i ——采样后吸收瓶内的压力，Pa；

t_t ——采样前吸收瓶内的温度， $^{\circ}\text{C}$ ；

t_i ——采样后吸收瓶内的温度， $^{\circ}\text{C}$ ；

P_{t_v} ——温度为 t_t 度时的饱和水蒸气压力，Pa；

P_{i_v} ——温度为 t_i 度时的饱和水蒸气压力，Pa；

V_{nd} ——换算成标准状态的采样体积，L。

8.2 样品中氮氧化物的计算

$$c = 5 \times \frac{W}{V_{\text{nd}}}$$

式中： c ——样品中氮氧化物的浓度， mg/m^3 ；

W ——由校准曲线查得，或由回归方程计算得到的氮氧化物（以 NO_2 计）质量， μg ；

V_{nd} ——同 8.1。

5——在吸收液体积为 25 ml，取其中 5 ml 进行测定情况下的系数。如果所取进行测定的体积有变化，该系数亦应作相应变化。

8.3 氮氧化物“排放浓度”的计算

按 GB 16157—1996 中 11.1.2 或 11.1.4 计算氮氧化物的“排放浓度”。

8.4 氮氧化物“排放速率”的计算

按 GB 16157—1996 中 11.4 计算氮氧化物的“排放速率”。

9 精密度和准确度

9.1 方法的精密度

五个实验室分别测定氮氧化物浓度为 $367 \text{ mg}/\text{m}^3$ 的统一样品，测定重复性标准偏差为 $10 \text{ mg}/\text{m}^3$ ；重复性相对标准偏差为 2.9%；重复性为 $28 \text{ mg}/\text{m}^3$ 。测定的再现性标准偏差为 $11 \text{ mg}/\text{m}^3$ ；再现性相对标准偏差为 3.3%；再现性为 $32 \text{ mg}/\text{m}^3$ 。

五个实验室共同采集和分别测定某硝酸生产排放废气样品，测定结果的相对标准偏差为 3.8%。

9.2 方法的准确度

五个实验室分别测定氮氧化物浓度为 $367 \text{ mg}/\text{m}^3$ 的统一样品，测定总均值的相对误差为 4.9%；各实验室测定均值的相对误差于 2.4%~6.8% 之间。

10 说明

对于浓度过高的样品，可以在采样前降低吸收瓶的抽真空程度，或减少取出进行分析的吸液体积；对于浓度过低的样品，可增加取出分析的吸收液体积，从而扩大测定范围，但同时应注意使标准系列与样品溶液的基本组分相同。

附加说明：

本标准由国家环境保护总局科技标准司提出。

本标准由上海市环境监测中心负责起草。

本标准主要起草人：支克正、周怡、靳茂霞。

本标准委托中国环境监测总站负责解释。