

# 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  $10 \text{ mg/m}^3$ ；定量测定的浓度下限为  $34 \text{ mg/m}^3$ ；在不作稀释的情况下，测定的浓度上限为  $1\ 730 \text{ mg/m}^3$ 。

### 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  $\text{NO}_3^-$  存在于吸收液中，于  $210 \text{ nm}$  处测定  $\text{NO}_3^-$  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为本标准的条文：

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大气污染物采样方法

### 4 试剂与材料

除非另有说明，分析中均使用符合国家标准和分析纯试剂和蒸馏水。

4.1 硫酸： $\rho=1.84 \text{ g/ml}$ 。

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： $c=3\% \text{ (m/V)}$ 。

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  $105\sim 110^\circ\text{C}$  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  $\text{NO}_2\ 1\ 000 \mu\text{g}$ 。

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  $\text{NO}_2\ 10 \mu\text{g}$ 。

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 -5~50°C 每间隔 1°C 进行测量。

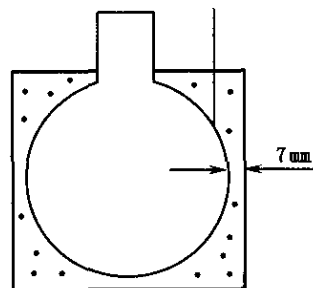
5.2.7 连接管

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。

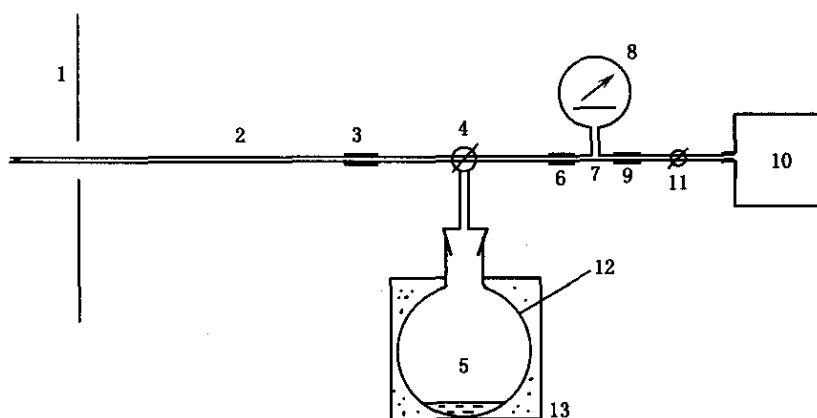
6.5 样品采集

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  $\text{KNO}_3$  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  $\text{NO}_2$  含量 ( $\mu\text{g}$ ) 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；

$V_{\text{nd}}$ ——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， $\text{mg}/\text{m}^3$ ；

$W$ ——由校准曲线查得，或由回归方程计算得到的氮氧化物（以 $\text{NO}_2$ 计）质量， $\mu\text{g}$ ；

$V_{\text{nd}}$ ——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。