ICS 13.040.20
CCS Z15

团 体 标 准

T/LNEMA 012--2024

环境空气 二氧化氮的测定 被动式吸收采样-分光光度法

Ambient air—Determination of nitrogen dioxide—
Passive diffusion tube sampling- spectrophotometry method

2024-7-20 发布 2024-8-20 实施

辽 宁 省 环 境 监 测 协 会 发 布

目　录

前　　言 ..... 错误！未定义书签。
1 适用范围 3
2 规范性引用文件 3
3 术语和定义 3
4 方法原理 3
5 试剂和材料 3
6 仪器和设备 4
7 样品 4
8 分析步骤 5
9 结果计算与表示 6
10 精密度和准确度 6
11 质量保证和质量控制 7
12 注意事项 7

环境空气　二氧化氮的测定　被动式吸收采样-分光光度法

1　适用范围

本标准规定了测定环境空气中二氧化氮的被动式吸收采样—分光光度法。

本标准适用于区域性环境空气质量调查或查找污染热点时空气中二氧化氮的测定。

本方法检出限为 0.02 μg/ml，当采样时间为 720 小时时，检出限为 0.6 μg /m³，测定下限为 2.4 μg/m³；当采样时间为 336 小时时，本标准检出限为 1.2μg/m³，测定下限为 4.8 μg/ m³。

2　规范性引用文件

本标准内容引用了下列文件或其中的条款。凡是不注明日期的引用文件，其有效版本适用于本标准。

HJ 194 环境空气质量手工监测技术规范

3　术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

3.1 被动式吸收采样 Passive sampling

是指采用特定材质、尺寸的管，一端盛有装吸收液的网片，通过空气中待测气体分子的扩散作用来采集样品的过程。

3.2 扩散 Diffusion

是指当流体内部存在某一组分的浓度(或分压)差时，凭借分子的无规则热运动使该组分由高浓处向低浓处迁移的过程，称为分子扩散或分子传质，简称扩散。

3.3 分子扩散系数　Molecule diffusion factor

分子扩散系数（一般以 D 表示）为物质的物性常数之一，其物理意义表示单位浓度梯度下物质的扩散通量，　表明一种物质在另一种物质中的扩散能力。其值由试验确定，其大小与温度、压强与浓度有关，常用物质的扩散系数可在文献中查到。（内蒙古工业大学教材《传质过程基础》）

4　方法原理

环境空气中的 NO_2 遵循分子扩散原理向被动扩散管中扩散，被三乙醇胺吸收形成亚硝酸盐，在实验室内，亚硝酸盐与对氨基苯磺酰胺形成重氮化合物，再与盐酸萘乙二胺结合成粉色偶氮化合物，在 540nm 处测量吸光度，得到亚硝酸根含量。运用 NO_2 在环境空气中扩散系数、被动扩散采样时间等参数计算出环境空气中 NO_2 的浓度。

5　试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准的分析纯试剂，实验用水为电导率小于 0.5 S/cm 的二次去离子水，并经过 0.45 m 微孔滤膜过滤。

5.1 盐酸萘乙二胺（$C_{12}H_{14}N_2 \cdot 2HCl$）

分析纯。

5.2 亚硝酸钠（$NaNO_2$）

优级纯。

5.3 吸收液：

等体积的丙酮（C_3H_6O）与三乙醇胺（TEA）均匀混合。

5.4 对氨基苯磺酰胺/磷酸:

将 20 g 对氨基苯磺酰胺和 50 ml 磷酸（比重= 1.75）溶解于去离子水并稀释至 1000 ml。将该溶液储存在密封的棕色瓶中，在冰箱中冷藏，可稳定 1 个月。

5.5 盐酸萘乙二胺溶液（NEDA）

准确称取 0.14 g NEDA 试剂溶解于去离子水并稀释到 100 ml。将该溶液储存在密封的棕色瓶中，在冰箱中冷藏，可稳定 1 个月。

5.6 亚硝酸盐标准储备溶液：250 mg/L $NO2^-$

准确称取 0.3750 g 亚硝酸钠（$NaNO_2$，优级纯，预先在干燥器内放置 24h)，移入 1000 ml 容量瓶中，用水稀释至标线，此溶液贮于密闭瓶中于暗处存放，可稳定三个月。

5.7 亚硝酸盐标准使用溶液：20.0 mg/L NO^{2-}

用亚硝酸盐储备溶液稀释，临用现配。

5.8 扩散管及附件

a) 扩散管：柱型；材质为丙烯酸；管长：71.0 mm；内径：11.0 mm；
b) 管帽：材质为聚乙烯；
c) 网片：材质为不锈钢；直径：12.5 mm；网孔 100 um*100 um。

6 仪器和设备

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准的 A 级玻璃量器。

6.1 可见分光光度计
6.2 超声波清洗器
6.3 分析天平及实验室常用玻璃器皿

7 干扰及消除

空气中过氧乙酰硝酸酯(PAN)对二氧化氮的测定产生正干扰。

空气中的臭氧质量浓度超过 0.25mg/m3 时，对二氧化氮产生负干扰。

8 样品

8.1 采样前的准备工作

8.1.1 管件清洗

在洗涤剂溶液中清洗管、网片、管帽，然后在超声波水浴中超声洗涤 30 min，再用去离子水彻底清洗 3 次。然后将部件在 50 ℃±2 ℃的干燥箱中干燥至少 2 h，晾至室温，存放于干燥器中备用。

8.1.2 被动式吸收采样管的制备

将网片浸泡吸收液液(50% v / v 丙酮: 三乙醇胺)中，直到完全覆盖网片，将网片取出放在纸巾让丙酮蒸发。然后将两张吸收液浸泡过的网片放入扩散管端帽，轻轻将另一端盖有端帽的管推进此端帽里，冰箱冷藏可贮存 3 天～5 天，单独存放避免交叉污染。

8.2 样品采集与保存

将采样管不具网片的端帽取下，开口向下，垂直挂管采样，管与电线杆等支撑物间需有 20 cm 以上间隔，采样周期为 2 周～4 周，采样高度为距地面 2 m～5 m。采样结束后查看挂管开口端向下垂直角度是否小于 15 度，垂直角度大于 15 度的样品应舍弃。采样时采样管用圆柱形管罩加以保护，采样管及圆柱管罩，见图 1。样品采集后 0 ℃～4 ℃避光保存，可保存 4 个月。

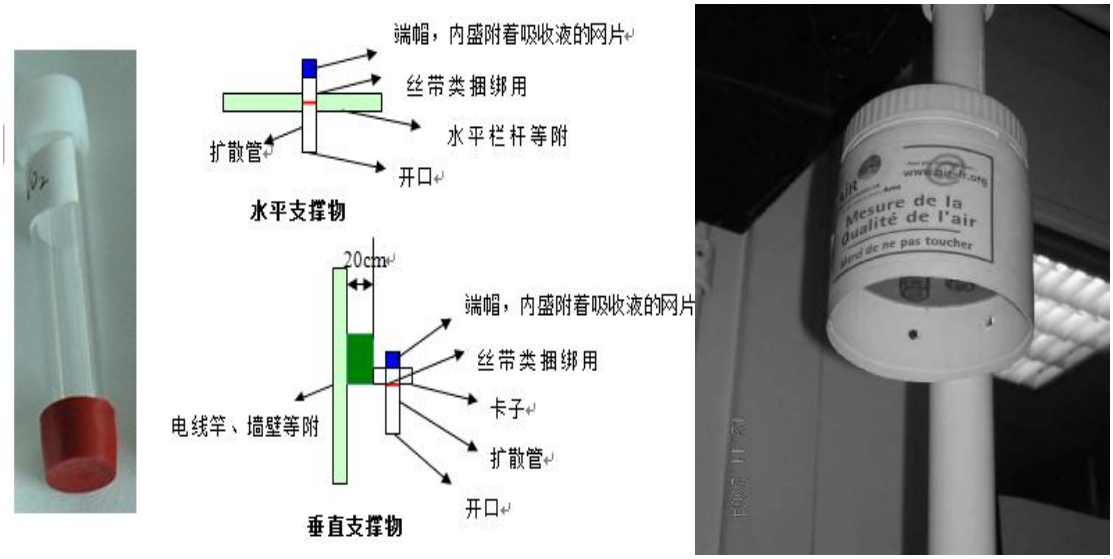

图 1 采样管及圆柱管罩

9 分析步骤

9.1 标准曲线的绘制

取 6 只 50 ml 容量瓶，用亚硝酸盐标准使用溶液 5.7 和水配制不同浓度的标准系列溶液，标准溶液浓度见表 1。

表 1 亚硝酸盐标准系列

管号	0	1	2	3	4	5
NO_2^-浓度（mg/L）	0	0.25	0.5	1.00	1.5	2.00

各取 1.50 ml 分别加入到已加有吸收液的六只扩散管中，再向各管中加入 1.5 ml 对氨基苯磺酰胺溶液及 0.15 ml 盐酸萘乙二胺溶液，盖上帽摇匀，避光放置 50 分钟，用 10 mm 比色皿以水为参比，在 540 nm 处测量吸光度。以标准系列溶液的浓度（mg/L）为横坐标，以其对应的扣除零浓度后的吸光度值为纵坐标，绘制工作曲线。

9.2 样品测定

将采样后的管带有网片的一端向下，取下上端不带吸收液的管帽，加入 1.5 ml 去离子水，盖上管帽，将扩散管放在回旋振荡器上震荡 10 分钟，静置。再次打开管帽，向各样品管中加入 1.5 ml 对氨基苯磺酰胺溶液后立即加入 0.15 ml 盐酸萘乙二胺溶液，盖上帽摇匀，避光放置 50 分钟，用 10 mm 比色皿以水做参比溶液，在 540 nm 处测量吸光度。

9.3 空白试验

将同批制备的采样管在挂管和摘管过程中携带，其它时间在冰箱内保存（4℃）的空白采样管，按与样品测定（8.2）相同的步骤进行空白试验。

10 结果计算与表示

空气中二氧化氮的质量浓度，按公式（1）计算：

$$C = \frac{m_s - m_b}{e \cdot v \cdot t} \cdot 10^6 \qquad (1)$$

式中：

C-空气中二氧化氮的浓度（μg/m³）

m_s-样品中亚硝酸盐的含量（μg）

m_b-同一实验条件下空白样品中亚硝酸盐的含量（μg）

v-在实际采样条件下的采样吸收率（cm³ /min）

采样吸收率可以是μg/（nmol/mol）/min，在这种情况，*C* 的单位应为 nmol/mol。

e-亚硝酸盐的提取效率；

t-采样时间（min）。

注释：如果提取效率接近 100%，或者该提取效率已折算在吸收率中时，公式中的提取效率可以忽略不计。

关于亚硝酸盐的提取效率，采用亚硝酸盐加入到涂有 TEA（三乙醇胺）的采样管上，进行大量的回收实验，测定其回收率，进而计算出亚硝酸盐的提取效率。

不同尺寸的采样管在不同暴露条件下的采样吸收率可参考表 2。

表 2 不同采样管不同条件下的吸收率

采样器类型	尺寸	暴露的标准条件	吸收率
柱形采样管	*L*=7.1 cm and *S*= 0.935 cm²	101.3 kPa 21.1 ℃	0.0202 cm³/s, 1.21 cm³/min, 72.8 cm³/h
柱形采样管	*L*=7.1 cm and *S*= 0.935 cm²	101.3 kPa 11 ℃	0.0191 cm³/s,1.17 cm³/min, 68.8 cm³/h
细圆锥采样管	*L*=7.35 cm，*S1*=0.703 cm²，*S2*= 0.814 cm²	95.0 kPa 9 ℃	0.0142 cm³/s, 0.85 cm³/min, 51.0 cm³/h.
细圆锥采样管	*L*=7.35 cm，*S1*=0.703 cm²，*S2*= 0.814 cm²	101.3 kPa 21 ℃	0.0158 cm³/s, 0.947 cm³/min, 56.8 cm³/h
徽章-*A* 型	*L*=2.54 cm, *S*=3.27 cm².由聚乙烯制成的空气阻挡不锈钢网（0.28 mm）和尼龙接近目网（打开 115 um，厚度导线 64 um，组织厚度 115 um）	25 ℃	0.205 cm³/s, 12.3 cm³/min, 738 cm³/h

11 精密度和准确度

11.1 精密度

六家实验室采用高、中、低三中不同浓度的有证标准物质进行测定，实验室间相对标准偏差分别为 6.5 %、4.7 %和 2.6 %；重复性限 r 分别为 0.007 mg/L 、0.051 mg/L 和 0.079 mg/L ；再现性 R 分别为 0.008 mg/L 、0.081 mg/L 和 0.103 mg/L 。

六家实验室采用高、低两种不同浓度的实际样品进行测定，实验室间相对标准偏差分别为 11 %和 15 %；重复性限 r 分别为 8.56 μg /m³ 和 18.4 μg /m³； 再现性限 R 分别为 8.67 μg /m³ 和 20.0 μg /m³。

11.2 准确度

对 6 个验证实验室的数据进行汇总统计分析，计算低浓度实际样品加标回收率的均值为 93.8 %，高浓度实际样品加标回收率的均值为 95.8 %。

12 质量保证和质量控制

12.1 空白试验

（1）实验室空白：对于新准备的某批次采样管，应至少选择一个采样管进行空白实验，以检验在准备和保存过程中是否被污染。

（2）运输空白和现场空白：在现场对现场空白样进行分析，在样品保存之前对运输空白进行分析，以检验所采集的样品在运输过程中是否被污染。

（3）试剂空白：对试剂溶液进行分析，以确定试剂空白水平的变化。

12.2 校准有效性检查

由于仪器状态、环境温度、试剂纯度和贮存时间等因素的不稳定性，每批样品分析均须绘制校准曲线，校准曲线的相关系数 $\gamma \geqslant 0.999$。每分析 20 个样品需用一个校准曲线的中间浓度溶液进行校准核查，其测定结果的相对偏差≤5 %，否则应重新绘制校准曲线。

12.3 重复性与精密度

重复分析从样品中提取的溶液，以检测分析的重复性；g）对于来自同一个采样点的平行样品进行分析，以检查方法的精密度。每批样品应至少采集和测定 10 %的平行双样，样品数小于 10 时，至少测定一个平行双样。实验室内部两次平行样测定的相对偏差应不大于 20 %。

12.4 采样管尺寸的检查

因为采样管尺寸直接影响采样的吸收效率，所以需定期对采样管外观和尺寸进行检查，以检查任何显著的变化。

13 注意事项

13.1 设计采样网络

考虑点位的稳定性和安全性，以确保监测数据的连续性。采样高度应考虑人群呼吸带高度及安全性，一般取 3－5 米为宜。应避免扩散管置于污染源内或污染物沉积地区，并避免气流对采样管的干扰，离采样管 10 米之内不应有建筑物的暖气、热废气排放口、空调排放口、排风扇、通风口、地下通风口、树木及其它植物、易发生火灾的地方如废油燃烧等。认真填报点位基础信息表，包括点位名称、地理坐标、采样高度、平均环境温度、平均风速、周边环境描述、特殊气候条件等。

13.2 样品采集

采样时，采样管应保持垂直，开口端朝下，采样管曝露后取下管之前，应检查管是否垂直，若因挂管时管未固定紧，或支撑物变动等原因引起管偏斜（与垂线夹角超过 15 度）时，应废弃。采样后进行实验室分析前，应检查管件，发现有管帽破裂的，也应废弃。采集平行样时平行管间隔需在 5 cm 以上。

13.3 异常值的剔除

采样记录中点位周围有突发性污染事故的数据应剔除，有特殊气象条件如大风（5 m/s 以上）、相对湿度较大 （80 %以上）、气温较高（35 度以上）的数据应做标记，数值应与周围点位数值，及该点位历史数据进行比较，可作为参考值参与统计与评价。

13.4 气象条件的影响

分子扩散系数的大小受气温、气压、风速、湿度的影响，因此，用本方法测定的结果对气候条件相差较大的时空范围之间空气质量进行比较时，应慎重。