

II 空气和废气中监测指标的测定

实验十六 空气中二氧化硫的测定

清洁的空气是人类在内的各种生物正常生存和生活的必要条件之一。但是,工业化以来对于电力等能源的惊人需求,导致了每年煤炭、石油等化石能源的巨大消耗,从而使得大量包括二氧化硫在内的气体污染物进入大气环境,不同程度地造成了空气污染和质量下降。二氧化硫不但会污染空气,而且会给动植物生长生存和人类健康带来危害和潜在风险。当空气中二氧化硫含量在 0.5 mg/L 以上时即对人体产生潜在影响,超过 1 mg/L 时多数人会产生刺激反应,达到 400 mg/L 时就会导致人出现肺水肿甚至死亡。另外,二氧化硫与空气中的水分结合会形成酸雨,严重威胁动植物生存和粮食作物生产。作为重要的前提物,二氧化硫能够与空气中的其他气体污染物和颗粒物反应,产生大量的二次颗粒物,从而造成和加重大气污染,进而造成更加严重的空气质量恶化。因此,开展空气中二氧化硫的分析测定,对了解大气环境污染状况,改善和控制空气质量,保证人体健康具有重要的意义。

一、实验目的

- (1) 掌握甲醛吸收-副玫瑰苯胺分光光度法测定空气中二氧化硫的原理和操作步骤。
- (2) 掌握利用采样器采集气样的操作手段,熟悉影响空气中二氧化硫采集质量的因素。

二、实验原理

空气和废气中二氧化硫的测定方法主要有甲醛吸收-副玫瑰苯胺分光光度法、四氯汞盐-副玫瑰苯胺分光光度法、紫外荧光法、便携式紫外吸收法、定电位电解法、非分散红外吸收法和碘量法等。本次实验通过甲醛吸收-副玫瑰苯胺分光光度法测定空气中二氧化硫。实验利用甲醛缓冲溶液吸收空气中的二氧化硫,两者反应生成稳定的羟甲基磺酸加成化合物。向吸收溶液中加入氢氧化钠,可以使与甲醛反应生成的羟甲基磺酸加成化合物分解,同时释放出二氧化硫。释放产生的二氧化硫会与盐酸副玫瑰苯胺、甲醛作用,继而生成紫红色的化合物。用分光光度计在 577 nm 波长处测量试样溶液的吸光度,对应得到吸收液中二氧化硫含量,进而通过计算得到空气中二氧化硫的实际浓度。

三、实验器材与试剂

1. 主要器材

- (1) 分析天平。
- (2) 空气采样器:短时间的采样器,流量 $0.1 \sim 1 \text{ L/min}$; 24 h 连续采样器,流量 $0.1 \sim 0.5 \text{ L/min}$ 。
- (3) 恒温水浴锅。
- (4) 多孔玻璃板吸收管:短时间采样用 10 mL 规格吸收管, 24 h 连续采样用 50 mL 吸收管。

- (5) 具塞比色管: 10 mL、50 mL。
- (6) 电热炉。
- (7) 冰箱。
- (8) 分光光度计(10 mm 光程比色皿)。
- (9) 烘箱。
- (10) 棕色容量瓶: 100 mL、500 mL、1000 mL。
- (11) 碘量瓶: 250 mL。
- (12) 滴定台: 酸碱滴定管(50 mL)。
- (13) 聚乙烯瓶。
- (14) 移液管: 2 mL、5 mL、10 mL、25 mL。
- (15) 滴管。

2. 主要试剂

除非另有说明,实验中所用试剂均为分析纯,溶液配制等用水均为新制备的去离子水。

(1) 氢氧化钠溶液(1.5 mol/L): 称取 6 g 氢氧化钠溶于水中,搅拌均匀,待其冷却后,转移到 100 mL 容量瓶中,用水稀释、定容至标线,摇动均匀,然后转移到聚乙烯瓶中保存、备用。

(2) 环己二胺四乙酸二钠溶液(CDTA-2Na, 0.05 mol/L): 准确称取 1.82 g 反式 1,2-环己二胺四乙酸,置于适量水中,加入 6.5 mL 氢氧化钠溶液(1.5 mol/L),转移到 100 mL 容量瓶中,用水稀释、定容至标线,摇动均匀,备用。

(3) 甲醛缓冲吸收贮备液: 准确称取 2.04 g 邻苯二甲酸氢钾,溶于少量水中。分别移取 5.5 mL 甲醛溶液(质量分数 36%~38%)、20 mL 环己二胺四乙酸二钠溶液(CDTA-2Na, 0.05 mol/L),将其与新配制的邻苯二甲酸氢钾溶液合并,转移到 100 mL 容量瓶中,用水稀释、定容至标线,摇动均匀,于冰箱中冷藏放置,可有效保存 1 年备用。

(4) 甲醛缓冲吸收液: 将甲醛缓冲吸收贮备液用水稀释 100 倍(移取 5 mL 甲醛缓冲吸收贮备液,置于 500 mL 容量瓶中,用水稀释、定容至标线,摇动均匀,备用)。该缓冲溶液需要现用现配。

(5) 氨基磺酸钠溶液(NaH_2NSO_3 , 6.0 g/L): 准确称取 0.6 g 氨基磺酸($\text{H}_2\text{NSO}_3\text{H}$),置于 100 mL 烧杯中,加入 4 mL 氢氧化钠(1.5 mol/L)溶液,用水搅拌至完全溶解后,转移到 100 mL 容量瓶,用水稀释、定容至标线,摇动均匀。在冰箱中密封、避光保存,可有效保存 10 d 备用。

(6) 碘贮备液($1/2 \text{I}_2$, 0.10 mol/L): 分别准确称取 12.7 g 碘、40 g 碘化钾,置于烧杯中,加入 25 mL 水,持续搅拌至药剂完全溶解,转移到 1000 mL 棕色细口瓶中,用水稀释、定容至标线,摇动均匀,备用。

(7) 碘溶液($1/2 \text{I}_2$, 0.01 mol/L): 移取碘贮备液 50 mL,置于 500 mL 棕色细口瓶中,用水稀释、定容至标线,摇动均匀,备用。

(8) 淀粉溶液(5 g/L): 准确称取 0.5 g 可溶性淀粉,置于 150 mL 烧杯中,用少量水调成糊状,然后向其中缓慢倒入 100 mL 沸水,继续煮沸至溶液澄清,待其冷却后,转移并贮存于试剂瓶中,备用。实验中该溶液需要现用现配。

(9) 碘酸钾标准溶液($1/6 \text{KIO}_3$, 0.1 mol/L): 准确称取 3.5667 g 碘酸钾(KIO_3)溶于

水中,待其完全溶解后,转移到 1000 mL 容量瓶中,用水稀释、定容至标线,摇动均匀,备用。

(10) 盐酸溶液(1.2 mol/L): 在通风橱内,移取 100 mL 浓盐酸,溶解到适量水中,然后转移到 1000 mL 容量瓶中,用水稀释、定容至标线,摇动均匀,备用。

(11) 硫代硫酸钠标准贮备液(0.1 mol/L): 准确称取 25 g 五水合硫代硫酸钠($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$),溶解于 1000 mL 新煮沸的冷却水中,加入 0.2 g 无水碳酸钠,转移到棕色细口瓶中,放置 1 周后备用。如果溶液呈现混浊,则必须过滤。

标定浓度: 分别移取 3 份碘酸钾标准溶液,每份 20 mL,将其分别置于 3 个 250 mL 碘量瓶中;各加 70 mL 新煮沸的冷却水,各加 1 g 碘化钾,振荡至药剂完全溶解;各加入 10 mL 盐酸溶液(1.2 mol/L),立即盖好瓶盖,摇动均匀。

暗处静置 5 min 后,用硫代硫酸钠标准贮备液滴定,使溶液刚好变至浅黄色,然后加入 2 mL 新配制的淀粉溶液,继续用硫代硫酸钠标准贮备液滴定,至溶液蓝色刚好褪去为终点。

硫代硫酸钠标准贮备液浓度按照下式计算得到,即

$$C = \frac{0.1000 \times 20.00}{V}$$

式中: C ——硫代硫酸钠标准贮备液的摩尔浓度, mol/L;

V ——滴定所消耗的硫代硫酸钠标准贮备液的体积, mL;

0.1000——碘酸钾标准溶液的摩尔浓度, mol/L;

20.00——碘酸钾标准溶液的体积, mL。

(12) 硫代硫酸钠标准溶液(0.01 mol/L): 移取 50 mL 硫代硫酸钠标准贮备液,置于 500 mL 容量瓶中,用新煮沸的冷却水稀释、定容至标线,摇动均匀,备用。

(13) 乙二胺四乙酸二钠盐溶液(EDTA-2Na, 0.5 g/L): 准确称取 0.25 g 乙二胺四乙酸二钠盐,溶于适量的新煮沸的冷却水中,待其溶解后,转移至 500 mL 容量瓶中,用水稀释、定容至标线,摇动均匀,备用。该溶液需在实验时现用现配。

(14) 二氧化硫标准贮备液(1 g/L): 准确称取 0.2 g 亚硫酸钠,溶解于 200 mL 的乙二胺四乙酸二钠盐溶液(EDTA-2Na, 0.5 g/L)中,缓慢摇匀、放置、充氧,至亚硫酸钠溶解。将溶液放置 2~3 h 后,用碘量法标定。此溶液每毫升相当于 320~400 μg 二氧化硫。

标定浓度如下:

① 取 6 个 250 mL 的碘量瓶(依次编号 A_1 、 A_2 、 A_3 、 B_1 、 B_2 、 B_3),分别加入 50 mL 碘溶液(0.01 mol/L)。向 A_1 、 A_2 、 A_3 中各加入 25 mL 水;向 B_1 、 B_2 中加入 25 mL 亚硫酸钠溶液(1 g/L),盖好瓶盖。

② 立即吸取 2 mL 亚硫酸钠溶液(1 g/L),加到一个已装有 40~50 mL 甲醛缓冲吸收贮备液的 100 mL 容量瓶中,然后用甲醛缓冲吸收贮备液稀释、定容至标线,摇动均匀。此溶液即为二氧化硫标准贮备液,该贮备液在 4~5℃ 下冷藏,可稳定保存 6 个月,有效备用。

③ 吸取 25 mL 亚硫酸钠溶液(1 g/L),加入容量瓶 B_3 中,盖好瓶盖。

④ 将容量瓶 A_1 、 A_2 、 A_3 、 B_1 、 B_2 、 B_3 置于暗处,静置 5 min,然后用硫代硫酸钠溶液(0.01 mol/L)滴定至浅黄色。

分别加入 5 mL 淀粉指示剂溶液,继续用硫代硫酸钠溶液滴定,至溶液蓝色刚好褪去。滴定平行试样的过程中,所用硫代硫酸钠溶液的体积之差应不大于 0.05 mL。

二氧化硫标准贮备液(即步骤②中配制)的浓度,可以根据下式计算得到,即

$$\rho = \frac{(\bar{V}_0 - \bar{V}) \times C \times 32.02 \times 10^3}{25.00} \times \frac{2.00}{100}$$

式中: ρ ——二氧化硫标准贮备液的质量浓度, $\mu\text{g/mL}$;

$\bar{V}_0$ ——滴定空白试样时所消耗的硫代硫酸钠溶液(0.01 mol/L)的体积, mL;

$\bar{V}$ ——滴定样品试样时所消耗的硫代硫酸钠溶液(0.01 mol/L)的体积, mL;

C ——硫代硫酸钠溶液的摩尔浓度, mol/L。

(15) 二氧化硫标准使用液(1 $\mu\text{g/mL}$): 用甲醛缓冲吸收液, 在二氧化硫标准贮备液配制过程中, 标定步骤②所配稀释至 1 $\mu\text{g/mL}$ 的二氧化硫标准使用液。

此溶液用于绘制标准曲线, 置于冰箱中 4~5℃ 下冷藏, 可稳定有效保存 1 个月备用。

(16) 盐酸副玫瑰苯胺贮备液(2 g/L): 称取 0.2 g 盐酸副玫瑰苯胺, 溶解于盐酸溶液(1 mol/L)中, 转移到 100 mL 容量瓶中, 用盐酸溶液稀释、定容至标线。

(17) 副玫瑰苯胺溶液(0.05 g/L): 吸取 25 mL 副玫瑰苯胺贮备液, 置于 100 mL 容量瓶中, 依次分别加入 30 mL 的浓磷酸(质量分数 85%)、12 mL 的浓盐酸, 用水稀释、定容至标线, 摇动均匀。将溶液放置过夜后, 于避光处密封保存、备用。

(18) 盐酸-乙醇清洗液: 将盐酸溶液(体积比 1:4)、95% 的乙醇, 按照体积比 3:1 的比例混合配制得到。该清洗液用于比色管和比色皿的清洁。

四、实验步骤

1. 样品的采集与保存

短时间采样: 用装有 10 mL 甲醛缓冲吸收液的多孔玻璃板吸收管, 以 0.5 L/min 的流量采样, 采样时长 45~60 min。在采样过程中, 保持甲醛缓冲吸收液的温度为 23~29℃。

24 h 连续采样: 用装有 50 mL 甲醛缓冲吸收液的多孔玻璃板吸收管, 以 0.2 L/min 的流量连续采样 24 h。同样地, 保持甲醛缓冲吸收液的温度为 23~29℃。

如果采集的样品溶液中有浑浊, 可以通过离心分离去除。样品溶液需静置 20 min, 以使其中的臭氧通过自身分解去除。

2. 校准曲线的绘制

取 14 支 10 mL 具塞比色管, 分 A、B 两组, 每组 7 支, 分别对应编号。A 组按表 16-1 配制校准系列。

表 16-1 二氧化硫标准使用液系列配制

编 号	0	1	2	3	4	5	6
二氧化硫标准使用液体积/mL	0.00	0.50	1.00	2.00	5.00	8.00	10.00
甲醛缓冲吸收液体积/mL	10.00	9.50	9.00	8.00	5.00	2.00	0.00
二氧化硫含量/($\mu\text{g}/10\text{ mL}$)	0.00	0.50	1.00	2.00	5.00	8.00	10.00

在 A 组各管中分别加入 0.5 mL 氨基磺酸钠溶液(6.0 g/L)和 0.5 mL 氢氧化钠溶液(1.5 mol/L), 摇动均匀。在 B 组各管中分别加入 1 mL 副玫瑰苯胺溶液(0.05 g/L)。

将 A 组各管的溶液迅速地全部倒入对应编号的 B 管中, 立即加塞混匀后, 放入恒温水浴装置中显色。其中, 显色温度与室温之差不应超过 3℃。根据季节和环境条件, 参照表 16-2 选择合适的显色温度与显色时间。

表 16-2 二氧化硫显色温度与显色时间参照

显色温度/℃	10	15	20	25	30
显色时间/min	40	25	20	15	5
稳定时间/min	35	25	20	15	10
试剂空白吸光度 A_0	0.030	0.035	0.040	0.050	0.060

于 577 nm 波长处,用 10 mm 光程比色皿,以水为参比溶液,测定吸光度。以空白校正后各管的吸光度为纵坐标,以二氧化硫的质量浓度($\mu\text{g}/10\text{ mL}$)为横坐标,绘制校准曲线,由此得到校准曲线的回归方程。

3. 试样的测定

(1) 短时间采集的样品:将样品吸收管中的溶液转移到 10 mL 具塞比色管中,用少量甲醛缓冲吸收液洗涤吸收管,将其并入比色管中,用甲醛缓冲吸收液稀释、定容至标线。

向吸收液中加入 0.5 mL 氨基磺酸钠溶液,摇动均匀,静置 10 min,以除去氮氧化物的干扰。后续样品溶液处理步骤与校准曲线的绘制操作相同。

(2) 连续 24 h 采集的样品:将吸收管中的样品吸收液转移到 50 mL 具塞比色管中,用少量甲醛缓冲吸收液洗涤吸收管,将其并入比色管中,用甲醛缓冲吸收液稀释、定容至标线。

吸取一定体积(由浓度决定取 2~10 mL)的样品吸收液,转移到 10 mL 具塞比色管中,用甲醛缓冲吸收液稀释、定容至标线。加入 0.5 mL 氨基磺酸钠溶液,混匀,静置 10 min,以除去氮氧化物的干扰。后续样品溶液处理步骤与校准曲线的绘制操作相同。

五、实验结果分析

空气样品中二氧化硫的浓度可按照下式计算得到,即

$$\rho = \frac{(A - A_0 - a) \cdot V_t}{b \cdot V_s} \cdot \frac{V_t}{V_a}$$

式中: ρ ——空气中二氧化硫的质量浓度, mg/m^3 ;

A ——样品溶液的吸光度;

A_0 ——试剂空白溶液的吸光度;

b ——校准曲线的斜率,吸光度 $\times 10\text{ mL}/\mu\text{g}$;

a ——校准曲线的截距(小于 0.005);

V_t ——样品溶液的总体积, mL;

V_a ——测定时所取试样的体积, mL;

V_s ——换算成标准状态下(101.325 kPa, 273 K)的采样体积, L。

计算结果准确到小数点后 3 位。

六、注意事项

(1) 样品在采集、运输和保存的过程中,需要注意避免阳光照射。

(2) 对于连续采样器,进气口应当连接符合要求的空气质量集中采集管路系统,用以减少二氧化硫进入吸收瓶前的损失。

(3) 在采样的过程中,多孔玻璃板吸收管 2/3 的玻璃板面积要发泡均匀,玻璃板边缘无气泡逸出。

(4) 每批样品至少测定 2 个现场空白。空白用的采样管也要带到采样现场,除了不采

气之外,其他条件与气样采样管的相同。

(5) 当空气中二氧化硫浓度高于测定上限时,可以适当减少采样体积或者减少试料的体积。

(6) 如果样品溶液的吸光度超过标准曲线的上限,可用试剂空白液稀释,在数分钟内再测定吸光度,但稀释倍数不能大于 6。

(7) 六价铬离子能使紫红色络合物褪色,产生负干扰,因此不可用硫酸-铬酸洗液洗涤玻璃器皿。如果玻璃器皿用硫酸-铬酸洗液洗涤过,则必须用盐酸溶液(体积比 1 : 1)浸洗,用自来水冲洗干净,然后用去离子水冲洗。

七、讨论与思考

(1) 在气样的采集过程中,影响甲醛缓冲液吸收二氧化硫效率的因素有哪些? 如何避免或者消除干扰?

(2) 在试样溶液的显色过程中,温度对实验操作和检测结果,分别有哪些影响?

实验十七 空气中氮氧化物的测定

氮氧化物指的是由氮、氧两种元素组成的化合物,主要包括一氧化二氮(N_2O)、一氧化氮(NO)、二氧化氮(NO_2)、三氧化二氮(N_2O_3)、四氧化二氮(N_2O_4)和五氧化二氮(N_2O_5)等。氮氧化物大多不稳定,遇光、遇湿、遇热会转变为 NO_2 和 NO 。同时, NO 又会随之转变为 NO_2 。因此,被看作环境监测指标的氮氧化物(NO_x)浓度通常指的是 NO 和 NO_2 浓度。氮氧化物的来源广泛,其中,天然排放的 NO_x 主要来自于土壤、海洋中有机物的分解;相比较而言,人为源是 NO_x 的主要污染来源,其中, NO_x 绝大部分来自于化石燃料的燃烧(汽车、飞机、内燃机、工业窑炉)过程,另外,也有相当大量的 NO_x 来源于硝酸及其盐类(氮肥生产、有机中间体使用、金属冶炼等)生产、使用的过程。

氮氧化物是导致大气环境中光化学烟雾发生、酸雨形成的一个重要原因和主要前体物。光化学烟雾具有特殊气味,刺激眼睛,伤害植物,并能使大气能见度降低。酸雨会严重影响植物的正常生存和生长,导致粮食作物生产能力丧失,影响粮食安全。另外,氮氧化物都具有不同程度的毒性,能对人体的呼吸系统产生强烈的刺激作用,进而威胁人体健康。

一、实验目的

- (1) 掌握盐酸萘乙二胺分光光度法测定空气中氮氧化物的原理和实验操作步骤。
- (2) 熟悉影响氮氧化物测定的因素,掌握消除或避免干扰的方式手段。

二、实验原理

氮氧化物的分析方法主要有盐酸萘乙二胺分光光度法、紫外吸收法、定电位电解法、非分散红外吸收法、化学发光法等。本次实验以盐酸萘乙二胺分光光度法测定空气中氮氧化物含量。空气中的氮氧化物主要以 NO 和 NO_2 的形态存在。在采样过程中,首先使空气中的 NO_2 被采样器中串联设置的第一只吸收瓶中的吸收液吸收,二者反应生成粉红色的偶氮染料。空气中的 NO 不与吸收液反应,在通过与第一只吸收瓶相连的氧化管时,被酸性高锰酸钾溶液氧化为 NO_2 ,继而被串联的第二只吸收瓶中的吸收液吸收。同样地,被氧化成 NO_2 的 NO ,与第二只吸收瓶中溶液反应,也生成粉红色偶氮染料。将生成的偶氮染料用 540 nm 处波长测定吸光度。通过分别测定第一只和第二只吸收瓶中样品的吸光度,分别计算两只吸收瓶中的 NO_2 、 NO 的浓度,二者之和即为空气中氮氧化物的实际浓度。

三、实验器材与试剂

1. 主要器材

- (1) 分析天平。
- (2) 烘箱。
- (3) 空气采样器:流量范围为 0.1~1.0 L/min。采样流量为 0.4 L/min 时,相对误差小于 $\pm 5\%$ 。
- (4) 恒温、半自动连续空气采样器:采样流量为 0.2 L/min。
- (5) 吸收瓶:可装 10 mL、25 mL 或 50 mL 吸收液的多孔玻璃板吸收瓶,液柱高度不低

于 80 mm。使用棕色吸收瓶或采样过程中吸收瓶外罩黑色避光罩。新的多孔玻璃板吸收瓶或使用后的多孔玻璃板吸收瓶,应用盐酸溶液(体积比 1 : 1)浸泡 24 h 以上,用清水洗净。

(6) 氧化瓶: 可装 5 mL、10 mL 或 50 mL 酸性高锰酸钾溶液的洗气瓶,液柱高度不能低于 80 mm。使用后,用盐酸羟胺溶液浸泡洗涤。

(7) 分光光度计。

(8) 电热炉。

(9) 水浴锅。

(10) 具塞比色管: 10 mL。

(11) 棕色容量瓶: 100 mL、500 mL、1000 mL。

(12) 移液管: 1 mL、2 mL、5 mL、10 mL、25 mL、50 mL。

(13) 滴管。

2. 主要试剂

除非另有说明,实验中所用试剂均为分析纯,操作中所用水均为新制备的去离子水。

(1) 酸性高锰酸钾溶液(KMnO_4 , 25 g/L): 称取 25 g 高锰酸钾,置于 1000 mL 烧杯中,溶解于 500 mL 水中,可将溶液稍微加热使药剂加速溶解,向溶液中加入 500 mL 硫酸溶液(1 mol/L),搅拌均匀,转移到棕色瓶中保存、备用。

(2) N-(1-萘基)乙二胺盐酸盐贮备液 $[\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2 \cdot 2\text{HCl}, 1 \text{ g/L}]$: 准确称取 0.5 g N-(1-萘基)乙二胺盐酸盐,溶解于适量水中,转移至 500 mL 容量瓶中,用水稀释、定容至标线,然后转移到棕色容量瓶中,于冰箱中 4℃ 下,密封、避光、冷藏,可稳定保存 3 个月,备用。

(3) 显色液: 称取 5 g 对氨基苯磺酸($\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$),溶解于 40~50℃ 的热水中,待溶液冷却至室温后,转移到 1000 mL 棕色容量瓶中;分别加入 50 mL N-(1-萘基)乙二胺盐酸盐贮备液、50 mL 冰醋酸,用水稀释、定容至标线。将溶液置于冰箱中,4℃ 下、密封、避光、冷藏,可稳定保存 3 个月备用。若溶液呈现淡红色,则应当重新配制。

(4) 吸收液: 将显色液、水按照 4 : 1 体积比例混合得到。该吸收液的吸光度应当不大于 0.005。

(5) 亚硝酸盐标准贮备液(NO_2^- , 250 $\mu\text{g/mL}$): 准确称取 0.375 g 亚硝酸钠(NaNO_2 、优级纯,110℃ 下干燥至恒重)溶解于水中,转移至 1000 mL 棕色容量瓶中,用水稀释、定容至标线。将该溶液置于冰箱中,4℃ 下、密封、避光、冷藏,可稳定保存 3 个月备用。

(6) 亚硝酸盐标准使用液(NO_2^- , 2.5 $\mu\text{g/mL}$): 准确移取 1 mL 亚硝酸盐标准贮备液,置于 100 mL 容量瓶中,用水稀释、定容至标线,备用。该溶液需要现用现配。

(7) 盐酸羟胺溶液: 0.2~0.5 g/L。

(8) 硫酸溶液(1/2 H_2SO_4 , 1 mol/L): 移取 15 mL 浓硫酸,缓慢匀速地加到 500 mL 水中,搅拌均匀,待溶液冷却后,转移到 500 mL 容量瓶中,保存备用。

四、实验步骤

1. 样品的采集与保存

短时间采样(1 h 以内): 取 2 只分别装有 10 mL 吸收液的多孔玻璃板吸收瓶,1 只内装 5~10 mL 酸性高锰酸钾溶液的氧化瓶,液柱高度均不低于 80 mm。用尽量短的硅橡胶管,

将氧化瓶串联在 2 只吸收瓶之间,以 0.4 L/min 流量采样 4~24 L。

长时间采样(24 h):取 2 只大型多孔玻璃板吸收瓶,装入 25 mL(或 50 mL)吸收液,保证液柱高度不低于 80 mm,标记液面位置。另取 1 只装有 50 mL 酸性高锰酸钾溶液的氧化瓶,将氧化瓶串联在 2 只吸收瓶之间,将吸收液温度控制在 $(20 \pm 4)^\circ\text{C}$,以 0.2 L/min 的流量采样 288 L。

在采样、运输、存放过程中,应当避免阳光照射。采集所得样品应尽快分析。若不能及时测定,应将样品置于冰箱中, $0 \sim 4^\circ\text{C}$ 条件下,密封、避光、冷藏,可稳定保存 3 d,有效备用。

2. 校准曲线的绘制

取 6 支 10 mL 的具塞比色管,参考表 17-1 中配制设定,制备亚硝酸盐标准溶液系列。

表 17-1 亚硝酸盐标准溶液系列

编 号	0	1	2	3	4	5
亚硝酸钠标准使用液体积/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/mL	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00
NO_2^- 浓度/ $(\mu\text{g/mL})$	0.00	0.10	0.20	0.30	0.40	0.50

将各比色管摇动均匀,暗处静置 20 min(室温低于 20°C 时,至少静置 40 min),用 10 mm 光程比色皿,于 540 nm 波长处,以水为参比溶液,测量吸光度。扣除空白吸光度后,对应 NO_2^- 的质量浓度($\mu\text{g/mL}$),用最小二乘法计算,得到标准曲线的回归方程。

3. 试样的测定

将采样所得吸收液静置 20 min(室温低于 20°C 时,至少静置 40 min),用水将采样瓶中吸收液稀释、定容至标线,摇动均匀。

用 10 mm 光程比色皿,于 540 nm 波长处,以水为参比溶液,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,但稀释不超过 6 倍。

五、实验结果分析

(1) 空气中 NO_2 浓度可以按照下式计算得到,即

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

(2) 空气中 NO 浓度可以按照以下方式计算得到,即

① 若以 NO_2 计算表示,则为

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

② 若以 NO 计算表示,则为

$$\rho'_{\text{NO}} = \frac{\rho_{\text{NO}} \times 30}{46}$$

(3) 空气中氮氧化物质量浓度(以 NO_2 为计, mg/m^3)可以按照下式计算得到,即

$$\rho_{\text{NO}_x} = \rho_{\text{NO}_2} + \rho_{\text{NO}}$$

式中: A_1 、 A_2 ——串联的第一只和第二只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 $\times$ mL/ μ g；

a ——标准曲线的截距；

V ——采样用吸收液体积, mL；

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

K ——NO 转化为 NO_2 的氧化系数为 0.68, 表示被氧化为 NO_2 、被吸收液吸收生成偶氮染料的 NO 的量, 与通过采样系统的 NO 总量的比例；

D ——气体样品吸收溶液的稀释倍数；

f ——Saltzman 实验系数(0.88, 当空气中 NO_2 质量浓度高于 0.72 mg/m^3 时, 取值 0.77)。

六、注意事项

(1) 在采集气样的过程中, 如果氧化管中有明显的沉淀物析出, 则应及时更换新管。一般情况下, 装有 50 mL 酸性高锰酸钾溶液的氧化瓶, 在隔日采样的工作强度下, 可使用 15~20 d。在采样过程中, 应当随时注意观察吸收液颜色变化, 避免因氮氧化物质量浓度过高而穿透吸收液。

(2) 采样、运输、存放过程中, 应当避免阳光照射。当气温超过 25°C 时, 长时间(不少于 8 h)的运输、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。

(3) 在每次采样过程中, 至少做 2 个现场空白。在实验测定过程中, 空白、试样和校准曲线试样的测定必须在同一批次中完成。

七、讨论与思考

- (1) 为什么从采样到样品存放过程中, 需要控制样品的环境温度? 对测定有什么影响?
- (2) 空气中的 NO 和 NO_2 是否都可以利用该实验方法单独测定?