



# 中华人民共和国国家环境保护标准

HJ 675-2013

代替GB/T 13906-1992

---

## 固定污染源排气 氮氧化物的测定 酸碱滴定法

Determination of nitrogen oxide emissions from stationary sources by  
acid-base titration method

(发布稿)

本电子版为发布稿。请以中国环境科学出版社出版的正式标准文本为准。

2013-11-21发布

2014-02-01实施

---

环 境 保 护 部 发 布

# 目 次

前 言 .....	II
1 范围 .....	1
2 引用标准 .....	1
3 方法原理 .....	1
4 干扰与消除 .....	1
5 试剂和材料 .....	1
6 仪器和设备 .....	2
7 样品 .....	3
8 分析步骤 .....	4
9 结果计算 .....	4
10 精密度和准确度 .....	5
11 质量保证和控制.....	5
12 废弃物处置 .....	6
附录 A (资料性附录) 采样原理示意图.....	7

---

## 前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》和《中华人民共和国大气污染防治法》，保护环境，保障人体健康，规范火炸药生产企业污染源氮氧化物监测方法，修订本标准。

本标准规定了火炸药生产过程中排出的硝烟尾气中所含的一氧化氮和二氧化氮以及其他氮氧化物的测定方法。

本标准是对《空气质量 氮氧化物的测定》（GB/T 13906-1992）的修订。

本标准首次发布于 1992 年。原标准主要起草单位为辽阳庆阳化工厂。本次为第一次修订。主要修订内容如下：

——根据标准适用范围，将原标准名称《空气质量 氮氧化物的测定》改为《固定污染源排气 氮氧化物的测定 酸碱滴定法》；

——删去原标准中酚二磺酸分光光度法等内容；

——根据实验结果，将酸碱滴定法检测下限由 1000 mg/m<sup>3</sup> 改为 200 mg/m<sup>3</sup>；

——增加了干扰与消除、质量保证和控制及附录 A 的内容。

——文字按最新标准规范进行了修改。

自本标准实施之日起，《空气质量 氮氧化物的测定》（GB/T 13906-1992）废止。

本标准由国家环境保护总局科技标准司组织修订。

本标准起草单位：国家环境分析测试中心，辽宁省辽阳市庆阳特种化工有限公司（原辽阳庆阳化工厂）。

参加方法验证的单位有：国家环境分析测试中心，辽宁省辽阳市庆阳特种化工有限公司，环保部标准样品研究所，北京理化测试中心，山东省青岛市环境监测中心站，黑龙江省哈尔滨市环境监测中心站。

本标准环境保护部 2013 年 11 月 21 日批准。

本标准自 2014 年 2 月 1 日起实施。

本标准由环境保护部解释。

# 固定污染源排气 氮氧化物的测定 酸碱滴定法

## 1 范围

本标准规定了测定火炸药生产过程排出的硝烟尾气中氮氧化物的酸碱滴定法。

本标准适用于火炸药工业硝烟尾气中一氧化氮、二氧化氮以及其他氮氧化物的测定。

本标准方法检出限为  $50 \text{ mg/m}^3$ ，测定范围为  $200 \text{ mg/m}^3 \sim 20000 \text{ mg/m}^3$ 。

## 2 引用标准

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

GB/T 16157 固定污染源排气中颗粒物测定与气态污染物采样方法

GB/T 16297 大气污染物综合排放标准

## 3 方法原理

以过氧化氢吸收液吸收火炸药工业硝烟尾气中一氧化氮和二氧化氮以及其他氮氧化物，氮氧化物被氧化后，生成硝酸。吸收液中的硝酸用氢氧化钠标准溶液滴定，根据其消耗体积计算氮氧化物浓度。

## 4 干扰与消除

本方法受其它酸碱性气体的干扰。当气体样品中含有硝酸雾时，采样瓶前应连接 1~2 支内装中性玻璃棉的三连球管，以滤除硝酸雾。

## 5 试剂和材料

除非另有说明，分析时所用试剂均使用符合国家标准的分析纯化学试剂。实验用水均使用无二氧化碳水。

### 5.1 无二氧化碳水

用蒸馏水或去离子水，临用前煮沸 15min，加盖冷却至室温，最终 pH 应大于 6。

### 5.2 过氧化氢： $\omega(\text{H}_2\text{O}_2) = 30\% (\text{V/V})$ ，优级纯。

### 5.3 过氧化氢吸收液： $\omega(\text{H}_2\text{O}_2) = 3\% (\text{V/V})$

于 1000 mL 棕色容量瓶中加入 100.0mL 过氧化氢 (5.2)，用水稀释至标线。使用当天配

制，避免阳光直射。

#### 5.4 氢氧化钠标准溶液： $c(\text{NaOH}) = 0.1\text{mol/L}$

称取 60g 氢氧化钠溶于 50mL 水中，摇匀，注入聚乙烯容器中，密闭放置至溶液清亮，量取上清液 7.5mL 置于 1000mL 容量瓶中，水稀释至标线，摇匀，移入聚乙烯瓶中保存。每次分析前均需对氢氧化钠标准溶液按下述方法进行标定。

称取于 105~110℃ 恒温干燥箱中干燥至恒重的基准试剂邻苯二甲酸氢钾( $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ )约 0.5g (准确至 0.0001 g)，加 100mL 水使之溶解，加入 2 滴酚酞指示剂，用待标定的氢氧化钠标准溶液滴定至浅红色为终点。并保持 30s 不褪色。同时用水做空白试验，氢氧化钠标准溶液的浓度 (mol/L)，按公式 (1) 进行计算。

$$c_{\text{NaOH}} = \frac{m \times 1000}{(V - V_0) \times 204.23} \quad (1)$$

式中： $c_{\text{NaOH}}$ ——氢氧化钠标准溶液浓度，mol/L；

$m$  ——称取邻苯二甲酸氢钾的质量，g；

$V_0$  ——滴定空白时，所耗氢氧化钠标准溶液体积，mL；

$V$  ——滴定苯二甲酸氢钾时消耗氢氧化钠标准溶液的体积，mL；

204.23 ——邻苯二甲酸氢钾( $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ )摩尔质量，g/mol。

#### 5.5 氢氧化钠标准使用液： $c(\text{NaOH}) = 0.0100\text{mol/L}$ 。

准确量取 10.00mL 氢氧化钠标准溶液 (5.4) 于 100mL 容量瓶中，用水稀释至标线，转入聚乙烯瓶中密封保存。

#### 5.6 酚酞指示剂， $\rho = 10\text{g/L}$ 。

称取 1g 酚酞，溶于少量 95%乙醇中，用乙醇 (95%) 稀释至 100mL。

#### 5.7 甲基红—次甲基蓝混合指示液。

称取 0.10g 甲基红和 0.10g 次甲基蓝于玛瑙研钵中，加入少量 95%乙醇，研磨至指示剂完全溶解为止。最后加 95%乙醇至 100 毫升，装入棕色瓶中，于暗处保存。

## 6 仪器和设备

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准 A 级玻璃量器。

#### 6.1 真空采样瓶：容积为 2000mL 左右，形状如图 1，壁厚可承受一个大气压力。

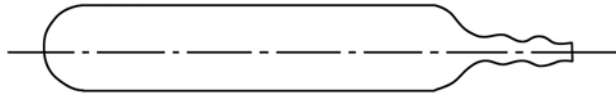


图 1 真空采样瓶

6.2 负压表：测量精度可达到 0.1kPa 或更好，最大量程达 101 kPa 以上；也可采用具有相同功效的 U 型管压力表。

6.3 真空抽气泵：能将样品吸收瓶抽真空至绝对压力等于或小于 10kPa。

6.4 硅橡胶管（氟橡胶管）或厚壁胶管： $\Phi=5\text{mm}\sim 8\text{mm}$ 。

6.5 水止夹。

6.6 采样瓶布套。

6.7 往返振荡器。

6.8 250mL 锥型瓶。

6.9 100mL 移液管。

6.10 碱式滴定管。

## 7 样品

### 7.1 采样位置和采样点

按 GB/T 16157 《固定污染源颗粒物测定与气态污染物采样方法》中 9.1.1 和 9.1.2 设置采样位置和采样点。

### 7.2 采样时间和频次

按 GB/T 16297 《大气污染物综合排放标准》中 8.2 设置采样时间和采样频次。

### 7.3 采样瓶的准备

将长度为 100mm 左右的硅橡胶管(5.8)连接于采样瓶细口处，用真空泵抽取瓶内空气。稍减压后，用 100mL 移液管分两次准确加入 200mL 过氧化氢吸收液(5.2)，套上采样瓶布套。

### 7.4 吸收瓶密封性检查及抽真空

启动泵抽真空于一定程度后，夹好水止夹，观察负压表指针，若在 1 分钟内负压下降超过 1.33kPa，应检查漏气原因并重接连接。将采样瓶减压抽真空，记录瓶内压力  $P_1$ ，夹好瓶夹。确保密封不漏。将此采样瓶拿至采样现场。

### 7.5 样品采集

检查采样管头部是否已塞好玻璃棉，各连接点是否稳妥。确认连接点正常后，将采样管伸入烟道，使采样嘴直对气流方向，先放空 5s~10s，使样品气体充满采样管。迅速将采样管与真空采样瓶连接，将气体缓慢吸入瓶内，至不冒气泡为止(大约 5s~10s)，立即夹好瓶夹，注意确保严紧不漏，取下采样瓶。

采样嘴与采样瓶之间连接管要尽量缩短，以减少采样误差。当管道内是负压时，采样管应与三通活塞连接。首先用真空泵从旁路先将气体充满采样管后再与采样瓶连接。

## 7.6 样品存放

将采好样的吸收瓶带回实验室，放置于阴暗处。

## 8 分析步骤

将采样后的真空采样瓶置于往返振荡器上(或用人工)振荡 10min~15min，放置 10 min~15min。测量瓶内余压( $P_2$ )，记录室温 ( $t$ )。

将全部吸收液转入干燥的容器中，用移液管吸取 50mL~100mL 试样溶液于干燥的 250mL 锥形瓶中，加 4~5 滴混合指示液(5.7)，用氢氧化钠标准溶液(5.5)滴定至亮绿色为终点，记录消耗体积( $V$ )。同时吸取相同体积的过氧化氢吸收液(5.2)做空白试验，记录试剂空白消耗体积( $V_0$ )。

## 9 结果计算

### 9.1 结果计算

氮氧化物含量按公式(2)计算：

$$\rho_{NOx} = \frac{(V - V_0) \cdot c \times 46.0 \times V_t \times 1000}{V_n \times V_d} \dots\dots\dots (2)$$

式中：  $\rho_{NOx}$  ——氮氧化物浓度(以  $NO_2$  计)，  $mg/m^3$ ；

$V$  ——滴定所分取试样溶液时消耗氢氧化钠标准溶液体积， mL；

$V_0$  ——滴定试剂空白溶液时消耗氢氧化钠标准溶液体积， mL；

$c$  ——氢氧化钠标准溶液浓度， mol/L；

46.0 —— $NO_2$  的摩尔质量， g/mol；

$V_t$  ——吸收液样品总体积， mL；

$V_d$  ——滴定时分取样品溶液体积， mL；

$V_n$  ——换算为标准状况下(0<sup>0</sup>C, 101.325kPa)的采样体积, L。

$V_n$ 按公式(3)计算:

$$V_n = V_s \times \frac{273}{273+t} \times \frac{P_2 - P_1}{101.325} \dots\dots\dots (3)$$

式中:  $V_s$  ——室温下采样体积(采样瓶体积与吸收液体积之差; 采样瓶体积用称量装满采样瓶的水的重量进行校正), L;

$t$  ——室温, °C;

$P_2$  ——采样后在  $t$  °C下真空瓶内压力, kPa;

$P_1$  ——采样前真空瓶内压力, kPa。

## 9.2 结果表示

计算结果保留到整数位。

## 10 精密度和准确度

六家实验室对3种浓度分别为 3370 mg/m<sup>3</sup>, 2140 mg/m<sup>3</sup> 和 534 mg/m<sup>3</sup> 的二氧化氮标气进行了测定, 精密度和准确度结果见表1。

表1 六家实验室内重复性测定结果

标气浓度 (mg/m <sup>3</sup> )	实验室内相对标准偏差 (%)		重复性 限 $r$ (%)	实验室间 标准偏差 (%)	再现性 限 $R$ (%)	相对误差 (%)	
	范围	平均值				范围	平均值±2 ×标准偏差
3370	0.9 ~ 7.0	3.4	11.2	3.7	13.2	-1.1 ~ -7.9	-2.9 ± 7.2
2140	1.8 ~ 6.7	4.0	14.6	2.5	21.9	-0.8 ~ -5.2	-1.3 ± 5.0
534	1.0 ~ 9.9	7.2	12.2	3.3	22.1	-0.7 ~ -8.5	-4.8 ± 6.3

## 11 质量保证和控制

11.1 现场测定应准备全程序空白。此空白测定值应小于方法检出限。

11.2 采样后样品应恢复室温后再进行分析, 这样在计算采样体积时可以不计饱和蒸汽压的影响。

11.3 采样前应仔细检查采样系统是否漏气。启动泵抽真空至一定程度后关紧活塞, 观测真空表1分钟内其读数变化应小于 1.33Kp (或 10mm 汞柱)。

11.4 因为本标准规定的采样操作在很短时间内完成, 采样体积相当小, 所以所获得的结果将



---

是氮氧化物的瞬间测量，仅仅当排放气体混合均匀，浓度变化不大时，代表其排放状态。为保证样品的代表性，推荐同时采集多个样品，取平均值。

## 12 废弃物处置

实验中产生的废液应定期收集，按实验室废物进行安全处理。必要时委托有资质的单位进行处置。

## 附录 A (资料性附录) 采样原理示意图

本标准采用真空采样法采集固定污染源排气中氮氧化物。采样分为3个阶段：1、准备阶段。将真空采样瓶中移入吸收液后，与事先已连接气压计和真空泵的抽滤瓶连接（图1）；2、将已抽好真空的真空采样瓶放入采样口采样（图2）；3、结束采样后测量瓶内大气压（图3）。具体操作步骤请参照本标准§7.3~§7.6及第8章执行。

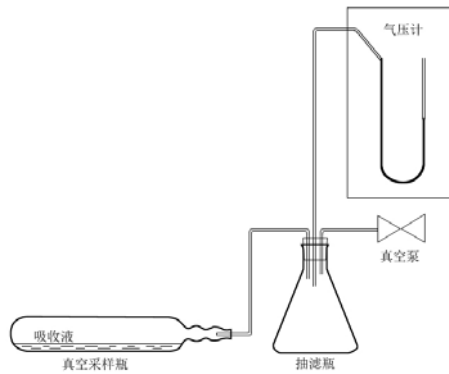


图 1 采样前真空瓶抽真空示意图

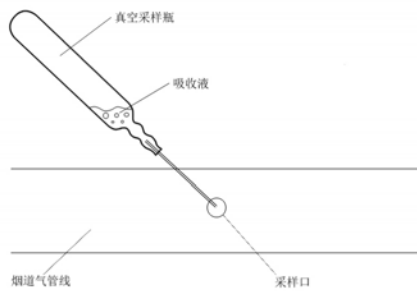


图 2 采样示意图

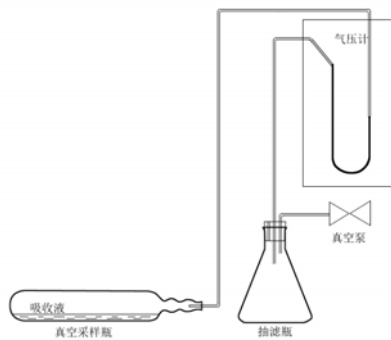


图 3 采样后测量真空瓶内大气压示意图