

H J

国家環境保護総局規格

HJ/T42-1999

固定污染源排ガス中の窒素酸化物の測定

——紫外分光光度法

Stationary source emission___ Determination of nitrogen oxide___

Ultraviolet spectrophotometric method

1999-08-18 公表

2000-01-01 実施

国 家 環 境 保 護 総 局 公 表

国家環境保護総局規格

固定汚染源排ガス中の窒素酸化物の測定

——紫外分光光度法

HJ/T42-1999

Stationary source emission____ Determination of nitrogen oxide____

Ultraviolet spectrophotometric method

1 適用範囲

- 1.1 本規格は固定汚染源排ガス中の窒素酸化物（NO_x）の測定に適用する。
- 1.2 採取されたサンプルの体積が 1 L の場合、本方法の窒素酸化物の検出限界は 10mg/m³ であり、定量測定の濃度下限は 34mg/m³ である。また、希釈しない場合、測定の濃度上限は 1730mg/m³ である。

2 測定原理

サンプルガスは希硫酸—過酸化水素吸収液の入った瓶に集められると、窒素酸化物が酸化・吸収されて、吸収液中において NO₃⁻ の形になる。そして、210nm における NO₃⁻ の吸光度を測定する。

3 引用規格

下記規格中に含まれる項目は、本規格に引用されることで、本規格の項目となる：

GB 16297—1996 大気汚染物質総合排出基準

GB 16157—1996 固定汚染源排ガス中の粒子状物質の測定およびガス状汚

染物質のサンプリング方法

4 試薬と材料

別途言及しない限り、本分析において国家規格に適合している分析純試薬および蒸留水を使用する。

4.1 硫酸： $\rho=1.84\text{ g/ml}$

4.2 過酸化水素：30% (m/V)

4.3 硝酸カリウム：標準試薬

4.4 過酸化水素溶液： $c=3\%$ (m/V)

4.5 硝酸カリウム標準貯蔵液

前もって 105-110 で2時間乾燥処理した硝酸カリウム (4.3) 2.198g を正確に秤量し、水に溶かしてから 1000ml の容量瓶に移す。次に水で目盛線まで希釈する。この溶液は 1ml 当り NO_2 1000 μg を含む。

4.6 硝酸カリウム標準使用液

硝酸カリウム標準貯蔵液 (4.5) 10ml を正確に吸い取って 1000ml の容量瓶に入れる。次に水で所定目盛線まで希釈する。この溶液は 1ml 当り NO_2 10 μg を含む。

4.7 吸収液

1000ml の容量瓶に約 500ml の水を入れ、硫酸 (4.1) 2.8ml をゆっくり添加する。次に 3%過酸化水素 (4.4) 6ml を添加し均一に攪拌した後、水を目盛線まで添加する。この溶液は褐色瓶に入れて暗所に保存すること。また使用時は日光の直射を避けること。本溶液の有効期間は1週間である。

5 装置

5.1 分光光度計：紫外線測定部と 1cm の石英セルを備える。

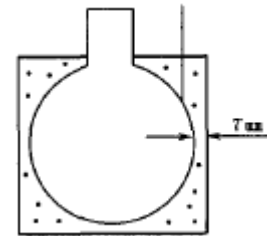
5.2 サンプリング装置：

5.2.1 サンプルリング管

適宜サイズの硬質ガラスまたはテフロンの管材からなり、加熱によって湿気の結露を防止ことができる加湿カバーを備える。

5.2.2 サンプル吸収瓶

1 L または 2 L の丸底フラスコ。瓶の口と三方バルブと摺り口でつなぐ。フラスコの肉厚は一大気圧の圧力に耐えることができ、さらに外周は発泡スチロールで包まれている。寸法は図示の通りである。



フラスコ、発泡スチロール外側
および温度計挿入孔

5.2.3 ガラス三方バルブ

サンプル吸収瓶（5.2.2）と摺り口でつなぐことができるもの。

5.2.4 負圧計

測定精度は最低 0.5kPa 以上あり、測定の上限は 90kPa 以上。負圧計が入手できない場合、同等性能を持つ U 型圧力計を使用してもよい。

5.2.5 真空ガスポンプ

サンプル吸収瓶を絶対圧力が 10kPa 以下までの真空状態に吸引することができるもの。

5.2.6 温度計

測定範囲が-5～50 で、1 刻みの分解能を有するもの。

5.2.7 接続管

内壁にテフロン薄膜を備えたゴム管。

5.3 ガラスウール

5.4 真空活栓グリース

5.5 ガラス二方バルブ

6 サンプルの採取と保存

6.1 サンプル位置およびサンプリングポイント

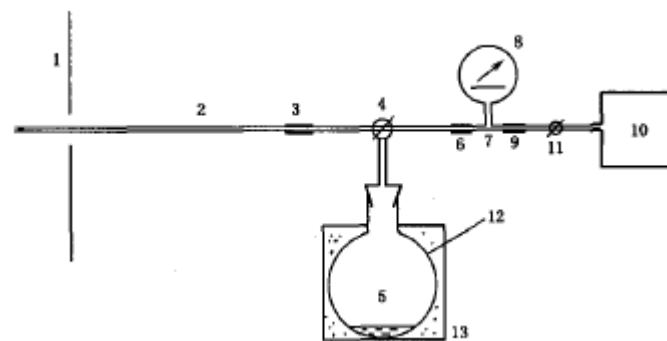
GB 16157-1996 の 9.1.1 および 9.1.2 にしたがってサンプリング位置およびサンプリングポイントを設定する。

6.2 サンプルング時間とサンプリング頻度

GB 16297-1996 の 8.2 にしたがってサンプリング時間およびサンプリング頻度を設定する。

6.3 サンプルング装置の接続

二方バルブ（5.5）と三方バルブ（5.2.3）の活栓及び吸引瓶につなぐ摺り口部分に真空活栓グリースを塗り、サンプリング管先頭部に適量のガラスウールを詰め込む。次に、吸収瓶に 25.0ml の吸収液(4.7)を入れてから下図のように接続する。接続管は出来るだけ短くすること、また密封性を確保し確実に接続されていることを確認すること。



1. 排気管 2. サンプルング管 3. 6. 9. 接続口 4. 三方バルブ 5. サンプル吸収瓶
7. 三方継ぎ手 8. 負圧計 10. 真空ポンプ 11. 二方バルブ 12. 温度計
13. 発泡スチロール外側

6.4 サンプルング前のチェック

サンプルングを行う前に、まずサンプルング管先頭部にガラスウールが適量詰めているか、各接続部がしっかり接続しているかをチェックし、次に、サンプル吸収瓶の密封性をチェックする。真空ポンプを起動して一定の真空度に達した後、二方バルブを閉めて真空計の針を読む。1 分間以内に真空低下が 1.3kPa を越えた場合、ガス漏れの点検を行い、接続をやり直す。さもないければ、サンプルングを実施してよい。

6.5 サンプルング

吸収瓶内の真空度をマイナス 70～90kPa に吸引してから、三方バルブを回して吸収瓶を閉める。サンプルング管で排気管内のガスを 3 分間吸引することで配管内部洗浄する。次三方バルブの活栓を回してサンプルング管内のガスを速やかに吸収瓶内に導入し吸収瓶を閉める。三方バルブに繋いだままの状態で吸収瓶をサンプルング装置から外し、5 分間振ってから（注：太陽光の直射を避けること）実験室に持ち帰る。

吸収瓶真空吸引時、およびサンプルング後の温度と大気圧を記録しておく。

6.6 サンプルの保存

サンプルの入った吸収瓶を実験室に持ち帰った後、暗処に保存する。保存時間は 16h 以上とする。

7 分析手順

7.1 校正曲線を作成する

100ml の容量瓶 5 つを用意し、それぞれ 0.00、5.00、10.0、15.0、および 20.0ml の KNO_2 標準使用液(4.6)を添加し、さらにそれぞれの容量瓶に 5.00ml の吸収液（4.7）を添加してから、水で目盛線まで希釈する。次に、紫外分光光度計を用いて波長 210nm のところで、空白を参照にして吸光度を測定する。吸光度を縦軸にし、対応する NO_2 含量（ μg ）を横軸にして校正曲線を引き、さらに校正曲線の直線回帰方程式を求める。

7.2 サンプルの分析

実験室に持ち帰って 16h 保存後のサンプル (6.6) を、さらに 2 分間振る。次に三方バルブを開放にしてからそれを取り外す。各サンプルから正確に 5.00ml の吸収液を吸い取って 100ml の容量瓶に入れてから水で目盛線まで希釈する。最後に校正曲線を作成する場合と同様な手順でサンプルの分析を行う。

8 計算および結果表示

8.1 サンプルング体積の計算

$$V_{nd} = (V_b - V_i) \times \frac{273}{101300} \times \left(\frac{P_f - P_{fv}}{273 + t_f} - \frac{P_i - P_{iv}}{273 + t_i} \right)$$

符号の説明：

V_b —— 吸収瓶およびバルブの容積（重量法で校正すること）、L；

V_i —— 吸収液の体積、L；

P_f —— サンプルング前の吸収瓶内の圧力、Pa；

P_i —— サンプルング後の吸収瓶内の圧力、Pa；

t_f —— サンプルング前の吸収瓶内の圧力温度、℃；

t_i —— サンプルング後の吸収瓶内の圧力温度、℃；

P_{fv} —— 温度が t_f の時の飽和水蒸気の圧力、Pa；

P_{iv} —— 温度が t_i の時の飽和水蒸気の圧力、Pa；

V_{nd} —— 標準状態に換算した時のサンプルリング体積、L。

8.2 サンプル中の窒素酸化物の計算

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

符号の説明：

c —— サンプル中の窒素酸化物の濃度、 mg/m^3 ；

W —— 校正曲線から、または回帰方程式の計算から得られた窒素酸化物(NO_2 で計算)の質量、 μg ；

V_{nd} —— 同 8.1。

5 —— 吸収液体積が 25ml で、その中から 5ml を取り出して測定する場合の係数。測定のために取り出した量が異なる場合、この係数はそれに応じて変えること。

8.3 窒素酸化物「排出濃度」の算出

GB 16157-1999 の 11.1.2 および 11.1.4 にしたがって窒素酸化物の「排出濃度」を算出する。

8.4 窒素酸化物「排出速度」の算出

GB 16157-1999 の 11.1.4 にしたがって窒素酸化物の「排出速度」を算出する。

9 精度および正確度

9.1 本方法の精度

5つの実験室でそれぞれ濃度が $367 \text{ mg}/\text{m}^3$ の統一サンプルを測定した場合、繰り返し測定時の標準偏差は $10 \text{ mg}/\text{m}^3$ で、繰り返し測定の相対標準偏差(変動係数)は 2.9%であり、繰り返し精度は $28 \text{ mg}/\text{m}^3$ である。また、測定の再現性標準偏差は $11 \text{ mg}/\text{m}^3$ で、再現性相対標準偏差(変動係数)は 3.3%であり、再現性は $32 \text{ mg}/\text{m}^3$ である。

5つの実験室が共同で、ある硝酸製造所の排ガスをサンプリングし、それぞれ別に採集したサンプルを測定した。測定結果の相対標準偏差は 3.8%であった。

9.2 本方法の正確度

5つの実験室でそれぞれ濃度が 367 mg/m^3 の統一サンプルを測定した場合、測定総平均値の相対誤差は 4.9%であり、各実験室測定平均値の相対誤差は 2.4%-6.8%の間にある。

10 説明

濃度が高いサンプルに対しては、サンプリング前に吸収瓶内の吸引真空度を下げるか、または分析のために取り出す吸収液の量を減らす。また、濃度が低いサンプルに対しては、分析のために取り出す吸収液の量を増やす。これによって測定範囲を広げることができる。ただし、標準液シリーズとサンプル溶液の基本組成が同じになるように注意すること。

付加説明：

本規格は国家環境保護総局科学技術標準司によって提出されたものである。

本規格は上海市環境監測センターの責任で執筆されたものである。

本規格の主要執筆者：支克正、周怡、靳茂霞

本規格の解釈は中国環境監測総センターに委任する。