

H J

国家環境保護総局規格

HJ/T43-1999

---

固定汚染源排ガス中の窒素酸化物の測定

N- (1-ナフチル) エチレンジアミン二塩酸塩分光光度法

Stationary source emission \_\_\_ Determination of nitrogen oxide \_\_\_

N (1-naphtye) -ethylenediamine dihydrochloride

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 HJ/T43-1999

N- (1-ナフチル) エチレンジアミン二塩酸塩分光光度法

Stationary source emission \_\_\_ Determination of nitrogen oxide \_\_\_

N (1-naphtye) -ethylenediamine dihydrochloride

spectrophotometric method

---

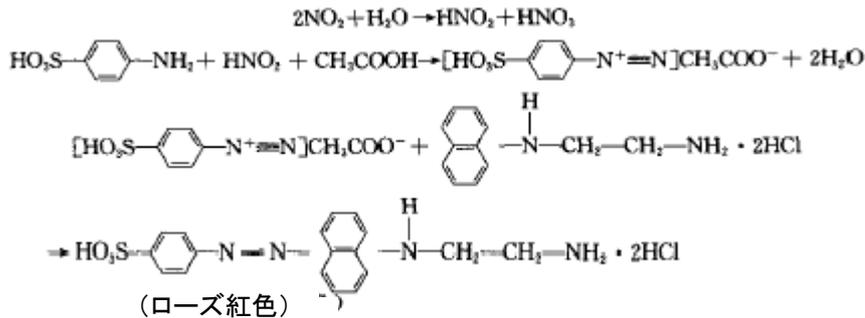
## 1 適用範囲

- 1.1 本規格は固定汚染源排ガス中の窒素酸化物 (NO<sub>x</sub>) 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、本方法の定性検出濃度は 0.7mg/m<sup>3</sup> であり、定量測定の濃度範囲は 2.4~208mg/m<sup>3</sup> である。さらに濃度の高いサンプルの場合、希釈の方法を利用して測定する。
- 1.3 オゾン濃度が窒素酸化物濃度の 5 倍以上、また二酸化硫黄の濃度が窒素酸化物濃度の 100 倍以上共存している場合、窒素酸化物測定結果に対して影響を与える。

## 2 測定原理

窒素酸化物 (NO<sub>x</sub>) は一酸化窒素 (NO) と二酸化窒素 (NO<sub>2</sub>) 等を含む。サンプリング時、ガス中の一酸化窒素などの低価酸化物はまず三酸化クロムによって二酸化窒素に酸化される。二酸化窒素が吸収液によって吸収された後、亜硝酸と硝酸に変換される。その中の亜硝酸が p-アミノベンゼンスルホン酸とジアゾ化を起こし、さらに N- (1-ナフチル) エチレンジアミン二塩酸塩とカップ

リングし、ローズ紅色を呈する。この色の濃さを、分光光度法で測定する。



### 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亜硝酸イオンを含まない脱イオン水を使用する。

- 4.1 p-アミノベンゼンスルホン酸
- 4.2 氷酢酸
- 4.3 N-(1-ナフチル) エチレンジアミン二塩酸塩
- 4.4 三酸化クロム
- 4.5 海砂 (または川砂)
- 4.6 塩酸： $\rho=1.19\text{g/ml}$
- 4.7 亜硝酸ナトリウム
- 4.8 吸収貯蔵液

p-アミノベンゼンスルホン酸 (4.1) 5.0g を秤量し、ガラスロートを介して直接 1000ml の容量瓶に入れる。次に 50ml の氷酢酸 (4.2) と 900ml の水を添加し、蓋をしてから振って溶解させる。p-アミノベンゼンスルホン酸が完全に溶解した後、0.050g の N- (1-ナフチル) エチレンジアミン二塩酸塩 (4.3) 「N- (1-naphtye) -ethylenediamine dihydrochloride 」を添加し溶解してから水で目盛線まで希釈する。この溶液は吸収貯蔵液で、褐色瓶に入れて冷蔵庫にて 2 ヶ月保存できる。保存の際、テフロンシールテープを用いて瓶の口を密閉して空気と貯蔵液との接触を防ぐ。

#### 4.9 吸収使用液

貯蔵液 (4.8) と水を 4:1 の割合で混合する。該吸収使用液の吸光度は 0.05 を超えてはならない。

#### 4.10 三酸化クロム-海砂 (または川砂) 酸化管

20-40 メッシュの海砂 (または川砂) (4.5) を篩い取り、12%塩酸 (4.6) 溶液に一夜浸した後、水で中性まで洗い、熱乾燥させる。三酸化クロム (4.4) と乾燥させた海砂 (または川砂) を 1:20 (W/W) の割合で混合し、少量の水を入れて均一に混ぜてしてから赤外ランプ照射、またはオーブンで 105℃熱乾燥させる。乾燥の間は数回混ぜるとよい。こうやって調製された三酸化クロム-砂はパラパラの分散状態になっている。もし粘着している場合、三酸化クロムの割合が多いことを意味し、再度調製すること。

調製した三酸化クロム-砂を約 8g 秤量し、双球ガラス管 (5.5) に充填する。管の両端に少量の脱脂綿を用いてよく塞ぎゴム管またはプラスチック管からなるキャップで酸化管の両端を密封する。使用する際、酸化管と吸収瓶との間に短いチューブで接続することで、採取されたガスとゴム管との接触を最小限にして窒素酸化物が吸収されることを防ぐ。

#### 4.11 亜硝酸ナトリウム標準貯蔵液 : $c(\text{NO}_2^-) = 100\mu\text{g/ml}$ 。

粒状亜硝酸ナトリウム (4.7) ( $\text{NaNO}_2$  : 前もってデシケーターに 24h 以上乾燥保存) を 0.1500g 秤量し、水で溶かしてから 1000ml の容量瓶に入れて、水を目

盛線まで添加する。この溶液は褐色瓶に入れて冷蔵保存することで、3ヶ月間は安定である。

#### 4.12 亜硝酸ナトリウム標準使用液： $c(\text{NO}_2^-)=10.0\mu\text{g/ml}$ 。

使用直前、亜硝酸ナトリウム標準貯蔵液（4.11）を10.0mlを吸い取り、100mlの容量瓶に入れてから水を目盛線まで添加し振って均一混ぜる。

## 5 装置

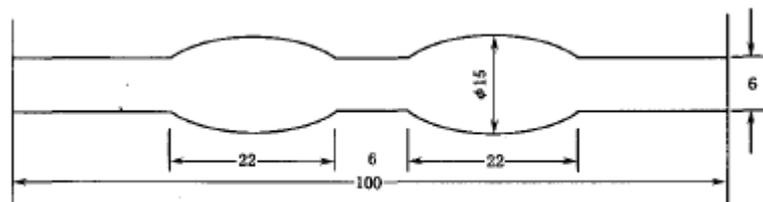
5.1 分光光度計：1cmの比色セルを備える。

5.2 ポーラスガラス板吸収瓶：125ml。

5.3 ベッセル比色管。

5.4 氷袋。

5.5 双球ガラス管（図参照）。



双球ガラス管(単位:mm)

#### 5.6 サンプルング装置

GB-16157-1996の9.3 サンプルング装置の設置を参照。

##### 5.6.1 サンプルング管

材質はステンレス、硬質ガラスまたはテフロンで、直径6~8mmの管材。140℃以上まで加熱可の保温カバーを備える。

##### 5.6.2 サンプル吸収装置

125ml ポーラスガラス板吸収瓶（5.2）。

### 5.6.3 流量計測装置

GB-16157-1996 の 9.3.6 を参照。

### 5.6.4 吸引ポンプ

GB-16157-1996 の 9.3.7 を参照。

### 5.6.5 接続管

軟質テフロン管（必要に応じて熱い端の接続に使用）およびゴム管。

## 6 サンプルの採取と保存

### 6.1 サンプルング位置およびサンプルングポイント

GB 16157-1996 の 9.1.1 および 9.1.2 にしたがってサンプルング位置およびサンプル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ルング頻度

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

### 6.3 サンプルング装置の接続

GB 16157-1996 の 9.3 の図 28 を参考に、サンプルング管、サンプル吸収装置、流量計測装置、および吸引ポンプの順でサンプルングシステムを接続してから密封性と信頼性をチェックする。接続管は軟質テフロン管、または内壁にテフロン膜を備えたゴム管を使用し、できるだけ短くすること。

### 6.4 サンプルング

手順に従って空のポーラスガラス板吸収瓶 1 つ、酸化管 (4.10) 1 本、および 75ml の吸収液 (4.9) の入ったポーラスガラス板吸収瓶 2 つを縦列に接続してサンプル吸収装置とする。これをサンプルングシステムに組み込み氷浴に入れる。

0.05~0.2L/min の流量で、2 つ目の吸収瓶がローズ紅色に変色するまでガスを収集する。サンプリングを終了し、ガス流量、サンプリング時間、温度、大気圧を記録しておく。吸収瓶の出入り口を密封し、遮光して実験室に持ち帰る。

## 6.5 サンプルの保存

採取されたサンプルは冷蔵庫に入れて 3~5℃ で保存し、24h 以内に測定を完了すること。

## 7 分析手順

### 7.1 校正曲線の作成

下表にしたがって 25ml 比色管の中で標準色のシリーズを作成する。

表. 亜硝酸ナトリウム標準色列

管の番号	0	1	2	3	4	5	6	7
標準液、ml	0	0.2	0.4	0.6	0.8	1.00	1.20	1.50
吸収原液、ml	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0
水、ml	5.0	4.80	4.60	4.40	4.20	4.00	3.80	3.50
亜硝酸イオン量、 $\mu\text{g}$	0	2.00	4.00	6.00	8.00	10.0	12.0	15.0
亜硝酸イオン濃度、 $\mu\text{g/ml}$	0	0.080	0.16	0.24	0.32	0.40	0.48	0.60

上記各管の液を均一に混合し、直射日光を避けて 15min 放置した後、波長 540nm のところで、1cm 比色セルを用いて、水を参照液として吸光度を測定する。吸光度対亜硝酸イオン濃度 ( $\mu\text{g/ml}$ ) の形で校正曲線を引き、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

サンプル採取後、それぞれ 2 つの吸収瓶の中の吸収液を吸い取って、1cm 比色セルを用いて、校正曲線を作成する時と同様な条件で吸光度を測定し、同時に空白吸収液の吸光度を測定する。

## 8 計算および結果表示

### 8.1 サンプル中の窒素酸化物濃度の計算

$$c[\text{窒素酸化物 (NO}_2, \text{ mg/m}^3\text{ )}] = \frac{c' \cdot V_i}{0.72 \times V_{\text{nd}}} \times F \quad (1)$$

ただし、

$c$  —— ガス中の窒素酸化物濃度、 $\text{mg/m}^3$ ；

$c'$  —— サンプル溶液中の亜硝酸イオン濃度、 $\mu\text{g/ml}$ 、校正曲線

または回帰方程式の傾きから求められる；

$V_i$  —— サンプル溶液の体積、 $\text{ml}$ ；

0.72 ——  $\text{NO}_2$ （気）を  $\text{NO}_2^-$ （液）に変換するための係数；

$P_i$  —— サンプルリング後の吸収瓶内の圧力、 $\text{Pa}$ ；

$V_{\text{nd}}$  —— 標準状態に換算した時のサンプルリング体積、 $\text{L}$

$F$  —— サンプル濃度が高い場合の希釈倍率。

$V_{\text{nd}}$  は GB16157-1996 の 10.1 または 10.2 に準じて計算する。

### 8.2 窒素酸化物「排出濃度」の算出

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

### 8.3 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 精度

5つの実験室においてそれぞれ濃度が 0.210 mg/L の統一サンプルを測定した場合、繰り返し標準偏差は 0.0015mg/L で、繰り返し相対標準偏差（変動係数）は 0.7%であり、繰り返し精度は 0.0042mg/L である。また、測定の再現性標準偏差は 0.007mg/L で、再現性相対標準偏差（変動係数）は 3.3%であり、再現性は 0.020 mg/L である。

5つの実験室が共同でひとつの固定源の排ガスをサンプリングし、それぞれの実験室で測定した結果、各実験室の測定精度（相対標準偏差）は 5.8%-15.9%の間であった。

### 9.2 正確度

5つの実験室でそれぞれ濃度が 0.210 mg/L 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 0.95%であり、各実験室の測定平均値の相対誤差は 0-4.5%の間にある。実サンプルへの標準添加回収試験における回収率の各実験室の平均値が 88.4%~101%の間に分布している。

## 10 説明

10.1 光の照射によって吸収液が呈色することや空気中の窒素酸化物を吸収することでブランク値が増大することを防ぐために、吸収液は遮光する。また長時間空気に曝してはならない。

10.2 酸化管は相対湿度が 30%~70%の雰囲気下で使用することに適している。空気中の湿度が 70%以上の場合、酸化管をこまめに交換した方がよい。また、30%以下の場合、使用する前に、水面を通過した湿った空気を酸化管に流し、1h 平衡させること。使用している間、酸化管が吸湿して固まるまたは緑色に変色することがないかを常に注意すること。固まった場合は流れに対する抵抗が大

きくなるので、流量に影響を与える。また、緑色に変色した場合は酸化管の失効を意味する。各酸化管の圧力抵抗の差は 1.33pKa を越えないことが望ましい。

10.3 亜硝酸ナトリウム（固体）は適切に保存すること。小さなサンプル瓶に小分けして使用するとよい。また、試薬瓶およびサンプル瓶の口は密封して空気と湿気の侵入を防ぐ。

10.4 吸収液が三酸化クロムに汚染された場合、黄色っぽい茶色に変色する。汚染されたサンプルは使用しないこと。

10.5 通常、本方法の校正曲線の残差に対する標準偏差は 0.002~0.007 で、対応する相関係数  $r$  0.9999~0.999、 $0.003 < |a| < 0.008$  である。

10.6 校正曲線を作成する際、各管へ亜硝酸ナトリウム標準使用液を添加するときは、均一でゆっくりとした速度で行うことで、直線性の高い曲線が得られる。

10.7 管路の排煙温度が室温の場合、サンプリング瓶を氷浴に入れずにサンプリングしてもよい。

---

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：周怡、支克正、肖兵。

本規格の解釈は中国環境監測総センターに委任する。