



中华人民共和国气象行业标准

QX/T 770—2025

大气亚硝酸观测系统技术要求 湿式长光 程吸光光度法

Technical requirements of monitoring system for atmospheric nitrous
acid—Water based long path absorption method

2025-05-19 发布

2025-10-01 实施

中 国 气 象 局 发 布

目 次

前言 III

引言 V

1 范围 1

2 规范性引用文件 1

3 术语和定义 1

4 系统组成与测量规则 1

5 技术要求 2

6 测试方法 4

附录 A(资料性) 大气亚硝酸浓度计算方法 6

参考文献 7

前 言

本文件按照 GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由全国气候与气候变化标准化技术委员会大气成分观测预报预警服务分技术委员会(SAC/TC 540/SC 1)提出并归口。

本文件起草单位：中国科学院化学研究所、中国气象科学研究院。

本文件主要起草人：葛茂发、王炜罡、廉超凡、项往、吴玲燕。

引 言

亚硝酸(HNO_2)在大气氧化过程中起着重要的作用,在污染严重的区域具有较高的浓度,是大气中羟基(OH)自由基的重要初级来源。同时 HNO_2 还是重要的活性氮物种,是对流层大气氮循环的关键物种,不仅对颗粒物形成起着重要的作用,而且对区域大气氧化性和臭氧生成具有重要贡献。大气 HNO_2 化学活性高,为避免仪器检测的误差,规范大气 HNO_2 的观测系统的各项技术要求,特制定本文件。

大气亚硝酸观测系统技术要求 湿式长光程吸光光度法

1 范围

本文件确立了基于湿式长光程吸光光度法测量大气亚硝酸的观测系统组成与测量规则,规定了其技术要求,描述了相应的测试方法。

本文件适用于基于湿式长光程吸光光度法测量大气亚硝酸技术系统的设计、生产、检测和应用。

2 规范性引用文件

本文件没有规范性引用文件。

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

衍生 derivatization

通过化学反应将样品中难于分析检测的物质转化为与其化学结构相似但易于分析、便于量化和分离的物质的方法。

4 系统组成与测量规则

4.1 系统组成

基于湿式长光程吸光光度法的大气亚硝酸观测系统应包括如图 1 所示的五大单元,分别为采样单元、衍生反应单元、光学检测单元、控制单元和标定单元。其中:

- a) 采样单元由玻璃螺旋管、采样泵等组成;
- b) 衍生反应单元由蠕动泵系统、溶液混合装置、气体捕集阱、颗粒物过滤等组成;
- c) 光学检测单元由光源、长光程吸光检测池、光纤、光纤光谱仪等组成;
- d) 标定单元由质量流量控制器、标准溶液混合装置等组成;
- e) 控制单元由集成化的仪器部件控制系统组成。

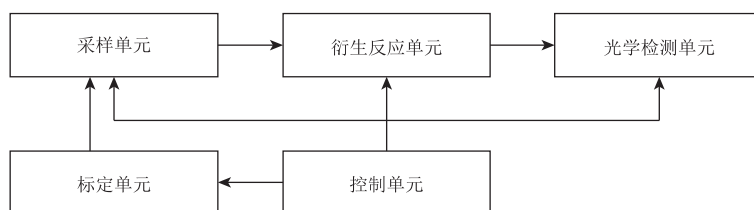


图 1 大气亚硝酸湿式长光程吸光光度法系统组成示意图

4.2 测量规则

气态亚硝酸通过采样单元转化为液态亚硝酸盐,随后亚硝酸盐在酸性环境下与对氨基苯磺酸反应生成重氮盐,再与 N-(1-萘基)-乙二胺二盐酸盐衍生反应生成偶氮染料,然后衍生反应后的溶液通入长光程吸收检测池在 550 nm 波长处测量吸光度定量衍生物浓度,以此来定量气态亚硝酸的大气浓度。

另外,湿式长光程吸光光度法使用双通道检测的方式实现误差的剔除。气态亚硝酸浓度的具体计算方法见附录 A。

5 技术要求

5.1 功能要求

5.1.1 基本要求

应符合下列要求:

- 气态亚硝酸全天候连续在线检测;
- 数据及仪器参数实时采集保存;
- 自动零点校正;
- 故障报警。

5.1.2 具体要求

5.1.2.1 采样单元

应符合下列要求:

- 具有原位吸收气态亚硝酸气体并转化为液态亚硝酸盐的功能;
- 使用避光防水的双通道螺旋管设计,具有对气态干扰物质同步测量和浓度差减的功能;
- 具有保持螺旋管恒定温度的功能,采样单元具有防雨功能。

5.1.2.2 衍生反应单元

应符合下列要求:

- 具有将吸收的液态亚硝酸盐溶液与配置的衍生液混合,衍生反应生成淡粉色染料的功能;
- 具有对衍生后的溶液进行气泡去除及颗粒物过滤的功能。

5.1.2.3 光学检测单元

应符合下列要求:

- 光源具有发生波长范围覆盖可见光的能力;
- 具有对染料物质进行覆盖可见光范围吸光光度检测的功能。

5.1.2.4 标定单元

应符合下列要求:

- 具有自动配气进行零点校准的功能;
- 使用亚硝酸盐标准溶液或气态亚硝酸标准气体,具有仪器标准曲线标定的功能。

5.1.2.5 控制单元

采用电路控制结构,具有对采样流量、液体流速、光源强度、零点校准气体流量、标准气体流量及浓

度等参数的调节控制功能。

5.2.1.6 数据记录系统

具有对光学检测单元的吸光光度数据进行存储及运算处理的功能,至少包括两个通道的吸光度、吸收波长强度、参比波长强度等参数。

5.2 性能要求

5.2.1 基本要求

湿式长光程吸光光度法的性能参数应符合表 1 中的性能基本要求。

表 1 湿式长光程吸光光度法性能基本要求

性能参数	性能指标
检测限	体积分数优于 5×10^{-12}
检测范围	体积分数 $5 \times 10^{-12} \sim 3 \times 10^{-8}$
时间分辨率	1 s~60 s
准确度	10%
第一通道吸收效率	优于 98%
气体采样流量	0.5 L/min~2 L/min
吸收液流量	0.4 mL/min~0.6 mL/min
设备工作环境要求	温度 $25\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 且相对湿度 5%~60%

5.2.2 具体要求

5.2.2.1 采样单元

应符合下列要求:

- 使用防压保温材质与衍生反应单元的管路连接;
- 采样管采用玻璃材质的螺旋管结构,并采用串联双通道设计;
- 采样管具备冷凝水恒温夹套,温度保持在 $25\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 0.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 范围内。

5.2.2.2 衍生反应单元

应符合下列要求:

- 配制溶液使用的超纯水,其电阻率应大于或等于 $18.2\text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$,配置溶液所需要的盐酸、磺胺、N-(1-萘基)-乙二胺二盐酸盐纯度至少为分析纯;
- 液体管路采用多通道蠕动泵系统提供动力来源,吸收液流量应保持在 $0.4\text{ mL/min} \sim 0.6\text{ mL/min}$;
- 吸收液与衍生液混合后需经过 1 min~3 min 的反应时间以达到反应完全,第一通道和第二通道反应室应保持长度、容积及材质相同;
- 液体管路应采用 1.6 mm 外径的聚四氟乙烯材质的管路进行连接;
- 溶液进行光学检测前,应保证无明显可见的气泡及颗粒。

5.2.2.3 光学检测单元

应符合下列要求：

- 光源应采用白光发光二极管等寿命在 10000 h 以上的设备；
- 光纤光谱仪应至少具备对 380 nm 至 780 nm 波段的光强检测能力，单次采样动态范围应在 1000 : 1 以上，信噪比大于 100，光学分辨率优于 3 nm。

5.2.2.4 标定单元

标定过程至少需要零点与 2 个已知浓度点，每个点运行至少 20 min。

5.2.2.5 辅助设备

应符合下列要求：

- 精密天平：精度优于 0.001 g 的电子天平，上限至少达 10 g；
- 量具：精度优于 0.1 mL 的 5 mL 量筒；
- 流量计：精度优于 0.01 L/min。

6 测试方法

6.1 检测限

仪器处于零点校准的模式下，在不改变液体流速及气体抽速条件下，获取并计算仪器响应 30 min 浓度数据的标准差，并取三倍标准差数值为仪器的检测限。

6.2 检测上限

使用标定单元发生系统检测上限 95% 的气态亚硝酸浓度，测定系统响应浓度数值，系统响应值应在发生标准气体浓度的 10% 误差以内。

6.3 时间分辨率

通过仪器存储的原始数据的记录时间密度，以数据记录的最小间隔判断仪器的有效时间分辨率。

6.4 测量误差

根据湿式长光程吸光光度法的浓度计算原理，仪器不确定度由气体流量，液体流量，标准曲线斜率的不确定度共同决定，仪器不确定度可由下式进行计算。

$$s = \sqrt{a^2 + b^2 + c^2} \dots\dots\dots (1)$$

式中：

- s —— 仪器不确定度；
- a —— 标准曲线斜率不确定度；
- b —— 气体流量不确定度；
- c —— 液体流量不确定度。

6.5 第一通道吸收效率

通过使用标准气体发生系统，实时发生出稳定浓度的气态亚硝酸，将标准气体通入大气亚硝酸观测系统采样单元，记录测试期间第一及第二通道的浓度，根据以下公式计算第一通道的吸收效率 β 。

$$\beta = 1 - \frac{C_2}{C_1} \dots\dots\dots (2)$$

式中：

β ——仪器第一通道的吸收效率；

C_2 ——仪器第二通道所测得的干扰物质浓度。

C_1 ——仪器第一通道所测得的大气亚硝酸浓度与干扰物质浓度的和；

6.6 气体流量不确定度

使用气体流量计，在采样单元进样口处采集设备的进样流量数据，连续三次测量数据标准差应保持在 5 % 以内。

6.7 液体流量不确定度

采用标准量具进行液体流速检测，记录蠕动泵系统驱动的液体流速变化。使用 5 mL 量程量具，在采样单元吸收液进样口处采集设备的液体进样流量数据，连续三次测量数据标准差应保持在 5 % 以内。

6.8 标准曲线不确定度

利用零点及两个标准浓度测试数据，以横坐标为亚硝酸浓度，纵坐标为仪器响应吸光度比值，绘制趋势线，得到拟合的趋势线斜率即为标定所得标准曲线斜率，同时得到拟合趋势线的不确定度。

附录 A

(资料性)

大气亚硝酸浓度计算方法

A.1 大气中气态亚硝酸与液态亚硝酸盐的浓度转化定量方式符合以下公式：

$$C_g V_g = C_l V_l \quad \dots\dots\dots (A.1)$$

式中：

C_g ——大气中亚硝酸的浓度；

V_g ——单位时间内采集气体的实际体积；

C_l ——吸收液中亚硝酸盐的浓度；

V_l ——单位时间内吸收液体的体积。

A.2 采样单元使用双通道的采样方式,其浓度计算方式符合以下公式：

$$C_{\text{HONO}} = C_1 - C_2 \quad \dots\dots\dots (A.2)$$

式中：

C_{HONO} ——仪器所测得的真实大气亚硝酸浓度；

C_1 ——仪器第一通道所测得的大气亚硝酸浓度与干扰物质浓度的和；

C_2 ——仪器第二通道所测得的干扰物质浓度。

A.3 光学检测单元在可见波长范围内连续在线监测发生衍生反应后的液体样品吸光系数,同时记录吸收波长及参比波长处的光强,吸光度的计算符合以下公式：

$$A = \lg\left(\frac{I_{\text{ref}}}{I_{\text{abs}}}\right) \quad \dots\dots\dots (A.3)$$

式中：

A ——实测液体样品的吸光度；

I_{ref} ——实测液体样品在参比波长处的光强绝对值；

I_{abs} ——实测液体样品在吸收波长处的光强绝对值。

A.4 液体样品吸光度的检测符合朗伯比尔定律,利用标准浓度亚硝酸盐溶液标校仪器得到标准曲线,利用如下标准曲线公式计算连续在线样品的亚硝酸盐浓度：

$$C_l = k(A - A_0) \quad \dots\dots\dots (A.4)$$

式中：

C_l ——吸收液中亚硝酸盐的浓度；

k ——标定过程中所得标准曲线的斜率；

A ——实测液体样品的吸光度；

A_0 ——零点校准时液体样品的吸光度。

A.5 湿式长光程吸光光度法通过测量实测液体样品的吸收波长及参比波长的绝对光强,结合标准曲线得到实测液体样品中的亚硝酸盐浓度,再根据气体与液体混合规律,使用第一通道减去第二通道的浓度,反算得出实际大气中亚硝酸的浓度。

参 考 文 献

- [1] GB/T 1146—1989 电子测量仪器可靠性试验
 - [2] GB/T 13580.7—1992 大气降水中亚硝酸盐测定 N-(1-萘基)-乙二胺光度法
 - [3] GB/T 14666—2003 分析化学术语
 - [4] GB/T 18268.1—2010 测量、控制和实验室用的电设备 电磁兼容性要求 第1部分:通用要求
 - [5] QX/T 118—2020 气象观测资料质量控制 地面
-

中 华 人 民 共 和 国
气 象 行 业 标 准
大气亚硝酸观测系统技术要求 湿式长光程吸光光度法
QX/T 770—2025

*

气象出版社出版发行
北京市海淀区中关村南大街 46 号
邮政编码:100081
网址:<http://www.qxcbs.com>
发行部:010-68408042
北京建宏印刷有限公司印刷

*

开本:880 mm×1230 mm 1/16 印张:1 字数:30 千字
2025 年 6 月第 1 版 2025 年 6 月第 1 次印刷

*

书号:135029-6453 定价:25.00 元

如有印装差错 由本社发行部调换
版权专有 侵权必究
举报电话:(010)68406301