

## 2. 仪器

- ①尘粒分级仪：外径为70mm，全长300mm。
- ②烟尘采样器及烟气参数测定仪同本章—2①~②。
- ③称量瓶。
- ④玻璃纤维滤膜（特制）。
- ⑤空盒气压计：最小分度值应不大于0.1kPa。
- ⑥分析天平：感量0.1mg。

## 3. 采样前准备

### (1) 冲击板的检查与清洗

尘粒分级仪在组装前要检查每块冲击孔板上的孔洞是否有堵塞情况。如发现有堵塞，可用经过过滤的压缩空气喷吹，或先用不锈钢针清理。经初步清理后的孔板，可先用加有少许清洁液的温水清洗，然后在滚开的热水中将仪器上的肥皂洗净。如用超声清洗器清洗，其效果更好。用水洗净的孔板，最后再用内酮蘸洗一次，这样仪器表面的水分将随同丙酮一起在空气中迅速蒸发。也可以用无水乙醇清洗。

### (2) 玻璃纤维接尘滤纸的预处理、称重及安放

①将编号的各接尘玻璃纤维滤纸放在300℃的马弗炉或105℃烘箱中烘干1h，在干燥器中冷却后称重。也可连同相应编号的玻璃称量瓶一起称重，记下原始重量。

②将各接尘纸放入相应接尘板上，用压模压紧（注意不要压掉接尘纸），并轻轻取下压模。

### (3) 分级仪的组装

①从下到上组装各级冲击孔板至第二级接尘板，加上套筒，拧紧上盖，装上第一级预除尘部，调整联接弯管的方向至合适位置后，拧紧全部联接螺丝，采样嘴待确定其直径后，最后装。

②将分级仪拧在采样管上，在其连接处使用聚四氟乙烯、石棉垫圈或薄膜，保证联接处不漏气。

### (4) 其它准备工作同预测流速法。

## 4. 采样步骤

①尘粒分级仪是用预测流速法在烟道内进行尘粒的等速取样。在取样前应首先测得烟道中测点的烟气温度 $t_s$ 、压力 $P_s$ 、气流速度 $V_s$ 和水分含量 $X_{s,w}$ 等。根据测点的流速 $V_s$ 、烟气温度及所得到的尘粒分级范围选定工况下的采样流量 $Q_n$ 和采样嘴直径 $d$ 。选用较大的 $d$ ，可得到较细的粒度分级，但 $d$ 和 $Q_n$ 受到抽气泵能量限制。

$$Q_n = 0.047 \cdot V_s \cdot d^2$$

$$d = \sqrt{\frac{Q_n}{0.047 \cdot V_s}}$$

式中： $Q_n$ ——工况下的采样流量，L/min；

$V_s$ ——烟气气流速度，m/s。

$d$ ——采样嘴直径, mm。

将选定的采样嘴拧在分级仪的进口部上(拧到底), 并调整采样手柄方向位置, 使之与采样嘴方向一致。

②计算等速采样流量, 同预测流速法。

③按照一般烟道尘粒采样要求安装采样系统(分级仪、冷凝和干燥器、流量测量和控制装置、抽气泵等); 检查各接头处是否漏气。在分级仪放入烟道前先打开抽气泵调整到所需流量后, 关闭抽气泵。分级仪插入烟道后, 应使采样嘴处于采样点上, 背者气流方向预热数分钟。

④采样一开始, 立即将分级仪转  $180^\circ$ , 使采样嘴对准气流方向, 同时开动抽气泵, 调节抽气泵流量达到等速采样所需流量。采样过程中, 由于尘粒在滤纸表面聚集, 阻力逐渐加大, 要注意调节流量, 保证采样流量不变。当到达取样时间时, 立即将分级仪转  $180^\circ$ , 尽快将分级仪取出烟道并置于垂直向上位置, 然后停止抽气。小心从采样管上取下分级仪, 用胶布封严分级仪采样嘴, 待分析。

### 5. 样品处理

①取样完毕后, 先将分级仪表面灰尘擦净。

②将分级仪小心地拆开, 按照以下规定将各级冲击孔板所采集的尘粒收集于相应的称量瓶中。第一级总尘量包括采样嘴及其后圆筒内的尘量; 第二级包括联接弯管、接尘滤纸及分级仪上壁沾附的尘量; 第三级包括接尘滤纸及其对面冲击孔板壁上沾的尘量; 以后类推。最后一级为玻璃纤维滤膜上的尘量。对各级沾壁的尘粒可用丙酮洗下, 倒入称量瓶中用水浴蒸干, 也可以用毛刷刷下, 收集于称量瓶中。

③将称量瓶放入  $105^\circ\text{C}$  烘箱中烘干 1h, 再放入干燥器中冷却至室温称重。

### 6. 计算

①将采样时流量计读数按下式换算成工况条件下的采气量,

$$Q_w = 18.71 \times \frac{273 + t_s}{B_s + P_s} \left( \frac{B_s + P_s}{273 + t_r} \right)^{1/2} \times \frac{Q_r}{1 - X_{wv}}$$

式中:  $Q_w$ ——工况条件下的采气量, L/min;

18.71——压力单位用 Pa 时换算系数;

②根据  $Q_w$ , 烟气温度  $t_s$ , 由冲击仪的计算表查出各级冲击器的  $d_{50}$  ( $\mu\text{m}$ ) 值, 然后除以尘粒真密度平方根  $\sqrt{\rho}$  得出各级冲击器的 50%效率点的斯托克直径值  $d_{50}$  ( $\mu\text{m}$ )。

$$d_{50} = d_{50} / \sqrt{\rho}$$

③用累计粒径分布法计算尘粒的粒径分级: 已知各级分级器的  $d_{50}$  值及各级接尘板的尘粒重量  $\Delta M_i$  后, 可由下式计算出小于某一粒径的尘粒重量百分数。

$$\text{小于第 } k \text{ 级 } d_{50} \text{ 的百分数 } P = \frac{\sum_{i=1}^{k-1} \Delta M_i}{\sum_{i=1}^n \Delta M_i} \times 100(\%)$$

式中： $n=N$ ——相当于最后一级滤膜；

$n=1$ ——相当于第 1 级冲击孔板；

$\Delta M_i$ ——第  $i$  级接尘板（包括相当的沾壁损失）的增重。

将上述结果绘在对数几率坐标纸上，横坐标为粒径的对数值，纵坐标为百分数  $P(\%)$ ，用几率单位表示。

④列表计算线性回归方程  $y=b(\log d_{50})+a$ 。

⑤根据回归方程可得出小于某一粒径  $d_{50}$  尘粒的重量百分数。

⑥计算分级除尘效率。

### 7. 说明

①尘粒分散度是指尘粒样品中各种大小粒子的组成比例，其中重量分散度是按重量百分比的粒径分级组成。测定尘粒样品的分散度对尚未安装除尘设备的排放源正确地选择适用的除尘器，以及评估除尘器的粒径分级除尘效率有重要作用。

②尘粒的大小的分布一般多呈对数正态分布。

③测试排气中尘粒，常用移动采样法，但测定尘粒的分散度和分级除尘效率时要求定点恒速采样，即在能代表整个断面平均流速的测点上恒速采样。因为采样速度决定每级分级器的  $d_{50}$  值，采样过程中每级分级器的  $d_{50}$  不能变。

④将尘粒分级仪插入烟道预热数分钟是防止在分级仪内产生结露使尘粒粘附。

⑤各级冲击孔板 50% 捕集效率点空气动力直径  $d_{50}$  值见本篇参考文献 2。

## 三、烟气黑度

烟气黑度是以人的感官对烟气的反应强弱作为控制指标的。尽管用林格曼烟气黑度，按烟气的视觉黑度进行监测，很难确定烟气的视觉黑度与其中有害物质含量之间的精确对应关系，也不能取代污染物排放量和排放浓度的实际监测。但是测定烟气黑度的方法简便易行，成本低廉，对于燃煤烟气类是一种很适合的监测手段。根据使用的测量装置和仪器不同，测定烟气黑度主要有：林格曼黑度图法、测烟望远镜法和光电测烟仪法。

### （一）林格曼黑度图法（B）

#### 1. 原理

林格曼黑度图法是把林格曼图放在适当的位置上，使图上的黑度与烟气的黑度（不透光度）相比较，凭视觉对烟气的黑度进行评价。

#### 2. 仪器

①林格曼烟气浓度图：标准的林格曼图由  $14\text{cm} \times 21\text{cm}$  的不同黑度的小块组成，除全白与全黑分别代表林格曼黑度 0 级和 5 级外，其余 4 个级别是根据黑色条格占整块面积的百分数来确定的，黑色条格的面积占 20% 为 1 级，占 40% 为 2 级，占 60% 为 3 级，占 80% 为 4 级。见图 5-3-2。

空标志。

### 3. 步骤

#### (1) 观测

应在白天进行观测。固定观测点应选在侧面高观察点，见图 3-3-3。尽可能使观测点观察者至烟囱顶部的视线与视线和烟气有相似的天空背景。观测观察者应有足够的距离以使图上的线条看起来似乎消失，从而使每个方块有均匀的亮度。对于绝大多数观测者这一距离约为 15m。

观测烟气的最佳应选择无烟气量最大的地方。该处应没有冷凝水蒸气存在。观测带有水蒸气的烟气时，应选择在离开烟囱口一段距离没有水蒸气的部位。连续观测烟气流度的时间不少于 30min。记下烟气的林格曼级数和这种浓度的烟气持续排放的时间。如果气流处于两个林格曼级之间，可估计一个 0.5 或 0.25 林格曼级数。

#### (2) 记录观测相关情况

观测记录应包括工厂名称、排放地点、设备名称、观测者姓名、观测者与排放源的相对位置、观测日期、风向、天气状况等。

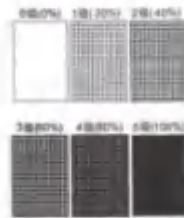


图 3-3-2 林格曼烟气浓度图

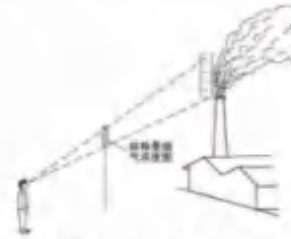


图 3-3-3 林格曼烟气浓度观测烟气

### 4. 计算

1) 按黑度级将观测值分级，分别统计每一黑度级出现的累计时间。

2) 按以下原则确定烟气黑度级别。

① 林格曼黑度 2 级：30min 内出现 2 级林格曼黑度的累计时间超过 2min 时，烟气的林格曼黑度按 2 级计。

② 林格曼黑度 3 级：30min 内出现 3 级林格曼黑度的累计时间超过 2min 时，烟气的林格曼黑度按 3 级计。

③ 林格曼黑度 4 级：30min 内出现 4 级林格曼黑度的累计时间超过 2min 时，烟气的林格曼黑度按 4 级计。

①林格曼黑度 5 级, 30min 内出现超过 4 级以上林格曼黑度时, 烟气的林格曼黑度按 5 级计。

### 5. 说明

①用林格曼黑度鉴定烟气的黑度取决于观测者的判断能力, 凭视觉所鉴定的烟气黑度是反射光的作用。所观测到烟气黑度的读数, 不仅取决于烟气本身的黑度, 同时还与天空的均匀性和亮度、风速、烟囱的大小结构(直径和形状)及观察时照射光线和角度有关。

②观察前先平整地将图固定在支架或平板上, 支架的材料要求坚固轻便, 支架或平板的颜色应柔和自然。使用时图面上不要加任何覆盖层, 以免削弱图面的照明。如图面被弄脏或褪色, 应立即换掉, 以免影响观察的精度。

③一般用林格曼图鉴定黑色烟气效果较好, 对于含有较多的水汽或其它结晶物质的白色烟气, 效果较差。

④不同观察者的读数之间一般不超过 0.5 林格曼级数, 较好的情况下, 不超过 0.25 林格曼级数。

⑤观察烟气力求在比较均匀的天空照明下进行。如在太阳光照射下观察, 应尽量使照射光线与视线成直角, 光线不应来自观察者的前方或后方。白色的方块提供一个有关照明的指标, 用于发现图上任何遮阴、照明不均匀及雨斑或别的污点。如在阴霾的情况下观察, 由于天空背景较暗, 在读数时应根据经验取稍偏低的级数。

⑥观察烟气的仰视角应尽可能低, 应尽量避免在过于陡峭的角度下观察。

## (二) 测烟望远镜法(B)

### 1. 原理

测烟望远镜法是利用在望远镜筒内安装的一个一半是透明玻璃, 另一半是 0~5 级林格曼黑度标准图的圆形光屏板, 观察时, 透过光屏的透明玻璃部分, 观看烟囱出口的烟色。在同一天空背景下, 与光屏另一半的黑度比较对烟气的黑度进行评价。

### 2. 仪器

①测烟望远镜: 其结构图见 5-3-4。

②秒表。

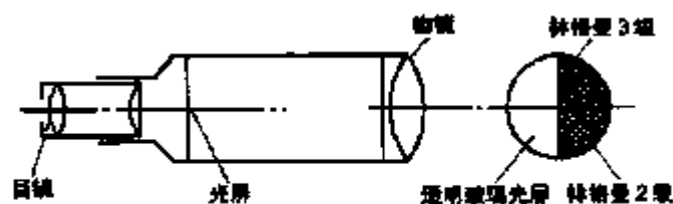


图 5-3-4 测烟望远镜

### 3. 步骤

#### (1) 观测

应在白天进行观测,观测烟气部位应选择在烟气黑度最大的地方,该部分应没有冷凝水蒸气存在。观测混有水蒸气的烟气时,应选择在离开烟窗口一段距离没有水蒸气的部位,连续观测时间不少于 30min,记下烟气的林格曼级数和这种黑度的烟气持续排放的时间。根据实际情况可估计 0.5 或 0.25 个林格曼级数。

观测时调节目镜的焦距,观察者可在离烟向 50~300m 远处进行观测。

#### (2) 记录现场相关情况

同本章三(一)林格曼图法 3.步骤(2)。

### 4. 计算

同本章三(一)4.计算。

### 5. 说明

测量时要按仪器使用说明书的要求进行。

## (三) 光电测烟仪法(B)

### 1. 原理

利用光学系统模拟人眼的视觉,把烟的透光率与仪器内部的标准黑度板透光率比较(黑度板透光率是根据林格曼分级定义确定的),通过光学系统处理,把光信号变成电信号输出,由显示系统显示出烟气的黑度。

### 2. 仪器

光电测烟仪。

### 3. 步骤

#### (1) 观测

应在白天进行观测,观测烟气部位应选择在烟气黑度最大的地方,该部分应没有冷凝水蒸气存在。观测混有水蒸气的烟气时,应选择在离开烟窗口一段距离没有水蒸气的部位,连续观测时间不少于 30min,由光电测烟仪自动记下烟气的林格曼级数和这种黑度的烟气持续排放的时间。

#### (2) 记录现场相关情况

同本章三(一)3.步骤(2)。

### 4. 计算

由光电测烟仪自动显示和打印出烟气的林格曼黑度级数并确定烟气黑度级别。

### 5. 说明

①测量时要按仪器使用说明书的要求进行。

②光电测烟仪是一种能够在仪器内部定标，自动测定烟气黑度等级的仪器，可以排除人的视力和外界因素的影响，测值比较客观准确。

③不宜在多云或云层薄厚不均的天气下观测。

④雨天、雾天和大风天不宜观测。

⑤夜间无法观测。

⑥去现场观测前，首先检查整个仪器是否完好，电池是否有电（一般用2节9V叠层电池），开动仪器开关，调零、调满度，正常后，带到现场备用。

## 四、石棉尘的测定

### 镜检法（A）

#### 1. 原理

石棉尘是指温石棉、青石棉、铁石棉、透石棉、直石棉、阳起石等石棉尘中能被吸入并沉着肺泡内的呼吸性石棉，具体指宽度小于 $3\mu\text{m}$ ，长度大于 $5\mu\text{m}$ ，长宽比大于3:1的石棉纤维。

方法原理为将排气筒中含石棉尘的气体抽取通过采样滤膜，石棉尘于滤膜上经透明固定后，在相衬显微镜下计测，根据采气体积计算出每标准立方厘米气体中石棉尘的根数。

方法适用于测定污染源有组织排放的石棉尘测定；方法允许的滤膜石棉纤维负荷量范围为 $100\sim 600$ 根/ $\text{mm}^2$ 。

#### 2. 仪器

①滤膜夹：典型的滤膜夹结构见图5-3-5。滤膜夹安装在采样管上。滤膜应固定在透气的支撑物上，支撑物可以是金属网，也可以是透气的纸垫，确定空气能均匀地通过采样滤膜，受尘面上方直管段内径与滤膜受尘直径相同，其长度不得小于管内径的1.5倍。



图 5-3-5 滤膜夹结构图

1—采样嘴；2—弯管；3—膜夹压盖；4—滤膜及衬垫；5—滤膜夹底座；6—采样管

②采样嘴：采样嘴应能安装到滤膜夹上，其连接处内表面应十分光滑。采样嘴入口角度应不大于 $45^\circ$ ，入口边缘厚度应不大于 $0.2\text{mm}$ ，内表面不得有急剧的断面变化和弯曲。入口直径偏差应不大于 $\pm 0.1\text{mm}$ ，其最小孔径应不小于 $4\text{mm}$ 。如能保持严格的等速采样条

(A) 本方法与 HJ/T41—1999 等效。

件, 采样嘴入口直径最小值也可取 2mm, 应备有不同入口直径的采样嘴, 以备现场采样时选用, 以保持等速采样条件。

③滤膜、滤膜夹、采样嘴组合在一起后称为采样头, 置于整个采样系统的最上游。除上述的滤膜、滤膜夹、采样嘴外, 从采样管安装的全部采样装置、流速及温度测量装置等, 与本篇第一章三(二)采样系统与装置中的装置完全相同。

④相衬显微镜:

a. 显微镜至少应具有 10×及 40×两个相衬物镜, 明相衬或暗相衬均可使用; 目镜应能放入目镜测微标尺, 总放大率应为 400×~600×。

b. 显微镜要带有 x-y 方向移动的排片器。

c. 显微镜应有合格的照明系统, 配有绿色滤光片。

⑤专用目镜测微网, 可使用既能在显微镜下测量纤维长度和宽度, 又能给定测量面积的各种目镜测微网。

⑥物镜测微计: 每个刻度的间距为 10μm。

⑦载物玻片: 25mm×76mm×0.8mm; 盖玻片: 22mm×0.1mm。

⑧无齿小镊子、剪刀或手术刀, 在刃柄上插入 21 号刀片。

⑨各类手动计数器。

⑩丙酮蒸气发生装置: 各类能喷出足够量丙酮蒸气的装置都可使用, 用以使滤膜透明。图 5-3-6 是一种常用的装置。使用丙酮蒸气发生装置时, 要在通风良好的场所或在通风橱内操作, 以免引起火灾或对人体健康产生危害。

⑪医用注射器 (1ml) 及皮内注射针头。

⑫秒表。

### 3. 试剂

①丙酮: 分析纯。

②三乙酸甘油酯: 分析纯。

③硝酸纤维素和乙酸纤维素混合滤膜: 0.8μm, 直径 25mm 或 37mm。

### 4. 采样

①使用本方法规定的采样头和采样系统从排放石棉的排气筒中采样, 完全按照本篇第一章三、颗粒物采样方法中有关颗粒物采样的方法和步骤进行, 以预测流速法为宜, 且一般采用移动采样法, 如果排气筒直径较小, 只有一个采样点, 则每个样品的采样时间应不少于 10min。

②采样后滤膜上的负荷量范围应为 100~600 根/mm<sup>2</sup>, 据此可根据等速采样的流量和预计的排放浓度范围大致算出所需的采样时间, 计算公式为:

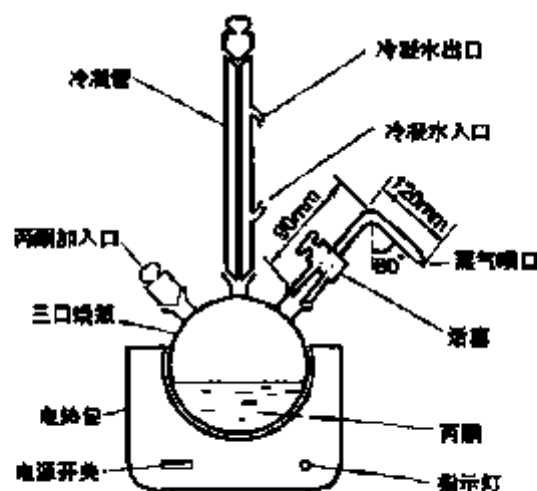


图 5-3-6 丙酮蒸气发生装置



$$t = \frac{L \cdot A_f}{C \cdot Q} \times 10^{-6}$$

式中:  $t$ ——预计采样时间, min;

$L$ ——滤膜的负荷量, 根/ $\text{mm}^2$ , 一般可取 300 根/ $\text{mm}^2$ ;

$C$ ——预计的石棉纤维排放浓度, 根/ $\text{cm}^3$ ;

$A_f$ ——滤膜的有效过滤面积,  $\text{mm}^2$ ;

$Q$ ——采样流量,  $\text{m}^3/\text{min}$ 。

③如果无法估算出所需的采样时间, 则需在采样断面的中心位置进行预采样, 用显微镜对采集的样品进行计数分析, 如分析出的滤膜负荷量在 100~600 根/ $\text{mm}^2$  的范围内, 则所用的采样时间是合适的, 如超过此范围, 则应在正式采样时相应地调整采样时间, 使滤膜负荷量在正常范围内。

④采样结束后小心取下采样头, 取出滤膜使受尘面向上放在滤膜储存盒中, 不可折叠或叠放, 带回实验室进行分析。在运输过程中避免振动以防止石棉纤维脱落。

## 5. 步骤

### (1) 样品制备

采有石棉纤维的微孔滤膜采用丙酮-三乙酸甘油酯法加以透明固定。透明化操作应在清洁的实验室中进行, 在制备样品的过程中要避免纤维性粉尘的污染。

①所用的载物玻片、盖玻片、镊子和刀片使用前应放在无水乙醇中浸泡, 用蒸馏水冲洗后用绸布擦干备用。

②用无齿镊子小心取出采集有石棉纤维的滤膜, 集尘面向上置于干净的玻璃板上, 用手术刀从滤膜切取占圆形 1/6~1/8 的扇形小块, 放在清洁的载物玻片上。

③打开丙酮蒸气发生装置的活塞, 将载有扇形滤膜的玻片置于丙酮蒸气之下, 由远至近移到丙酮蒸气出口 15~25mm 处, 熏蒸 3~5s, 使滤膜透明。同时慢慢移动载物玻片, 使滤膜全部透明为止。丙酮蒸气过少无法使滤膜透明, 过多则可能破坏滤膜, 特别是不能使丙酮液滴落在滤膜上。可不时地用吸水纸擦拭丙酮蒸气出口加以防止。

④用皮内注射器立即向透明后的滤膜滴 2~3 滴三乙酸甘油酯, 小心盖上盖玻片, 操作时先将盖玻片的一边与载物玻片接触, 然后与液滴接触, 使之扩散, 再小心放下盖玻片, 避免产生气泡。

⑤如透明效果不理想, 可将盖上盖玻片的滤膜放在 50℃ 的烘箱内 15min, 以加速滤膜的清晰过程。

⑥样品处理完后, 先关闭丙酮蒸气发生器的电源, 再关闭活塞, 次序不可颠倒。

### (2) 石棉纤维的计数

①空白滤膜检查: 在每盒滤膜 (50 张) 中任意抽取一张空白滤膜, 用与处理样品同样的方法透明固定和计数, 在 100 个视野中不超过 3 根纤维时, 认为是清洁滤膜, 此盒滤膜方可应用。

②石棉纤维的计数用相衬显微镜进行, 首先按照说明书将相衬显微镜调节好。

③目镜测微网的调整按其说明书使用物镜测微计对目镜测微网的刻度进行校准, 算出计数区面积 ( $\text{mm}^2$ ) 及各标志的实际尺寸 ( $\mu\text{m}$ )。

④低倍扫视使用(10×)物镜在低放大倍数上扫视整个滤膜表面,被滤膜夹垫圈压住的滤膜边缘应无粉尘或纤维。所有视场粉尘及石棉纤维的分布应比较均匀。如果所观察的视场粉尘分布明显不均匀或有肉眼可见的粉尘或纤维堆积,该滤膜应舍弃。

⑤低倍扫视认可后,将物镜换成高倍(40×)进行正式的计数。

⑥计数现场的选择应遵循随机原则。测定完一个视场后,移动推片器找下一个视场,移动应按行、列推动,不应有点挑选,而要随机停留,以避免重复计数和减少系统误差,如果使用带栅格线的滤膜,计数视场中不能出现栅格线。

⑦石棉纤维的计数规则:

a. 计数符合下列条件的纤维:长度大于 $5\mu\text{m}$ ,宽度小于 $3\mu\text{m}$ ,长度与宽度之比大于3:1。

b. 一条纤维完全在计数视场(不论其是否与其它尘粒相接触)内时计为一根,只有一端在计数视场内的计为1/2根。

c. 纤维集合:在其长度方向上一点或多点可分,但在其余部分不可分为多根的纤维称为劈裂纤维;其余的因相交或接触而形成的纤维集合体称为纤维组。

d. 如劈裂纤维整体符合a中的规定,可算作一根纤维,其直径以不可分部分计算。

e. 如纤维组中的单根纤维符合a中的规定,可单独视纤维计算;如果没有一根纤维符合a中的规定,但纤维组本身作为一个整体符合a中的规定,则计数为一根。

f. 计数指标:20个视场时,被记录纤维数已达到100根时,可停止计数,如此时记录纤维数未达到100根时,则应计数到100根纤维,并记录下相应的视场数,如在100个视场内所测纤维数不到100根,则计数到100个视场为止。

## 6. 计算

排气筒中排放的石棉纤维浓度按下列公式计算:

$$C = \frac{A \cdot N}{1000 \times \sigma \cdot n \cdot V_{\text{标}}}$$

式中: C——排气筒中排放的石棉纤维浓度,  $\text{Bcm}^3$ ;

N——计测的石棉纤维总根数, f;

n——计测的总视场数;

$V_{\text{标}}$ ——标准状态下的采样体积, L;

A——滤膜上的采尘面积,  $\text{mm}^2$ ;

$\sigma$ ——计数视场面积,  $\text{mm}^2$ 。

## 7. 说明

①为减少计测误差,在采样阶段应严格按照本篇第一章三、颗粒物采样方法中的有关规定执行;在滤膜处理和显微镜计测阶段,应严格按照本方法要求执行。

②计数人员上岗前应进行培训,并在培训结束时进行考核。考核方法是要求计数人员对同一滤膜切片按本方法计数10次以上,计算各次读数的均值和标准偏差。若读数的相对标准偏差 $\leq 23\%$ 为合格,反之应检测原因,切实改进后再进行考核,直至达标为止。

③计测精密度:在计数阶段,计数误差与计数总数有关,当计数总数为100根时,其计数误差于 $\pm 10\%$ 之内。

## 五、饮食业油烟

### 红外分光光度法 (A)

#### 1. 原理

用采样气泵等速抽取油烟排气管内的气体,将油烟吸附在油烟雾采集头内。将收集了油烟的滤芯置于带盖的聚四氟乙烯套筒中,回实验室后用四氯化碳作溶剂进行超声清洗,移入比色管中定容,用红外分光光度法测定油烟的含量。

油烟的含量由波数分别为  $2930\text{cm}^{-1}$  ( $\text{CH}_2$  基团中 C—H 键的伸缩振动)、 $2960\text{cm}^{-1}$  ( $\text{CH}_3$  基团中 C—H 键的伸缩振动) 和  $3030\text{cm}^{-1}$  (芳香环中 C—H 键的伸缩振动) 谱带处的吸光度  $A_{2930}$ 、 $A_{2960}$  和  $A_{3030}$  进行计算。

本方法的检出限为  $0.5\text{mg/L}$ , 采样标干体积为  $125\text{L}$  时, 最低检出浓度为  $0.1\text{mg/m}^3$ 。

#### 2. 仪器

①仪器: 红外分光光度计, 能在  $3400\sim 2400\text{cm}^{-1}$  之间进行扫描操作, 并配有  $4\text{cm}$  带盖石英比色皿。

②超声清洗仪。

③容量瓶:  $50\text{ml}$ 、 $25\text{ml}$ 。

④比色管:  $25\text{ml}$ 。

⑤油烟采集器与滤筒。

⑥带盖聚四氟乙烯圆柱形套筒。

⑦烟尘采样器, 其采样系统技术指标要求参照 HJ/T 48—1999。

#### 3. 试剂

①四氯化碳 ( $\text{CCl}_4$ ): 在  $2600\text{cm}^{-1}$  至  $3300\text{cm}^{-1}$  之间扫描不超过  $0.03$  吸光度 ( $4\text{cm}$  比色皿, 空气池作参比), 一般情况下, 分析纯四氯化碳蒸馏一次便能满足要求。

②标准油: 高温回流食用花生油 (或菜籽油、调和油等)。

#### 4. 采样

##### (1) 采样

1) 采样位置: 采样位置应优先选择在垂直管段, 应避开烟道弯头和断面急剧变化部位, 采样位置应设置在距弯头、变径管下游方向不小于  $3$  倍直径和距上述部位上游方向不小于  $1.5$  倍直径处。对矩形烟道, 其当量直径  $D=2AB/(A+B)$ , 式中  $A$ 、 $B$  为边长。

2) 采样点: 当排气管截面积小于  $0.5\text{m}^2$  时, 只测一个点, 取动压中位值处; 超过上述截面积时, 则按本篇第一章 4. 采样位置与采样点有关规定进行。

3) 采样时间和频次: 执行 GB 18483—2001 标准规定的排放限值超标体系时, 采样时间应在油烟排放单位正常作业期间, 采样次数为连续  $5$  次, 每次  $10\text{min}$ 。

(A) 本方法与 GB 18483—2001 等效。

4) 采样工况: 样品采集应在油烟排放单位作业(炒菜、食品加工或其它产生油烟的操作)高峰期进行。

5) 采样步骤: 参照本篇第一五三、颗粒物采样方法中采样步骤进行。

①采样前, 先检查系统的气密性。

②加热用于湿度测量的全加热采样管, 润湿湿球, 测出干、湿球温度和湿球负压。

③测量烟气温度、大气压和排气筒直径。

④测量烟气动、静压。

⑤计算烟气含湿量、烟气密度、烟气流速, 等速采样流量及确定采样嘴直径。

⑥装采样嘴及滤筒, 装滤筒时需小心将滤筒直接由聚四氟乙烯套筒中倒入采样头内, 特别注意不要污染滤筒表面。

⑦将采样管放入烟道内, 封闭采样孔。

⑧设置采样时间, 开机。

⑨记录采样前后累积体积、滤筒号、采样流量、袋头负压、温度及采样时间。记录滤筒号。

⑩用油烟采集器采集油烟。

6) 样品保存: 采集了油烟的滤筒应立即转入聚四氟乙烯清洗杯中, 盖紧盖子; 样品若不能在 24h 内测定, 可在冰箱的冷藏室中 ( $\leq 4^{\circ}\text{C}$ ) 保存 7d。

## 5. 步骤

### (1) 制备油烟标准油及贮备液的配制

在 500ml 三颈瓶中加入 300ml 的食用油, 插入量程为  $500^{\circ}\text{C}$  的温度计, 先控制温度于  $120^{\circ}\text{C}$ , 敞口加热 30min, 然后在其正上方安装一空气冷凝管, 升温至  $300^{\circ}\text{C}$ , 回流 2h, 即得标准油。用精度为万分之一的天平称取 1.0000g 上述标准油, 于 50ml 容量瓶中, 用重蒸(控制温度  $70\sim 74^{\circ}\text{C}$ ) 后的分析纯  $\text{CCl}_4$  稀释至刻度。即得标准贮备液。

### (2) 标准曲线的绘制

取上述标准贮备液 1.00ml 于 50ml 容量瓶中, 用  $\text{CCl}_4$  定容, 得到浓度为  $400.00\text{mg/L}$  的中间液, 分别取中间液 0.50ml, 1.50ml, 2.50ml, 3.50ml 于 4 个 25ml 的容量瓶中, 用  $\text{CCl}_4$  定容分别得到浓度为  $8.00\text{mg/L}$ ,  $24.00\text{mg/L}$ ,  $40.00\text{mg/L}$ ,  $56.00\text{mg/L}$  的标准溶液。

打开红外测油仪, 预热 30min 以上, 选定一组校正系数(或根据所使用的仪器, 在测定标准系列前, 先测定校正系数, 具体步骤参照所使用的仪器使用说明书), 用 4cm 比色皿和  $\text{CCl}_4$  调整仪器的零点和满度, 在  $2600\sim 3300\text{cm}^{-1}$  之间扫描, 得出  $\text{CCl}_4$  的扫描曲线, 再分别对标准系列各浓度进行测定, 绘出标准曲线。

### (3) 样品测定

①把样品的套筒盖打开, 加入  $\text{CCl}_4$  至刚好淹没滤筒, 盖好套筒盖, 然后置于超声仪中, 超声波清洗 10min。

②把清洗液转移到 25ml 比色管中。

③再用少许四氯化碳清洗滤筒及聚四氟乙烯套筒二次, 一并转移到上述 25ml 的比色管中, 加入四氯化碳稀释至刻度标线。

④样品的测定: 用绘出的标准曲线和与其同组的校正系数测定样品。

## 6. 计算

## (1) 排放浓度

$$C = \frac{C_{\text{滤筒}} \cdot V}{V_{\text{标}}}$$

式中:  $C$ ——油烟排放浓度,  $\text{mg}/\text{m}^3$ ;

$C_{\text{滤筒}}$ ——滤筒清洗液油烟浓度,  $\text{mg}/\text{L}$ ;

$V$ ——滤筒清洗液稀释定容体积,  $\text{ml}$ ;

$V_{\text{标}}$ ——标准状态下气体的采样体积,  $\text{L}$ 。

折算为基准风量时的排放浓度

$$C_{\text{折}} = C \times \frac{Q_{\text{实}}}{q_{\text{折}}}$$

式中:  $C_{\text{折}}$ ——折算为单个灶头基准排风量时的排放浓度,  $\text{mg}/\text{m}^3$ ;

$Q_{\text{实}}$ ——实测排风量,  $\text{m}^3/\text{h}$ ;

$q_{\text{折}}$ ——单个灶头基准排风量, 大、中、小型均为  $2000\text{m}^3/\text{h}$ ;

$n$ ——折算的工作灶头个数。

## (2) 治理效率

指经处理设施净化治理后的油烟与治理之前的油烟的质量百分比。

$$P = \frac{C_{\text{前}} \cdot Q_{\text{前}} - C_{\text{后}} \cdot Q_{\text{后}}}{C_{\text{前}} \cdot Q_{\text{前}}} \times 100\%$$

式中:  $P$ ——油烟去除效率, %;

$C_{\text{前}}$ ——治理设施前的油烟浓度,  $\text{mg}/\text{m}^3$ ;

$Q_{\text{前}}$ ——治理设施前的排风量,  $\text{m}^3/\text{h}$ ;

$C_{\text{后}}$ ——治理设施后的油烟浓度,  $\text{mg}/\text{m}^3$ ;

$Q_{\text{后}}$ ——治理设施后的排风量,  $\text{m}^3/\text{h}$ 。

## 7. 说明

①滤筒在清洗完后, 应置于通风无尘处晾干, 转入原聚四氟乙烯套筒中, 盖紧盖子存放; 采样前后均保证没有其它带油渍的物品污染滤筒。

②四氯化碳可提纯再使用。

③饮食业油烟是以气态、气溶胶形态存在, 其采样仪器、采样方法以及测量的烟气参数均与测定颗粒物相同, 仅在定量方法上与颗粒物有所不同, 因此将饮食业油烟的测定列于本章。

## 六、铅及其化合物

火焰原子吸收分光光度法和石墨炉原子吸收分光光度法测定铅, 方法快速、准确, 干扰少且易排除; 双硫腙分光光度法是经典方法, 灵敏准确, 易于推广, 但操作复杂, 要求严格; 络合滴定法设备简单, 精密度和准确度均较高, 适用于高浓度铅污染物的测定。

## (一) 火焰原子吸收分光光度法 (B)

### 1. 原理

用玻璃纤维滤筒采集铅尘、铅烟样品,经索氏提取法或酸煮法制备成样品溶液。在空气-乙炔火焰中,铅被原子化,于光路中吸收从铅空心阴极灯发射出来的特征谱线(283.3nm)。根据特征谱线光强度的变化,用原子吸收分光光度法测定。

超过铅 100 倍的  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Bi}^{3+}$ 、 $\text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Hg}^{2+}$ 、 $\text{Sn}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ag}^{+}$  等离子不干扰测定,  $\text{SiO}_3^{2-}$  稍有干扰,必要时可加氢氟酸消除。 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$  稍有增感作用,当浓度高时,可采用稀释的方法消除干扰。

测定范围:  $0.05 \sim 50 \text{mg/m}^3$ 。

### 2. 仪器

- ①索氏提取装置。
- ②烟尘采样器。
- ③原子吸收分光光度计。
- ④玻璃纤维滤筒。

### 3. 试剂

- ①硝酸溶液 C ( $\text{HNO}_3$ ) =  $0.010 \text{mol/L}$  及 (1+1)。
- ②30%过氧化氢。
- ③铅标准贮备液:称取  $0.5000 \text{g}$  金属铅 (>99.99%) 于  $100 \text{ml}$  烧杯中,用 (1+1) 硝酸溶液  $15 \text{ml}$  溶解,冷却后,移入  $500 \text{ml}$  容量瓶中,用水稀释至标线。此溶液每毫升含  $1000 \mu\text{g}$  铅。
- ④铅标准使用液:临用前,用水将标准贮备液稀释为每毫升含  $100 \mu\text{g}$  铅的标准使用液。

### 4. 采样

见本篇第一章二、颗粒物采样方法。当温度高于  $400^\circ\text{C}$  时,铅呈气态存在,应将废气导出管道外,使温度降至  $400^\circ\text{C}$  以下,以  $20 \text{L/min}$  流量恒流采样  $10 \sim 30 \text{min}$ ; 温度低于  $400^\circ\text{C}$  时在管道内等速采样。

### 5. 步骤

#### (1) 原子吸收分光光度计工作条件

波长:  $283.3 \text{nm}$ ; 狭缝宽度:  $0.8 \text{nm}$ ; 灯电流:  $5 \text{mA}$ ; 火焰类型: 空气-乙炔; 气体流量: 乙炔  $2.1 \text{L/min}$ , 空气  $8.0 \text{L/min}$ ; 燃烧器高度:  $10.0 \text{cm}$ 。

#### (2) 标准曲线的绘制

- ①取七个  $100 \text{ml}$  容量瓶,按表 5-3-2 配制铅标准系列。

表 5-3-2 铅标准系列

瓶号	0	1	2	3	4	5	6
铅标准使用液(ml)	0	1.00	2.00	4.00	6.00	8.00	10.0
铅浓度( $\mu\text{g/ml}$ )	0	1.00	2.00	4.00	6.00	8.00	10.0

用 0.010mol/L 硝酸溶液稀释至 100ml 标线, 摇匀。

②按选定的仪器工作条件, 测定铅标准系列的吸光度, 以吸光度对铅浓度 ( $\mu\text{g/ml}$ ), 绘制标准曲线。

### (3) 样品测定

①样品溶液制备: 任选下述方法其一。

**索氏提取法:** 将滤筒放入提取器内, 于蒸馏瓶中加入 (1+1) 硝酸溶液 50ml, 30% 过氧化氢 15ml, 加热回流 3h, 待冷却后将溶液洗入烧杯中 (如溶液混浊并有絮状物, 可先过滤), 在电热板上缓慢蒸发至近干, 再加入 (1+1) 硝酸溶液 2ml, 加热溶解残渣, 定量转移至 50ml 容量瓶中, 用水稀释至标线。

**酸煮法:** 将滤筒放入 250ml 锥形瓶中, 加入 (1+1) 硝酸溶液 50ml, 30% 过氧化氢 15ml, 插入一小漏斗, 在电热板上煮沸 2h, 1h 后再小心滴加过氧化氢 5ml, 必要时可补加少量水, 冷却后抽滤, 滤液移入烧杯中, 用水洗涤锥形瓶、滤纸及抽滤瓶三次以上, 洗涤液与滤液合并, 放在电热板上煮沸蒸干, 再加入 (1+1) 硝酸溶液 2ml, 加热使残渣溶解, 定量转移至 50ml 容量瓶中, 用水稀释至标线。

②取适量样品溶液于另一 50ml 容量瓶中, 用 0.010mol/L 硝酸溶液稀释至标线, 按绘制标准曲线的工作条件, 测定吸光度。

③取同批号滤筒两个, 按样品测定步骤测定空白值。

## 6. 计算

$$\text{铅}(\text{Pb}, \text{mg/m}^3) = \frac{(C - 1/2C_0) \times 50.0}{V_{\text{标}}} \times \frac{V_{\text{t}}}{V_{\text{s}}}$$

式中:  $C$ ——测定时样品溶液 (50.0ml) 中铅浓度,  $\mu\text{g/ml}$ ;

$C_0$ ——空白溶液 (50.0ml) 中铅浓度,  $\mu\text{g/ml}$ ;

$V_{\text{t}}$ ——样品溶液总体积, ml;

$V_{\text{s}}$ ——测定时所取样品溶液体积, ml;

$V_{\text{标}}$ ——标准状态下干气的采样体积, L。

## 7. 说明

①在样品溶液蒸至近干时, 温度不宜太高, 以免崩溅。

②实验过程中, 应使用无铅水, 以尽可能地降低空白值。

③玻璃纤维滤筒铅含量较高, 使用前可先用 (1+1) 热硝酸溶液浸泡约 3h (不能煮沸, 以免破坏滤筒), 从酸中取出后, 在水中浸泡 10min, 取出用水淋洗至近中性, 烘干后即可使用。

④索氏法制备的样品溶液, 不易受环境污染, 过程简便, 但耗时较长。酸煮法, 步骤

较繁琐,制得样品溶液需过滤,两种方法各有优缺点,可根据实验室的具体条件选用。

⑤由于铅的熔点较低(327℃),在400℃时便开始气化,因此当温度高于400℃时,应将废气导出管道外,使温度降至400℃以下,才能采集气溶胶态铅。

⑥不同仪器的最佳工作条件不同,因此要根据所用仪器的说明书精确选择仪器的工作条件,以使测定的灵敏度高、重现性好及线性范围宽。

## (二) 石墨炉原子吸收分光光度法(B)

### 1. 原理

用过氧乙酸滤膜采集无组织排放中颗粒物样品,用玻璃纤维滤筒采集有组织排放中的颗粒物样品,用硝酸-高氯酸消解后制成样品溶液。处理后的试样溶液注入经涂层处理后的石墨炉原子化器的石墨管中,于283.3nm处测定吸光值,根据特征谱线的光强度,可确定样品溶液中铅的浓度。

当采样体积为 $10\text{m}^3$ 时,将滤膜制备成25ml样品进行测定,最低检出浓度为 $8\times 10^{-3}\mu\text{g}/\text{m}^3$ ,测量范围 $25\times 10^{-3}\sim 250\times 10^{-3}\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

### 2. 仪器

- ①原子吸收分光光度计及相应的辅助设备。
- ②热解石墨管。
- ③中流量采样器。
- ④烟尘采样器。
- ⑤玻璃纤维滤筒。
- ⑥过氧乙酸滤膜。
- ⑦微量移液器。

### 3. 试剂

①铅标准贮备液:称取110℃烘干2h的硝酸铅(分析纯)1.599g溶于水中,用(1+9)硝酸溶液定容至1000ml,此溶液含铅1.00mg/ml。

②铅标准使用液:临用前用0.1%  $\text{HNO}_3$ ,经逐级稀释后,配制成含Pb500 $\mu\text{g}/\text{L}$ 的标准溶液。

③5%  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  溶液。

④5%抗坏血酸水溶液。

⑤5%铜溶液:称取3.118g  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于20ml水中。

⑥硝酸( $\text{HNO}_3$ ): $\rho=1.42\text{g}/\text{ml}$ ,优级纯。

⑦硝酸溶液,1+9:用 $\rho=1.42\text{g}/\text{ml}$ 优级纯硝酸配制。

⑧0.1%硝酸溶液。

⑨高氯酸( $\text{HClO}_4$ ): $\rho=1.67\text{g}/\text{ml}$ ,优级纯。



#### 4. 采样

##### (1) 样品的采集

①无组织排放样品的采集，采集方法按照第三篇第三章一、总悬浮颗粒物有关部分执行；采样点数目及采样点位置，采样时间和频次按本篇第一章一（三）无组织排放源的采样原则有关部分执行。

②有组织排放样品的采集，采样点数目及采样点位置按照本篇第一章一、采样位置与采样点有关部分执行；采样方法按照本篇第一章三、颗粒物采样方法有关部分执行；采样时间和频次：采集颗粒物样品时，原则上每个采样点采样时间不少于3min，每次采样至少采取三个样品，取其平均值；采集气态污染物样品时，以连续1h的采样获取平均值或在1h内以等时间间隔采集四个样品，并计平均值。

##### (2) 样品的保存

滤膜样品采集后对折放入干净纸袋中保存待测。滤筒样品采集后将封口向内折叠，整直放回原采样盒中，待测。

#### 5. 步骤

##### (1) 样品溶液的制备

①滤筒样品：将试样滤筒剪碎（切勿使尘粒抖落），置于150ml锥形瓶中，加30ml硝酸，5ml高氯酸，瓶口插入一个小漏斗，于电热板上加热至微沸，保持微沸2h，稍冷，再加入10ml硝酸，继续加热微沸至近干。如果样品溶解不完全，可加入少量硝酸继续加热至样品颜色变浅。冷却，加入少量水，用定量滤纸过滤，用水洗涤锥形瓶、滤液数次，合并洗涤液和滤液，加热浓缩至5ml左右，移到25ml容量瓶中，用水稀释至标线，即为样品溶液。

②滤膜样品：取试样滤膜置于100ml锥形瓶中，加入10ml硝酸，放置过夜，其后溶解方法与玻璃纤维滤筒同，但酸量减半。

##### (2) 空白溶液的制备

取同批号空白滤筒或滤膜两个，和样品同时处理操作，制备成空白溶液。

##### (3) 标准曲线绘制

①工作标准溶液的配制：取七个25ml容量瓶，分别加入铅标准使用液0.00、0.50、1.00、2.00、3.00、4.00、5.00ml，然后用（1+9）硝酸溶液稀释至标线，配制成工作标准溶液，该标准溶液含铅分别为0.0、10.0、20.0、40.0、60.0、80.0、100.0 $\mu\text{g/L}$ 。

②涂层石墨管的制作：用微量移液器向热解石墨管中移入150 $\mu\text{l}$ 5%铜溶液，按仪器说明书的操作步骤和选定的仪器工作条件及参数，进行一次余过程原子化，制备成涂层石墨管。

仪器参数可参照说明书进行选择，表5-3-3所列条件和参数供参考。

③绘制标准曲线：用微量移液器向已涂层的石墨管中依次移入10 $\mu\text{l}$ 基体改进剂、20 $\mu\text{l}$ 标准工作溶液，按照制备涂层石墨管的仪器工作条件，测定工作标准溶液的吸光度值，以吸光度值对铅浓度（ $\mu\text{g/L}$ ）绘制标准曲线，并算出标准曲线的回归直线方程。

表 5-3-3 石墨炉原子吸收分光光度法工作条件

波长	283.3 nm	氩气流量	内 4.5L/min 外 2.5L/min
灯电流	7.5mA	干燥温度与时间	100~180℃ 5s
狭缝	1.3nm	灰化温度与时间	700~750℃ 35s
石墨管	热解石墨管	原子化温度与时间	2600℃ 5s
进样量	10μl 改进剂+20μl 样品溶液	清洗温度与时间	2700℃ 3s

④样品溶液的测定，按标准曲线绘制时的仪器工作条件和操作步骤，分别测定空白溶液和样品溶液，记录吸光度值。

## 6. 计算

根据测得的吸光度值，在标准曲线上查出或由回归方程计算出样品溶液和空白溶液中铅的浓度，并由下式计算大气污染源排放铅的浓度 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )。

$$\text{铅}(\text{Pb}, \mu\text{g}/\text{m}^3) = \frac{25 \times (C - 1/2C_0)}{V_{\text{nd}} \times 1000} \times \frac{S_1}{S_2}$$

式中：C——样品溶液中铅浓度， $\mu\text{g}/\text{l}$ ；

$C_0$ ——空白溶液中铅浓度， $\mu\text{g}/\text{l}$ ；

25——样品溶液体积，ml；

$V_{\text{nd}}$ ——标准状态下的采样体积， $\text{m}^3$ ；

$S_1$ ——样品滤膜总面积， $\text{cm}^2$ ；

$S_2$ ——测定时所取样品滤膜面积， $\text{cm}^2$ 。

注：对滤筒样品， $S_1=S_2$ ； $V_{\text{nd}}$ 为标准状态下下气的采样体积 ( $\text{m}^3$ )。

## 7. 说明

①在制备样品溶液时，小心加热，勿蒸干，勿使其崩溅。

②若用玻璃纤维滤筒采样，因滤筒中铅的本底较高，应适当增大采样体积。

③为克服石墨炉原子吸收法测定 Pb 时的基体干扰，可加入基体改进剂，例如：Pd、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 、La、Pt、Zr 等盐类。加入基体改进剂后，可适当提高灰化温度（一般可提高 200~300℃），这样能减少基体产生的背景吸收。

④用金属碳化物涂层石墨管，在测定酸度较大的试样时，涂层容易受到破坏，使测定精度变差，应注意测定试样的酸度不超过 0.2%。

⑤铅含量高时，可用火焰原子吸收分光光度法测定。

⑥本方法检测的铅及其化合物，系指经滤筒或滤膜采集的颗粒物中能被硝酸-高氯酸体系浸出的铅及其化合物。

## (三) 络合滴定法 (B)

### 1. 原理

用玻璃纤维滤筒采集铅尘、铅烟样品，经索氏提取法或酸煮法制备成样品溶液，在碱性溶液中 (pH10)，以 4-(2-吡啶偶氮) 间苯二酚 (PAR) 为指示剂，用乙二胺四乙酸二

钠盐 ( $\text{Na}_2\text{-EDTA}$ ) 标准溶液滴定铅离子, 终点时溶液由红色变为亮黄色。

用氟化钾作掩蔽剂, 可排除在本操作条件下  $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$  及  $\text{Ag}^+$  等离子的干扰; 用氟化钠掩蔽  $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$  及  $\text{Mg}^{2+}$  离子; 用盐酸羟胺和柠檬酸盐消除  $\text{Fe}^{3+}$  的干扰。

测定范围:  $20\text{mg}/\text{m}^3$  以上。

## 2. 仪器

- ①索氏提取器,
- ②酸式滴定管,
- ③锥形瓶: 250ml,
- ④烟尘采样器,
- ⑤玻璃纤维滤筒,

## 3. 试剂

- ① (1+1) 硝酸溶液,
  - ② (1+1) 氨水,
  - ③ 30% 过氧化氢,
  - ④ 25% 酒石酸钾钠溶液,
  - ⑤ 15% 柠檬酸三钠溶液,
  - ⑥ 20% 盐酸羟胺溶液,
  - ⑦ 10% 氟化钾溶液,
  - ⑧ 5% 氟化钠溶液,
  - ⑨ 缓冲溶液 (pH10): 称取 16.9g 氯化铵, 用 50ml 水溶解, 加入 143ml 氨水, 用水稀释至 250ml, 摇匀,
  - ⑩ 铅标准贮备液 ( $1.000\text{mg}/\text{ml}$ ): 同本节 (-) 火焰原子吸收分光光度法试剂⑩,
  - ⑪ PAR 指示剂: 称取 0.10g 4-(2-吡啶偶氮)-间苯二酚 (PAR), 溶解于 95% 乙醇 100ml, 有效期约三个月,
  - ⑫ 0.05% 甲基橙指示剂,
  - ⑬ EDTA 标准溶液: 称取 3.725g 乙二胺四乙酸二钠盐 ( $\text{Na}_2\text{-EDTA}$ ) 于烧杯中, 加水加热溶解, 冷却后移入 1000ml 容量瓶, 用水稀释至标线, 摇匀, 此溶液浓度约为  $0.010\text{mol}/\text{L}$ 。
- 标定: 吸取 20.00ml 铅贮备液于 250ml 锥形瓶中, 加水 30ml、甲基橙指示剂 1~2 滴、25% 酒石酸钾钠溶液 2.0ml, 摇匀, 用 (1+1) 氨水中和至溶液呈亮黄色, 再多加几滴, 加入 5.0ml 缓冲溶液、2~3 滴 PAR 指示剂, 在不断摇动下, 用 EDTA 溶液滴定至溶液由红色变为亮黄色, 即为终点, 记录消耗量 ( $V$ )。
- 另取 50ml 水, 同法进行空白测定, 记录消耗量 ( $V_0$ )。
- 按下式计算滴定度:

$$T(\text{mg}/\text{ml}) = \frac{W}{V - V_0}$$

式中:  $T$ ——EDTA 标准溶液对铅的滴定度,  $\text{mg}/\text{ml}$ ;

$W$ ——20.00ml 铅标准贮备液中铅含量,  $\text{mg}$ ;

$V$ 、 $V_0$ ——分别为滴定铅标准贮备液、空白溶液所消耗 EDTA 标准溶液的体积, ml。

#### 4. 采样

同本节 (一) 火焰原子吸收分光光度法。

#### 5. 步骤

##### (1) 样品溶液的制备

同本节 (一) 火焰原子吸收分光光度法。

##### (2) 样品测定

吸取适量样品溶液 (含铅在 1~40mg) 于 250ml 锥形瓶中, 加水稀释至 50ml, 加 25% 酒石酸钾钠溶液 2.0ml 和 20% 盐酸羟胺溶液 2.0ml, 摇匀, 再加入 15% 柠檬酸三钠溶液 1.0ml、5% 氯化钠溶液 2.0ml、10% 氯化钾溶液 2.0ml 以及甲基橙指示剂溶液 1~2 滴, 用 (1+1) 氨水中和至溶液呈亮黄色, 加缓冲溶液 5.0ml 和 PAR 指示剂 2~3 滴, 用 EDTA 标准溶液滴定至溶液由红色变为亮黄色, 即为终点。记录消耗量 ( $V$ )。

另取同批号滤筒两个, 同法制备空白滤筒溶液, 进行空白测定, 记录消耗量 ( $V_0$ )。

#### 6. 计算

$$\text{铅}(\text{Pb}, \text{mg}/\text{m}^3) = \frac{(V - 1/2V_0) \times T}{V_{\text{标}}} \times \frac{V_1}{V_2} \times 1000$$

式中:  $V$ 、 $V_0$ ——分别为滴定样品溶液、空白滤筒溶液所消耗 EDTA 标准溶液的体积, ml;

$T$ ——EDTA 标准溶液对铅的滴定度, mg/ml;

$V_1$ ——样品溶液总体积, ml;

$V_2$ ——滴定时所取样品溶液体积, ml;

$V_{\text{标}}$ ——标准状态下干气的采样体积, L。

#### 7. 说明

①~⑤同本节 (一) 火焰原子吸收分光光度法。

⑥三价铁离子能封闭指示剂, 加盐酸羟胺还原为二价后, 用柠檬酸盐掩蔽。

⑦络合滴定测定铅的指示剂之中, PAR 指示剂具有灵敏度高、选择性好, 终点时色变明显、稳定性好 (抗氧化, 还原能力强) 及易于保存等优点。

⑧ Pb-EDTA 络合物的稳定常数大, 滴定时反应速度不慢, 指示剂色变明显、敏锐, 故一般在室温下以中等速度滴定为宜。

## 七、汞及其化合物

冷原子吸收分光光度法和氢化物发生-原子荧光分光光度法测定汞, 灵敏度高、方法快速准确、干扰少; 双硫腺分光光度法是经典方法, 准确, 测定范围宽, 但操作复杂, 要求严格, 适用于高浓度汞污染物的监测。

## (一) 冷原子吸收分光光度法 (B)

## 1. 原理

汞被酸性高锰酸钾溶液吸收并氧化成汞离子, 汞离子再被氯化亚锡还原为原子态汞, 用载气将汞蒸气从溶液中吹出带入测汞仪, 利用汞蒸气对波长 253.7nm 紫外光的吸收作用, 用冷原子吸收分光光度法测定。

有机物如苯、丙酮等干扰测定。

测定范围:  $0.01 \sim 30 \text{mg/m}^3$ 。

## 2. 仪器

①大型气泡吸收管: 10ml。

②汞反应瓶。

③烟气采样器。

④冷原子吸收测汞仪。

⑤装有氮气或空气钢瓶。

⑥电子稳压器。

## 3. 试剂

①浓盐酸 (HCl):  $\rho=1.19 \text{g/ml}$ , 优级纯。

②硫酸 ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ):  $\rho=1.84 \text{g/ml}$ , 优级纯。

③10%硫酸溶液。

④硫酸溶液 C ( $1/2 \text{H}_2\text{SO}_4$ ) =  $1.0 \text{mol/L}$ : 取 13.8ml 硫酸徐徐加入 400ml 水中, 冷却后用水稀释至 500ml。

⑤高锰酸钾溶液 C ( $1/5 \text{KMnO}_4$ ) =  $0.1 \text{mol/L}$ : 称取 3.2g 高锰酸钾, 用水溶解并稀释到 1000ml。过滤后, 滤液贮存于棕色瓶中备用。

⑥吸收液: 临用前, 将  $0.1 \text{mol/L}$  高锰酸钾溶液与 10%硫酸溶液等体积混合。

⑦25%氯化亚锡甘油溶液: 称取 25.0g 氯化亚锡 ( $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) 于 150ml 干燥烧杯中, 加浓盐酸 10.0ml 搅拌使其溶解, 然后加入甘油 90ml, 冷却后贮存于棕色瓶中。

⑧10%盐酸羟胺溶液: 称取 10.0g 盐酸羟胺用少量水溶解, 并用水稀释至 100ml。

⑨氯化汞标准贮备液: 称取 0.1354g 氯化汞 ( $\text{HgCl}_2$ , 优级纯), 用少量  $0.5 \text{mol/L}$  硫酸溶液溶解, 移入 100ml 容量瓶中, 用  $0.5 \text{mol/L}$  硫酸溶液稀释至标线。此溶液每毫升相当于含  $1000 \mu\text{g}$  汞。

⑩氯化汞标准中间液: 吸取氯化汞标准贮备液 1.00ml, 移入 100ml 容量瓶中, 用  $0.5 \text{mol/L}$  硫酸溶液稀释至标线。此溶液每毫升相当于含  $10.0 \mu\text{g}$  汞。

⑪氯化汞标准使用液: 临用前, 吸取氯化汞标准中间液 10.00ml, 移入 100ml 容量瓶中, 用  $0.5 \text{mol/L}$  硫酸稀释至标线。此溶液每毫升相当于含  $1.00 \mu\text{g}$  汞。

⑫碘-活性炭: 称取 1 份碘 ( $\text{I}_2$ )、两份碘化钾 (KI) 和 20 份水配成溶液, 加入约 10 份 (重量) 活性炭, 用力搅拌至溶液脱色后倾出溶液, 将活性炭在  $100 \sim 110^\circ\text{C}$  烘干备用。

## 4. 采样

见本篇第一章二、烟气采样方法。按图 5-1-10 串联两支各装 10ml 吸收液的大型气泡吸收管，以 0.3L/min 流量，采样 5~30min。

## 5. 步骤

## (1) 标准曲线的绘制

①取七个汞反应瓶，按表 5-3-4 配制氯化汞标准系列。

表 5-3-4 氯化汞标准系列

瓶号	0	1	2	3	4	5	6
氯化汞标准使用液(ml)	0	0.10	0.20	0.40	0.60	0.80	1.00
吸收液(ml)	5.0	4.9	4.8	4.6	4.4	4.2	4.0
汞含量(μg)	0	0.10	0.20	0.40	0.60	0.80	1.00

②将各瓶摇匀后放置 10min，滴加 10%盐酸羟胺溶液将高锰酸钾还原为二价锰离子，至紫红色完全褪去为止。

③在各瓶中加入 1.0mol/L 硫酸溶液至 25ml，再加 25%氯化亚锡甘油溶液 3.0ml，迅速盖严瓶塞。

④启动冷原子吸收测汞仪，测定峰高值，以峰高值对汞含量(μg)，绘制标准曲线，并算出标准曲线的回归直线方程。

## (2) 样品测定

①样品溶液制备：采样后，将两个吸收管中的吸收液移入 25ml 容量瓶中，用吸收液洗涤吸收管 1~2 次，洗涤液并入容量瓶中，用吸收液稀释至标线，摇匀，即为样品溶液。

②吸取适量样品溶液，放入汞反应瓶中，用吸收液稀释至 5.0ml，以下步骤同标准曲线的绘制。由标准曲线查出或由回归方程计算出测定时所取样品溶液中的汞含量  $W$ 。

## 6. 计算

$$\text{汞}(\text{Hg}, \quad ^3) = \frac{W}{V_{\text{测}}} \times \frac{V_1}{V_2}$$

式中： $W$ ——测定时所取样品溶液中的汞含量，μg；

$V_1$ ——样品溶液总体积，ml；

$V_2$ ——测定时所取样品溶液的体积，ml；

$V_{\text{测}}$ ——标准状态下干气的采样体积， $\text{m}^3$ 。

## 7. 说明

①全部玻璃仪器必须用 10%硝酸溶液或酸性高锰酸钾吸收液浸泡 24h，或用 (1+1) 硝酸溶液浸泡 40min，以除去器壁上吸附的汞。

②氯化亚锡甘油溶液临用前倒入汞反应瓶中，吹氮气除去其中的本底汞，至测汞仪读数回零。

③测定样品前必须做试剂空白试验，空白值应不超过  $0.005\mu\text{g}$  汞。

④橡皮管对汞有吸附，采样管与吸收管之间采用聚乙烯管连接，接口处用聚四氟乙烯生料带密封。

⑤当汞浓度较高时，可使用大型冲击式吸收采样瓶。

⑥除本法可以测定汞外，也可用高锰酸钾氧化-原子吸收分光光度法测定汞。在原子吸收分光光度计的燃烧头上，安装一个带有石英窗的玻璃吸收池，可改善仪器的稳定性，并使测定结果具有较好的重复性。

⑦当气温低于  $10^{\circ}\text{C}$  时，应采取增高操作间环境温度的办法来提高汞的气化效率。

⑧反应后的含汞废气在排出之前用碘-活性炭吸附，以免污染空气。为保证碘-活性炭的效果，使用 1~2 月后，应重新更换。

## (二) 原子荧光分光光度法 (B)

### 1. 原理

通过等速采样，将颗粒物从固定污染源中抽取到玻璃纤维滤筒中或将无组织排放颗粒物收集到过氧乙烯滤膜上，所采集的样品用混合酸消解处理。

在酸性介质中，加热消解使样品溶液中的汞以二价汞的形式存在，再被硼氢化钾还原成单质汞，形成汞蒸气，被引入原子荧光分光光度计进行测定。

大气颗粒物中 Sb、Se、Bi、Au 等元素含量较低，一般含量的 Sb、Se、Bi、Au 不干扰 Hg 的测定，大量的 Cu、Pb 等均不干扰测定。

当将采集  $10\text{m}^3$  气体的滤膜制备成  $50\text{ml}$  样品时，最低检出限为  $3\times 10^{-3}\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

### 2. 仪器

- ①原子荧光分光光度计及相应的辅助设备。
- ②中流量采样器。
- ③烟尘采样器。
- ④玻璃纤维滤筒。
- ⑤过氧乙烯滤膜。

### 3. 试剂

本方法所用试剂除另有说明外，均使用符合国家标准和分析纯试剂和去离子水或同等纯度的水。

- ①硝酸 ( $\text{HNO}_3$ ):  $\rho=1.42\text{g}/\text{ml}$ ，优级纯。
- ②硝酸 ( $\text{HNO}_3$ ): 1+1。
- ③硝酸 ( $\text{HNO}_3$ ): 1+19。
- ④盐酸 ( $\text{HCl}$ ):  $\rho=1.19\text{g}/\text{ml}$ ，优级纯。
- ⑤5%盐酸 ( $\text{HCl}$ )。
- ⑥重铬酸钾 ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ): 优级纯。
- ⑦氢氧化钾 ( $\text{KOH}$ ) 或氢氧化钠 ( $\text{NaOH}$ ): 优级纯。

⑧盐酸溶液: 1+1。

⑨0.04%硼氢化钾溶液: 称取 0.4g 硼氢化钾于已加入 1gKOH 的 200ml 去离子水中, 溶解后, 用脱脂棉过滤, 稀释至 1000ml。此溶液现用现配。

⑩0.5g/l 重铬酸钾溶液: 称取 0.5g 重铬酸钾溶于 1000ml (1+19)  $\text{HNO}_3$  中。

⑪汞标准贮备液: 准确称取 1.080g 氯化汞 (优级纯, 于 105~110℃ 烘干 2h), 用 70ml (1+1) HCl 溶液溶解, 加入 24ml (1+1)  $\text{HNO}_3$  溶液、1.0g  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , 溶解后移入 1000ml 容量瓶中, 用水稀释定容至标线。此溶液每毫升含 1.0mg 汞。

⑫汞标准使用液 ( $\text{Hg}$ ): 0.500 $\mu\text{g}/\text{ml}$ : 临用时, 用 0.5g/L 重铬酸钾溶液逐级稀释汞贮备液而成。

#### 4. 采样

同本章六、铅及其化合物 (二) 石墨炉原子吸收分光光度法。

#### 5. 步骤

##### (1) 标准曲线绘制

准确移取 0.0、0.2、0.4、0.8、1.0ml 的汞标准使用溶液于 50ml 容量瓶中, 加入 5.0ml (1+1)  $\text{HNO}_3$ , 用去离子水定容, 配制成工作标准溶液。此标准溶液含汞分别为 0.0、2.0、4.0、8.0、10.0 $\mu\text{g}/\text{L}$ 。混合均匀后, 按样品测定步骤操作。记录相应的荧光强度值, 以荧光强度值对汞的浓度 ( $\mu\text{g}/\text{L}$ ) 绘制标准曲线并计算出标准曲线的回归直线方程。

##### (2) 样品溶液的制备

①滤筒样品: 将试样滤筒剪碎 (切勿使尘粒抖落), 置于 150ml 锥形瓶中, 加 45ml 新配制的王水, 瓶口插入一小漏斗, 于电热板上加热至微沸, 保持微沸 2h。冷却, 加入少量水, 用定量滤纸过滤, 用水洗涤锥形瓶, 滤液数次, 合并洗涤液和滤液, 加热浓缩至近干, 稍冷, 冷却后转移到 50ml 容量瓶中, 用 5% 盐酸稀释至标线, 即为样品溶液。

②滤膜样品: 取试样滤膜置于 100ml 锥形瓶中, 加入 10ml 王水, 放置过夜。其后消解方法与玻璃纤维滤筒同, 但水量减半。

##### (3) 空白溶液的制备

取同批号空白滤筒或滤膜两个, 按样品处理相同步骤同时操作, 制备成空白溶液。

##### (4) 样品溶液的测定

准确移取一定量的待测溶液进入原子荧光分光光度计的氯化物发生器中进行测定。记录相应的荧光强度值, 从标准曲线上查出或由回归方程计算出测定溶液中汞的浓度。

仪器参数可参照说明书进行选择, 表 5-3-5 所列条件和参数供参考。

表 5-3-5 原子荧光分光光度法工作参数

灯电流	30mA	氢气流速	600ml/min
负高压	360~380V	样品消耗量	0.8~2ml
炉温	800℃		



## 6. 计算

根据所测的荧光强度值, 在标准曲线上查出或由回归方程计算出样品溶液和空白溶液中汞的浓度, 并由下式计算大气污染源排放汞的浓度 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ),

$$\text{汞}(\text{Hg}, \mu\text{g}/\text{m}^3) = \frac{50 \times (C - 1/2C_0)}{V_{\text{nd}} \times 1000} \times \frac{S_1}{S_2}$$

式中: C——样品溶液中汞浓度,  $\mu\text{g}/\text{L}$ ;

$C_0$ ——空白溶液中汞浓度,  $\mu\text{g}/\text{L}$ ;

50——样品溶液体积, ml;

$V_{\text{nd}}$ ——标准状态下采样体积,  $\text{m}^3$ ;

$S_1$ ——样品滤膜总面积,  $\text{cm}^2$ ;

$S_2$ ——测定时所取样品滤膜面积,  $\text{cm}^2$ 。

注: 对滤筒样品,  $S_1=S_2$ ;  $V_{\text{nd}}$  为标准状态下干气的采样体积 ( $\text{m}^3$ )。

## 7. 精密度和准确度

单个实验室测定土壤标准样品的相对标准偏差为 3.6%~10%, 相对误差为 -7.1%~+6.2%。

多个实验室测定土壤标准样品的室间相对标准偏差为 10.4%~22.7%, 相对误差为 -6.2%~+4.8%。

## 8. 说明

- ①操作中要注意检查全程序空白。
- ②与砷等同时测定时, 可以在砷测定介质中进行, 硫酸不干扰测定。
- ③样品消解后, 若不能迅速测定, 应加入  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  保存液稀释, 以防止待测元素的损失。
- ④本法适用于测定经滤筒或滤膜采集的颗粒物中汞及其化合物。

## 八、镉及其化合物

## (一) 火焰原子吸收分光光度法 (A)

## 1. 原理

用玻璃纤维滤筒和过氯乙烯滤膜采集的样品, 经硝酸-高氯酸溶液加热浸取制备成样品溶液。将样品溶液喷入空气-乙炔火焰中, 于 228.8nm 处测定吸光值, 根据特征谱线强度, 确定样品溶液中镉的浓度。

当采样体积为  $10\text{m}^3$  时, 将滤膜制备成 10ml 样品进行测定, 检出限为  $3 \times 10^{-6}\text{mg}/\text{m}^3$ , 测定范围  $0.05 \sim 1 \times 10^{-3}\text{mg}/\text{m}^3$ 。

当钙的浓度高于  $1000\text{mg}/\text{L}$  时, 抑制镉的吸收。

(A) 本方法与 HJ/T 64.1—2001 等效。

## 2. 仪器

- ①原子吸收分光光度计及相应的辅助设备。
- ②中流量采样器。
- ③烟尘采样器。
- ④玻璃纤维滤筒。
- ⑤过氯乙烯滤膜。

## 3. 试剂

除另有说明外，均使用符合国家标准和分析纯试剂和去离子蒸馏水或同等纯度的水。

- ①硝酸 ( $\text{HNO}_3$ ):  $\rho=1.42\text{g/ml}$ , 优级纯。
- ②硝酸溶液, 1+1: 用硝酸配制。
- ③硝酸溶液, 1+99: 用硝酸配制。
- ④高氯酸 ( $\text{HClO}_4$ ):  $\rho=1.67\text{g/ml}$ , 优级纯。
- ⑤镉标准贮备液,  $0.100\text{mg/ml}$ : 称取  $0.1000\text{g}$  镉 (含量不低于 99.99%) 于烧杯中, 用适量 (1+1) 硝酸溶解, 必要时加热至溶解完全, 用去离子水稀释定容至  $1000\text{ml}$ , 混匀。
- ⑥镉标准使用溶液,  $10.0\mu\text{g/ml}$ : 用移液管吸取  $10.00\text{ml}$  镉标准贮备液至  $100\text{ml}$  容量瓶中, 用 (1+99) 的硝酸溶液稀释至刻度, 混匀。

## 4. 采样

同本章六、铅及其化合物 (二) 石墨炉原子吸收分光光度法。

## 5. 步骤

### (1) 标准曲线的绘制

取七个  $25\text{ml}$  容量瓶, 分别加入镉标准使用溶液  $0.00$ 、 $0.25$ 、 $0.50$ 、 $1.00$ 、 $1.50$ 、 $2.00$ 、 $2.50\text{ml}$ , 然后用 (1+99) 的硝酸溶液稀释至刻度, 配制成工作标准溶液, 该标准溶液含镉分别为  $0.00$ 、 $0.10$ 、 $0.20$ 、 $0.40$ 、 $0.60$ 、 $0.80$ 、 $1.00\text{mg/L}$ 。

根据选定的原子吸收分光光度计工作条件, 测定溶液的吸光度, 以吸光度对镉浓度 ( $\text{mg/L}$ ), 绘制标准曲线, 并算出标准曲线的回归直线方程。

### (2) 样品溶液的制备

①滤筒样品: 将滤筒剪碎, 置于  $150\text{ml}$  锥形瓶中, 用少量水润湿, 加  $30\text{ml}$  硝酸和  $5\text{ml}$  高氯酸 (以酸液没过样品为宜, 不足加入硝酸), 瓶口插入一短颈玻璃漏斗, 在电热板上加热至微沸, 保持微沸  $2\text{h}$ , 蒸至近干时取下冷却, 再加  $10\text{ml}$  硝酸, 继续加热微沸至近干 (如果样品消解不完全, 可加入少量硝酸继续加热至样品颜色变浅), 稍冷, 加少量水过滤, 每次转移洗涤液时应用玻璃棒将絮状纤维挤压干净, 浓缩滤液至近干约  $5\text{ml}$ , 冷却后, 转移到  $25\text{ml}$  容量瓶中, 再用水稀释至刻度, 此溶液即为样品溶液。

②滤膜样品: 将滤膜剪碎, 置于  $100\text{ml}$  锥形瓶中, 加  $10\text{ml}$  硝酸浸泡过夜, 再加  $2\text{ml}$  高氯酸, 瓶口插入一短颈玻璃漏斗, 其他步骤同滤筒的处理方法, 所用量均减半。

注: 对于过氯乙烯滤膜, 建议加硝酸后过夜, 以免有机物过多加入高氯酸后发生爆炸。

### (3) 空白溶液的制备

取同批号空白滤膜或滤筒(每种至少两个),按制备样品溶液的操作步骤,制备空白溶液。

### (4) 样品溶液的测定

按标准曲线绘制时的仪器工作条件,吸入(1+99)的硝酸溶液,将仪器调零,分别吸入空白溶液和样品溶液,记录吸光度值。

## 6. 计算

根据所测定的吸光度值,在标准曲线上查出或由回归方程计算出样品溶液和空白溶液中镉的浓度,并由下式计算大气污染源排放镉的浓度( $\text{mg}/\text{m}^3$ )。

$$\text{镉}(\text{Cd}, \text{mg}/\text{m}^3) = \frac{25 \times (C - C_0)}{V_{\text{nd}} \times 1000} \times \frac{S_t}{S_a}$$

式中:  $C$ ——样品溶液中镉浓度,  $\mu\text{g}/\text{ml}$ ;

$C_0$ ——空白溶液中镉浓度,  $\mu\text{g}/\text{ml}$ ;

25——样品溶液体积,  $\text{ml}$ ;

$V_{\text{nd}}$ ——标准状态下的采样体积,  $\text{m}^3$ ;

$S_t$ ——样品滤膜总面积,  $\text{cm}^2$ ;

$S_a$ ——测定时所取样品滤膜面积,  $\text{cm}^2$ 。

注:对滤筒样品,  $S_t = S_a$ ;  $V_{\text{nd}}$ 为标准状态下干气的采样体积( $\text{m}^3$ )。

## 7. 精密度和准确度

四个实验室用火焰原子吸收分光光度法测定水系沉积标准参考物,经多个实验室多次测定得平均值  $3.88 \text{mg}/\text{kg}$ 。

①重复性:重复性相对标准偏差为 6.38%。

②再现性:再现性相对标准偏差为 16.7%。

③准确度:相对误差为 5.0%。

## 8. 说明

本方法检测的镉及其化合物,系指经滤筒或滤膜采集的颗粒物中能被硝酸-高氯酸体系浸出的镉及其化合物。

### (二) 石墨炉原子吸收分光光度法(A)

#### 1. 原理

用玻璃纤维滤筒和过氧乙烯滤膜采集的样品,经硝酸-高氯酸溶液加热浸取制备成样品溶液,根据特征谱线强度,确定样品溶液中镉的浓度。

当采样体积为  $10 \text{m}^3$  时,将滤膜制备成  $10 \text{ml}$  样品进行测定,检出限为  $3 \times 10^{-8} \text{ng}/\text{m}^3$ ,测定范围  $0.5 \sim 10 \text{ng}/\text{m}^3$ 。

(A) 本方法与 HJ/T 64.2—2001 等效。

## 2. 仪器

- ①原子吸收分光光度计及相应的辅助设备。
- ②中流量采样器。
- ③烟尘采样器。
- ④玻璃纤维滤筒。
- ⑤过氯乙烯滤膜。

## 3. 试剂

除另有说明外，均使用符合国家标准和分析纯试剂和去离子蒸馏水或同等纯度的水。

- ①硝酸 ( $\text{HNO}_3$ ):  $\rho=1.42\text{g/ml}$ , 优级纯。
- ②1%硝酸溶液: 用硝酸配制。
- ③硝酸溶液, 1+1: 用硝酸配制。
- ④高氯酸 ( $\text{HClO}_4$ ):  $\rho=1.67\text{g/ml}$ , 优级纯。
- ⑤氨水:  $\rho=0.90\text{g/ml}$ , 优级纯。
- ⑥镉标准贮备液,  $500.0\mu\text{g/ml}$ : 称取  $0.5000\text{g}$  镉 (含量不低于 99.99%) 于烧杯中, 加入 (1+1) 硝酸  $5\text{ml}$ , 加热, 直至溶解完全, 然后用水稀释定容至  $1000\text{ml}$ , 混匀。
- ⑦镉标准溶液,  $10.00\mu\text{g/ml}$ : 移取  $10.00\text{ml}$  镉标准贮备液至  $500\text{ml}$  容量瓶中, 用 1% 硝酸溶液稀释至刻度, 混匀。
- ⑧镉标准使用溶液,  $0.10\mu\text{g/ml}$ : 用移液管吸取  $1.0\text{ml}$  镉标准溶液至  $100\text{ml}$  容量瓶中, 用 (1+1) 的硝酸溶液稀释至刻度, 混匀。
- ⑨氯化钾-酒石酸钨溶液: 称取  $50\text{mg}$  氯化钾,  $1000\text{mg}$  酒石酸溶于  $100\text{ml}$  氨水中, 氯化钾、酒石酸均用优级纯试剂。

## 4. 采样

同本章六、铅及其化合物 (二) 石墨炉原子吸收分光光度法。

## 5. 步骤

### (1) 标准曲线的绘制

取六个  $100\text{ml}$  容量瓶, 分别加入镉标准使用溶液  $0.0$ 、 $0.5$ 、 $1.0$ 、 $2.0$ 、 $5.0$ 、 $8.0$ 、 $10.0\text{ml}$ , 然后用 1% 的硝酸溶液稀释至刻度, 配制或工作标准溶液, 该标准溶液含镉分别为  $0.0$ 、 $0.5$ 、 $1.0$ 、 $2.0$ 、 $5.0$ 、 $8.0$ 、 $10.0\text{ng/ml}$ 。

根据选定的原子吸收分光光度计工作条件, 测定溶液的吸光度, 以吸光度对镉浓度 ( $\text{ng/ml}$ ), 绘制标准曲线, 并算出标准曲线的回归直线方程。

仪器参数可参照仪器说明书进行选择, 表 5-3-6 所列条件供参考。

### (2) 样品溶液的制备

①滤筒样品: 将滤筒剪碎, 置于  $150\text{ml}$  锥形瓶中, 用少量水润湿, 加  $30\text{ml}$  硝酸和  $5\text{ml}$  高氯酸 (以酸液浸过样品为宜, 不足加入硝酸), 瓶口插入一短颈玻璃漏斗, 在电热板上加热至沸腾, 蒸至近干时取下冷却, 再加  $10\text{ml}$  硝酸, 继续加热至近干 (如果样品溶解不完

全,可加入少量硝酸继续加热至样品颜色变浅)。稍冷,加少量水过滤,每次转移洗涤液时应用玻璃棒将絮状纤维挤压干净,浓缩滤液至近干。冷却后,转移到25ml容量瓶中,再用水稀释至刻度,此溶液即为样品溶液。

表 5-3-6 石墨炉原子吸收分光光度法工作条件

波长	228.8nm	氩气流速	内 0.5L/min	外 2.5L/min
狭缝	1.3nm	干燥温度与时间	120℃	20s
灯电流	5.0 mA	灰化温度与时间	700℃	20s
进样量	10μl	原子化温度与时间	2000℃	10s

②滤膜样品:将滤膜剪碎,置于100ml锥形瓶中,加10ml硝酸浸泡过夜。再加2ml高氯酸,瓶口插入一短颈玻璃漏斗,其他步骤同滤筒的处理方法,所用酸量均减半。

注:对于过氯乙烯滤膜,建议加硝酸后过夜,以免有机物过多加入高氯酸后发生爆炸。

### (3) 空白溶液的制备

取同批号空白滤膜或滤筒(每种至少两个),按制备样品溶液的操作步骤,制备空白溶液。

### (4) 样品溶液的测定

按标准曲线绘制时的仪器工作条件,注入1%的硝酸溶液,将仪器调零,分别注入空白溶液和样品溶液,记录吸光度值。

## 6. 计算

根据所测定的吸光度值,在标准曲线上查出或由回归方程计算出样品溶液和空白溶液中镉的浓度,并由下式计算大气污染源排放镉的浓度( $\text{mg}/\text{m}^3$ )。

$$\text{镉}(\text{Cd}, \text{mg}/\text{m}^3) = \frac{25 \times (C - C_0)}{V_{\text{nd}} \times 10^6} \times \frac{S_1}{S_2}$$

式中: C——样品溶液中镉浓度,  $\text{ng}/\text{ml}$ ;

$C_0$ ——空白溶液中镉浓度,  $\text{ng}/\text{ml}$ ;

25——样品溶液体积,  $\text{ml}$ ;

$V_{\text{nd}}$ ——标准状态下的采样体积,  $\text{m}^3$ ;

$S_1$ ——样品滤膜总面积,  $\text{cm}^2$ ;

$S_2$ ——测定时所取样品滤膜面积,  $\text{cm}^2$ 。

注:对滤筒样品,  $S_1=S_2$ ;  $V_{\text{nd}}$ 为标准状态下干气的采样体积( $\text{m}^3$ )。

## 7. 精密度和准确度

四个实验室用石墨炉原子吸收分光光度法测定含1.05 $\text{mg}/\text{kg}$ 和4.0 $\text{mg}/\text{kg}$ 镉的标准参考物。

①精密度:精密度分别为8.4%和7.9%。

②重复性:重复性相对标准偏差分别为13.6%和9.6%。

③再现性:再现性相对标准偏差分别为13.7%和23.1%。

④准确度：相对误差分别为 2.8% 和 3.8%。

## 6. 说明

本方法检测的镉及其化合物，系指经滤筒或滤膜采集的颗粒物中能被硝酸-高氯酸体系浸出的镉及其化合物。

### (三) 对-偶氮苯重氮氨基偶氮苯磺酸分光光度法 (A)

#### 1. 原理

将采集样品后的滤膜或滤筒用硝酸-高氯酸消解制成样品溶液。在 pH9.5~11.5 的弱碱性溶液中，存在非离子表面活性剂条件下，镉离子与对-偶氮苯重氮氨基偶氮苯磺酸（缩写 ADAAS，结构式： $\text{HOS}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-N=N-C}_6\text{H}_4\text{-N=N-NH-C}_6\text{H}_4\text{-N=N-C}_6\text{H}_4$ ）作用生成稳定的红色络合物。于波长 532nm 处有最大吸光度。

采气体积  $2\text{m}^3$ ，定容体积 25.0ml，使用光程 10mm 比色皿，本方法最低检出浓度为  $1.0 \times 10^{-4} \text{mg/m}^3$ 。

#### 2. 仪器

- ①玻璃漏斗  $\phi 2.5\text{cm}$ 。
- ②中流量采样器。
- ③烟尘采样器。
- ④过氯乙烯滤膜，玻璃纤维滤膜。
- ⑤玻璃纤维滤筒。

#### 3. 试剂

除非另有说明，分析所用试剂均为符合国家标准的分析纯，水为蒸馏水或同等纯度的水。

- ①硝酸 ( $\text{HNO}_3$ )： $\rho=1.42\text{mg/L}$ ，优级纯。
- ②高氯酸 ( $\text{HClO}_4$ )： $\rho=1.68\text{mg/L}$ ，优级纯。
- ③氨水 ( $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )： $\rho=0.90\text{mg/L}$ ，优级纯。
- ④硝酸溶液：1+1。
- ⑤甲醛 ( $\text{HCHO}$ )：36%~38%。
- ⑥甲醛溶液，2%：量取 2ml 36%~38% 甲醛溶于 98ml 水中。
- ⑦二甲基甲酰胺 ( $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$ )，简写 DMF。
- ⑧氯化铵 ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ )，固体。
- ⑨氢氧化钠 ( $\text{NaOH}$ ) 溶液： $C(\text{NaOH})=1.0\text{mol/L}$ 。
- ⑩氢氧化钠 ( $\text{NaOH}$ ) 溶液： $C(\text{NaOH})=0.1\text{mol/L}$ 。
- ⑪ ADAAS 显色剂，0.04%：称取 80mg 纯化的对-偶氮苯重氮氨基偶氮苯磺酸，溶于

(A) 本方法与 HJ/T 64.3—2001 等效。

80ml DMF 中, 加入 120ml 水, 滴加 2~3 滴 1.0mol/L 氢氧化钠溶液, 摇匀。

②曲力通 X-100 溶液, 2%: 量取 2.0ml [Triton X-100,  $(\text{CH}_2)_7\text{CCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH}$ ,  $n \approx 10$ ], 溶于 98ml 水中 (可加热使其溶解)。

③氨水-氯化铵缓冲溶液, pH=10.0: 称取 20g 氯化铵, 溶于适量水中, 加入 120ml 氨水, 加水稀释至约 500ml, 摇匀。用氯化铵和氨水调整溶液 pH=10.0, 用 pH 计测定。

④氰化钾-酒石酸钾钠混合掩蔽剂: 称取 0.15g 氰化钾 (KCN) 溶于 100ml 0.1mol/L 氢氧化钠溶液中, 并加入 5g 酒石酸钾钠 ( $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{KNa} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )。此溶液含 0.15% 氰化钾和 5% 酒石酸钾钠。

注: 氰化钾为剧毒物质, 使用和保存必须严格按照规定要求。

⑤镉标准贮备液: 称取 0.5000g 金属镉 (99.99%), 置于 100ml 烧杯中, 用 (1+1) 硝酸溶液 10ml 加热溶解, 移入 500ml 容量瓶中以水定容。此溶液每毫升含 1.000mg 镉。

⑥镉标准中间液: 吸取镉标准贮备液 10.00ml 移入 100ml 容量瓶, 加入 1ml 硝酸后用水定容至标线, 此溶液每毫升含 100.0 $\mu\text{g}$  镉。

⑦镉标准使用液: 吸取镉标准中间液 2.00ml 移入 100ml 容量瓶, 用水定容至标线, 此溶液每毫升含 2.00 $\mu\text{g}$  镉, 使用时当天配制。

#### 4. 采样

同本章六、铅及其化合物 (二) 石墨炉原子吸收分光光度法。

#### 5. 步骤

##### (1) 标准曲线绘制

取六支 25ml 具塞比色管, 依次加入镉标准使用液 0.00、1.00、2.00、3.00、4.00、5.00ml, 然后向各管中分别加入 2.0ml 氨缓冲液, 0.5ml 曲力通 X-100 溶液, 1.0ml 氰化钾-酒石酸钾钠混合掩蔽剂, 用洗瓶冲洗一下比色管内壁, 摇匀 (不必用力摇晃, 以免产生大量泡沫)。片刻后, 加入 1.5ml ADAAS 显色剂, 1.0ml 2% 的甲醛溶液, 加水至标线, 摇匀。放置 10min 后, 于 532nm 波长处, 10mm 比色皿, 以试剂空白溶液为参比测定吸光度, 以吸光度对镉含量 ( $\mu\text{g}$ ) 回归, 得回归方程, 绘制标准曲线。

##### (2) 样品测定

①样品处理: 将采样后的滤膜或滤筒剪碎 (切勿抖落尘粒), 放入 150ml 锥形瓶中, 罩上玻璃漏斗, 加 30ml (1+1) 硝酸溶液, 5ml 高氯酸 (对于滤筒样品可加大硝酸溶液用量, 以浸没样品为宜)。将锥形瓶置于电热板上加热 (如果样品溶解不完全, 可在刚开始冒高氯酸烟时将锥形瓶取下, 趁热滴加硝酸数滴, 继续加热至样品颜色变浅)。高氯酸冒白色浓烟至样品近干时, 取下冷却。冷却后的锥形瓶中加入少量水, 于电热板上继续加热, 溶解盐类。将放冷后的样品溶液过滤, 用水分数次洗涤残渣 (可用套硅胶皮头的玻璃棒研磨瓶壁, 以减少损失)。

②干扰: 对于 5 $\mu\text{g}$  镉, 下列含量的共存离子不影响测定: 200 $\mu\text{g}$  汞、1500 $\mu\text{g}$  铜、500 $\mu\text{g}$  铁、500 $\mu\text{g}$  铝、200 $\mu\text{g}$  钴、200 $\mu\text{g}$  镍。铁、铝含量大于 500 $\mu\text{g}$  的样品, 采用碘化钠介质, MIBK 萃取分离, 萃取操作步骤参见本节 9。

③显色测定: 将上述过滤液收集于 150ml 锥形瓶中, 蒸发至近干, 移入 25ml 比色管

中(溶液体积不宜超过 18ml), 加入 0.1mol/L 的 NaOH 溶液, 调节 pH 至近中性; 加入 2.0ml 氨缓冲溶液, 0.5ml 曲力通 X-100 溶液, 1.0ml 氯化钾-酒石酸钾混合掩蔽剂, 缓慢摇匀后, 再加 1.5ml ADAAS 显色剂, 1.0ml 2% 的甲醛溶液, 加水至标线, 摇匀, 放置 10min 后, 于 532nm 波长处, 用 10mm 比色皿, 以试剂空白作参比, 测定吸光度。

### (3) 空白试验

取同批号的空白滤膜或滤筒两个, 按样品消解步骤和条件进行处理, 并显色测定空白值。

## 6. 计算

根据所测吸光度, 由回归方程求得样品中镉含量, 由下式计算有组织排放或无组织排放大气污染源中镉浓度 ( $\text{mg}/\text{m}^3$ )。

$$\text{镉}(\text{Cd}, \text{mg}/\text{m}^3) = \frac{(W - W_0)}{V_{\text{std}} \times 1000} \times \frac{S_1}{S_2}$$

式中:  $W$ ——样品溶液中镉含量,  $\mu\text{g}$ ;

$W_0$ ——空白溶液中镉含量,  $\mu\text{g}$ ;

$S_1$ ——样品滤膜总面积,  $\text{cm}^2$ ;

$S_2$ ——测定时所取样品滤膜面积,  $\text{cm}^2$ ;

$V_{\text{std}}$ ——标准状态下的采样体积,  $\text{m}^3$ 。

注: 对滤筒样品,  $S_1=S_2$ ;  $V_{\text{std}}$  为标准状态下干气的采样体积 ( $\text{m}^3$ )。

## 7. 精密度和准确度

选取标准参考物 GSD-12 (镉含量推荐值为 4.0mg/kg) 作为统一样品, 经六个实验室分析, 重复性相对标准偏差为 3.4%, 再现性相对标准偏差为 11%。

## 8. 说明

①氯化钾为剧毒物质, 操作应十分小心, 加入氯化钾-酒石酸钾混合掩蔽剂前, 应保持待测体系为碱性, 以免产生 HCN 气体, 毒害人体。

②样品消解时, 高氯酸烟应尽量赶走, 否则, 过滤时易破膜滤纸, 直接显色时还影响溶液酸度。

③对于有机滤膜采集的样品或有机物含量高的样品, 消解时应先用硝酸氧化有机物, 然后加入高氯酸, 以避免爆炸。

④氨-氯化铵缓冲体系可掩蔽锌、铅、锰、钨、铁等离子, 氯化钾可掩蔽汞、铜、钼、钴、镍等离子, 酒石酸钾钠可掩蔽钙、镁、铁、铝等离子, 防止在碱性介质中形成氢氧化物沉淀, 但当分析含铁 5mg 以上样品(如土壤样品)时, 上述掩蔽体系无法防止氢氧化物沉淀, 类似情况, 可采取萃取分离方法消除干扰。

## 9. 碘化钾-MIBK 萃取操作

### (1) 适用范围

当酸浸取液中铁、铝离子的含量超过 500 $\mu\text{g}$  时, 采用下述操作步骤萃取铁、铝离子。



## (2) 试剂

本方法 3. 试剂中给出的试剂和以下试剂:

① 甲基异丁基酮 ( $C_6H_{12}O$ ), 简写 MIBK。

② 碘化钠 (NaI) 溶液, 2mol/L: 称取 30g 碘化钠溶于 100ml 水中。

③ 碘化钠-抗坏血酸混合液: 称取 1g 抗坏血酸 ( $C_6H_8O_6$ ) 溶于 100ml 碘化钠溶液中, 摇匀。

④ 洗萃液: 取 200ml 水, 加入 MIBK 5ml, 摇匀, 制成饱和 MIBK 水溶液, 用移液管取下层溶液使用。

⑤ 反萃液: 按 3+2+1 的比例, 将蒸馏水、氯化钾液、混合掩蔽剂混合, 摇匀。

## (3) 仪器

见本方法 2. 仪器。

## (4) 测定步骤

① 萃取分离: 将前述消解后的样品溶液过滤收集于 125ml 分液漏斗中, 加入 3.0ml 碘化钠-抗坏血酸溶液, 10ml MIBK, 萃取 2~3min, 放掉水相, 再用 5ml 洗萃液振荡数次, 静置, 弃去水相, 然后加入 6.0ml 反萃液, 反萃 2min, 水相放入 25ml 比色管中, 加少量水洗涤有机相 2~3 次, 合并放入比色管 (溶液体积不宜超过 20ml)。

② 比色测定: 向比色管中分别加入 0.5ml 曲力通 X-100 溶液, 1.5ml ADAAS 显色剂, 1.0ml 2% 的甲醇溶液, 加水至标线定容, 摇匀后, 放置 10min, 于 532nm 波长处, 10mm 比色皿, 以相同操作的试剂空白作参比测定溶液吸光度, 并由标准曲线查得样品溶液中镉的含量。

③ 计算: 参见本节计算。

## 九、镉及其化合物

石墨炉原子吸收分光光度法具有灵敏性高、干扰少及测定速度快等优点, 羊毛铬花菁 R 分光光度法及镉试剂 III 分光光度法, 方法较成熟, 具有准确、简便、易于推广等优点。

### (一) 石墨炉原子吸收分光光度法 (G)

#### 1. 原理

用玻璃纤维滤筒采集颗粒物样品, 经干灰化消化或湿法消解制备成样品溶液, 镉在石墨管中, 高温下被原子化, 于光路中吸收从镉空心阴极灯发射出的特征谱线 (234.9nm), 根据特征谱线强度的变化, 用原子吸收分光光度法测定。

用氘灯扣除背景, 消除干扰。

测定范围:  $0.003 \sim 3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

#### 2. 仪器

① 具塞比色管: 10ml。

② 瓷坩埚: 30ml。

- ③微量注射器：10、20、50、100~250 $\mu$ l。
- ④中流量采样器。
- ⑤烟尘采样器。
- ⑥原子吸收分光光度计，备有石墨炉原子化器。

### 3. 试剂

- ①硫酸、盐酸、硝酸：优级纯。
- ②去铁液：硝酸与高氯酸按(1+1)混合。
- ③基体改进剂：浓氨水。
- ④玻璃纤维滤筒和过氧乙烯滤膜。
- ⑤铍标准贮备液：称取0.5000g金属铍(99.99%)，置于25ml烧杯中，用(1+1)盐酸溶液10ml溶解，移入500ml容量瓶中，缓慢滴加硫酸5ml，冷却后，用水稀释至标线，摇匀。移入聚乙烯塑料瓶内，于冰箱中保存。此溶液每毫升含1000 $\mu$ g铍。
- ⑥铍标准使用液：临用前，吸取铍标准贮备液100 $\mu$ l于100ml容量瓶中，滴加硫酸1.0ml，用水稀释至标线。此溶液每毫升含1.00 $\mu$ g铍。

### 4. 采样

同本章六、铅及其化合物(二)石墨炉原子吸收分光光度法。

### 5. 步骤

石墨炉原子吸收分光光度法工作条件，见表5-3-7及5-3-8。

表5-3-7 石墨炉工作条件

步骤	干燥		灰化	原子化	热解	
	1	2	3	4	5	6
温度(°C)	130	500	1100	2600	2700	1100
升温时间(s)	3	10	30	1	1	3
保持时间(s)	10	20	3	5	2	2
氩气流量(ml/s)				停气	60	60

表5-3-8 分光光度计工作条件

波长 (nm)	灯电流 (mA)	狭缝		原子化时间 (s)	测量方式	
		(mm)	档类		1	2
234.9	10	0.2	既	6.0	峰高	扣背景

#### (1) 标准曲线的绘制

- ①取八支10ml具塞比色管，根据样品浓度，按表5-3-9选配标准系列。
- ②加水将各管稀释至标线。
- ③依次向石墨管中，注入标准溶液20 $\mu$ l，基体改进剂10 $\mu$ l。按照所选定的仪器工作条件，逐个测量其峰高，以峰高对铍浓度( $\text{ng/ml}$ )，绘制标准曲线。

表 5-3-9 铍标准系列

序号		0	1	2	3	4	5	6	7	
系 列 I	标准使用液(μl)	0	20.0	30.0	40.0	50.0	60.0	70.0	80.0	
	硫酸(μl)	100	100	100	100	100	100	100	100	
		铍浓度(ng/ml)	0	2.00	3.00	4.00	5.00	6.00	7.00	8.00
系 列 II	标准使用液(μl)	0	100	120	150	200	220	250	300	
	硫酸(μl)	100	100	100	100	100	100	100	100	
		铍浓度(ng/ml)	0	10.0	12.0	15.0	20.0	22.0	25.0	30.0

### (2) 样品溶液的制备

①滤筒样品：将滤筒剪碎，置于 150ml 锥形瓶中，用少量水润湿，加 2ml 硫酸及 50ml 硝酸，瓶口插入一短颈玻璃漏斗，在电热板上加热至冒白烟，用滴管沿壁加入 1~2ml 去碳液，蒸至近干，反复加去碳液数次，直至溶液清亮，将溶液蒸至近干，冷却，用 60ml 水分三次洗涤残渣，过滤于 100ml 烧杯中，过滤时应用玻璃棒将絮状纤维挤压干净。将滤液蒸发至近干，冷却，加硫酸 250μl，用少量水吹洗杯壁，加热使残渣溶解，冷却后，转移到 25ml 容量瓶中，再用水稀释至刻度，此溶液即为样品溶液。

②滤膜样品：任选下述方法之一制备样品溶液。

干灰化消解：取适量样品滤膜，置于 30ml 瓷坩埚中，在马弗炉内，800℃ 下灰化 2h，冷却后，取出用 (1+1) 盐酸 2ml 加热溶解灰分，加硫酸 250μl，用中速定量滤纸过滤并用 水定容至 25ml 待测。

湿法消解：取适量样品滤膜，于 150ml 锥形瓶中，加硝酸 10ml，硫酸 2ml，在电热板上小心加热到溶液冒浓厚白烟，趁热滴加硝酸 5~10ml，继续加热直至溶液清亮，近干，冷却后，加硫酸 250μl 及少量水，微热使残渣溶解，用中速定量滤纸过滤到 25ml 容量瓶中，用水稀释到标线。

### (3) 空白溶液的制备

取同批号空白滤膜或滤筒两个，按制备样品溶液的操作步骤，制备空白溶液。

### (4) 样品溶液的测定

按标准曲线绘制时的仪器工作条件测定空白溶液和样品溶液，记录吸光度值。

## 8. 计算

$$\text{铍(Be, } \mu\text{g/m}^3) = \frac{25 \times (C - 1/2C_0)}{V_{\text{标}} \times 1000} \times \frac{S_1}{S_2}$$

式中：C——样品溶液中铍浓度，ng/ml；

$C_0$ ——空白溶液中铍浓度，ng/ml；

25——样品溶液体积，ml；

$S_1$ ——样品滤膜总面积， $\text{cm}^2$ ；

$S_2$ ——测定时所取样品滤膜面积， $\text{cm}^2$ ；

$V_{\text{标}}$ ——标准状态下的采样体积， $\text{m}^3$ 。

注：对滤筒样品， $S_1=S_2$ ； $V_{\text{标}}$ 为标准状态下下气的采样体积 ( $\text{m}^3$ )。

## 7. 说明

①基体改进剂氨水不能预先加到样品中，必须分别注入石墨管，使硫酸铍和氢氧化铍的反应在石墨管中进行。

②如果样品中铍含量较高时，也可用氧化亚氮-乙炔火焰原子吸收分光光度法进行测定，但要严格遵守操作规程，防止回火。

③铍及铍化合物属剧毒物质，试验要在通风良好的环境中进行，切勿与皮肤直接接触。

④到铍作业区采样时，必须严格遵守铍作业的安全防护规定，以防发生中毒事件。

⑤不同仪器的最佳工作条件不相同，因此要根据所用仪器的说明书精确选择波长、干燥、灰化和原子化的温度及时间，以使测定的灵敏度高、重现性好及线性范围宽。

## (二) 羊毛铬花菁 R 分光光度法 (B)

## 1. 原理

用玻璃纤维滤筒采集烟尘样品，经硫酸、硝酸及高氯酸消解后，制备成样品溶液。在 pH10 碱性溶液中，铍离子与羊毛铬花菁 R (Erio chrome Cyanine R, 分子式为  $C_{33}H_{15}D_9SN_3$ ) 生成稳定的紫红色络合物，根据颜色深浅，用分光光度法测定。

在本操作条件下，当 15 种金属元素  $Fe^{3+}$ 、 $Ti^{4+}$ 、 $Cu^{2+}$ 、 $Pb^{2+}$ 、 $Co^{2+}$ 、 $Na^+$ 、 $Ca^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$ 、 $Ba^{2+}$ 、 $Zn^{2+}$ 、 $Mn^{2+}$ 、 $Cd^{2+}$ 、 $Hg^{2+}$  和  $V^{5+}$  共存量不超过铍量 500 倍时，不干扰测定。如干扰元素超过允许量时，应在比色前用乙酰丙酮将铍萃取分离后，再测定吸光度。

测定范围：0.01~20mg/m<sup>3</sup>。

## 2. 仪器

①具塞比色管：10、25ml。

②烟尘采样器。

③分光光度计：具 3cm 比色皿。

## 3. 试剂

①硫酸 ( $H_2SO_4$ )： $\rho=1.84$ ，优级纯。

②去碳液：硝酸与高氯酸按 (1+1) 混合。

③玻璃纤维滤筒。

④0.1%及 0.2%羊毛铬花菁 R (简称 ECR) 水溶液。

⑤5%乙二胺四乙酸二钠盐 ( $Na_2$ -EDTA) 水溶液。

⑥缓冲溶液 (pH10)：称取 120g 氯化铵，用少量水溶解，加入 200ml 浓氨水，移入 1000ml 容量瓶中，用水稀释至标线，摇匀。

⑦2.5%氢氧化钠溶液。

⑧刚果红试纸。

⑨硫酸铍标准贮备液：称取 0.1965g 硫酸铍 ( $BeSO_4 \cdot 4H_2O$ )，用少量水溶解，加 5.0ml 浓盐酸，移入 100ml 容量瓶中，用水稀释至标线。此溶液每毫升相当于 100.0 $\mu$ g 铍。

⑩硫酸铍标准使用液：临用前，用 0.5%盐酸溶液将硫酸铍标准贮备液逐级稀释成每毫

升相当于 10.0、1.0 及 0.10 $\mu\text{g}$  铍的标准使用液。

#### 4. 采样

见本篇第一章三、颗粒物采样方法，用玻璃纤维滤筒等速采样 10~30min。

#### 5. 步骤

##### (1) 标准曲线的绘制

根据污染源铍含量高低选择以下标准系列。

①取七支 10ml 具塞比色管，按表 5-3-10 配制标准系列。

表 5-3-10 硫酸铍标准系列

管号	0	1	2	3	4	5	6
0.10 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 硫酸铍标准使用液(ml)	0	0.50	1.00	2.00	3.00	4.00	5.00
水(ml)	5.00	4.50	4.00	3.00	2.00	1.00	0
铍含量( $\mu\text{g}$ )	0	0.05	0.10	0.20	0.30	0.40	0.50

向上述各管中滴加 2.5% 氢氧化钠溶液，调节 pH 至刚果红试纸刚刚变为红色 (pH7~7.2)，再加 5%  $\text{Na}_2\text{-EDTA}$  溶液 0.40ml 及缓冲溶液 2.0ml，摇匀，加 0.1% ECR 水溶液 2.00ml，用水稀释至标线，摇匀。放置 15min 后，在波长 520nm 处，用 3cm 比色皿，以水（或试剂空白液）为参比，测定吸光度，以吸光度对铍含量 ( $\mu\text{g}$ )，绘制标准曲线。

②取七支 25ml 具塞比色管，按表 5-3-11 配制标准系列。

表 5-3-11 硫酸铍标准系列

管号	0	1	2	3	4	5	6
10.0 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 硫酸铍标准使用液(ml)	0	0.10	0.50	1.00	2.00	3.00	3.50
水(ml)	10	9.9	9.5	9.0	8.0	7.0	6.5
铍含量( $\mu\text{g}$ )	0	1.0	5.0	10	20	30	35

向上述各管中滴加 2.5% 氢氧化钠溶液，调节 pH 至刚果红试纸刚刚变为红色，加入 5%  $\text{Na}_2\text{-EDTA}$  溶液 5.0ml 及缓冲溶液 5.0ml，摇匀后，再加 0.2% ECR 水溶液 5.00ml，用水稀释至标线，摇匀。放置 15min 后，在波长 580nm 处，用 1cm 比色皿，以水（或试剂空白液）为参比，测定吸光度，以吸光度对铍含量 ( $\mu\text{g}$ )，绘制标准曲线。

##### (2) 样品测定

①将采样后的滤筒撕碎（切勿使尘粒抖落），放入 150ml 锥形瓶中，加 2ml 硫酸及 50ml 硝酸，将锥形瓶置于电热板上，小心加热至冒白烟，用滴管沿壁加入 1~2ml 去碳液，蒸发至近干，反复滴加去碳液数次，直至溶液清亮，将溶液蒸至近干，冷却，用 60ml 水分三次洗涤残渣，过滤于 100ml 烧杯中。

②将上述滤液蒸发至近干，冷却，加 (1+1) 盐酸溶液 2.5ml，并用少量水吹洗杯壁，加热使残渣溶解，冷却后移入 25ml 容量瓶中，用水稀释至标线。

③取适量样品溶液于 10ml 或 25ml 具塞比色管中，以下步骤同标准曲线的绘制。

④取两个同批号空白滤筒，按样品测定步骤，测定空白值。

## 6. 计算

$$\text{铍}(\text{Be}, \text{mg}/\text{m}^3) = \frac{(W - 1/2W_0)}{V_{nd}} \times \frac{V_c}{V_s}$$

式中:  $W$ ——测定时所取样品溶液中铍含量,  $\mu\text{g}$ ;

$W_0$ ——空白溶液中铍含量,  $\mu\text{g}$ ;

$V_c$ ——样品溶液总体积,  $\text{ml}$ ;

$V_s$ ——测定时所取样品溶液的体积,  $\text{ml}$ ;

$V_{nd}$ ——标准状态下干气的采样体积,  $\text{L}$ 。

## 7. 说明

① ECR 水溶液不稳定, 最好临用时现配。若在每 100ml 溶液中加入 1.0g 硝酸铍和 1 滴硝酸, 贮于棕色瓶中, 可使用一周。

② 室温高于 20℃ 时, 络合物的吸光度随温度升高而降低, 因此每批样品测定时, 皆须绘制标准曲线。

③ 铍及其化合物属剧毒物质, 切勿与皮肤直接接触, 试验要在通风良好的环境中进行。

④ 到铍作业区采样时, 必须严格遵守铍作业的安全防护规定, 以免发生铍中毒事件。

⑤ 铍与 ECR 生成的络合物有两个吸收峰 (520nm 及 580nm), 当测定低浓度铍时, 波长选用 520nm, 高浓度时用 580nm。

## 十、镍及其化合物

### (一) 火焰原子吸收分光光度法 (A)

#### 1. 原理

用玻璃纤维滤筒或过氯乙烯滤膜采集的样品, 经硝酸-高氯酸溶液加热浸取制备成样品溶液。将样品溶液喷入空气-乙炔贫燃火焰中, 于 232.0nm 处测定吸光值, 根据特征谱线强度, 确定样品溶液中镍的浓度。

当采样体积为 10m<sup>3</sup> 时, 将滤膜制备成 10ml 样品进行测定, 检出限为 3×10<sup>-3</sup>mg/m<sup>3</sup>, 测定范围 10~500μg/m<sup>3</sup>。

#### 2. 仪器

- ① 原子吸收分光光度计及相应的辅助设备。
- ② 中流量采样器。
- ③ 烟尘采样器。
- ④ 玻璃纤维滤筒
- ⑤ 过氯乙烯滤膜。

(A) 本方法与 HJT 63.1—2001 等效。

## 3. 试剂

除另有说明外,均使用符合国家标准的分析纯试剂和去离子蒸馏水或同等纯度的水。

①硝酸( $\text{HNO}_3$ ): $\rho=1.42\text{g/ml}$ ,优级纯。

②1%硝酸溶液:用硝酸配制。

③硝酸溶液,1+1:用硝酸配制。

④高氯酸( $\text{HClO}_4$ ): $\rho=1.67\text{g/ml}$ ,优级纯。

⑤镍标准贮备液,1000 $\mu\text{g/ml}$ :称取1.000g镍(含量不低于99.99%)于烧杯中,加入(1+1)的硝酸10ml,加热,直至溶解完全,然后用水稀释定容至1000ml,混匀。

⑥镍标准溶液,10 $\mu\text{g/ml}$ :移取10.00ml镍标准贮备液至1000ml容量瓶中,用1%的硝酸溶液稀释至刻度,混匀。

## 4. 采样

同本章六、铅及其化合物(二)石墨炉原子吸收分光光度法。

## 5. 步骤

## (1) 标准曲线的绘制

取六个10ml容量瓶,分别加入镍标准使用溶液0.0、0.5、1.0、2.0、4.0、8.0、10.0ml,然后用1%的硝酸溶液稀释至刻度,配制成工作标准溶液,该标准溶液含镍分别为0.0、0.5、1.0、2.0、4.0、8.0、10.0 $\mu\text{g/ml}$ 。

根据选定的原子吸收分光光度计工作条件,测定溶液的吸光度,以吸光度对镍浓度( $\mu\text{g/L}$ ),绘制标准曲线,并算出标准曲线的回归直线方程。

仪器参数可参照仪器说明书进行选择,表5-3-12所列条件供参考。

表5-3-12 火焰原子吸收分光光度法工作条件

波长	232.0nm	狭缝	0.09nm
灯电流	10mA	火焰高度	7.5mm
火焰类型	贫燃型	空气流量	9.5L/min
乙炔流量	2.2L/min		

## (2) 样品溶液的制备

①滤筒样品:将滤筒剪碎,置于150ml锥形瓶中,用少量水润湿,加30ml硝酸和5ml高氯酸(以酸液没过样品为宜,不足加入硝酸),瓶口插入一短颈玻璃漏斗,在电热板上加热至沸腾,蒸至近干时取下冷却。再加10ml硝酸,继续加热至近干(如果样品溶解不完全,可加入少量硝酸继续加热至样品颜色变浅)。稍冷,加少量水过滤,每次转移洗涤液时应用玻璃棒将絮状纤维挤压干净,浓缩滤液至近干。冷却后,转移到25ml容量瓶中,再用水稀释至刻度,此溶液即为样品溶液。

②滤膜样品:将滤膜剪碎,置于100ml锥形瓶中,加10ml硝酸浸泡过夜。再加2ml高氯酸,瓶口插入一短颈玻璃漏斗,其他步骤同滤筒的处理方法,所用酸量均减半。

注:对于过氧乙烯滤膜,建议加硝酸后过夜,以免有机物过多加入高氯酸后发生爆炸。

### (3) 空白溶液的制备

取同批号空白滤膜或滤筒(每种至少两个),按制备样品溶液的操作步骤,制备空白溶液。

### (4) 样品溶液的测定

按标准曲线绘制时的仪器工作条件,吸入1%的硝酸溶液,将仪器调零,分别吸入空白溶液和样品溶液,记录吸光度值。

## 6. 计算

根据所测定的吸光度值,在标准曲线上查出或由回归方程计算出样品溶液和空白溶液中镍的浓度,并由下式计算大气污染源排放镍的浓度( $\text{mg}/\text{m}^3$ )。

$$\text{镍}(\text{Ni}, \text{mg}/\text{m}^3) = \frac{25 \times (C - C_0)}{V_{\text{标}} \times 1000} \times \frac{S_1}{S_2}$$

式中:  $C$ ——样品溶液中镍浓度,  $\mu\text{g}/\text{ml}$ ;

$C_0$ ——空白溶液中镍浓度,  $\mu\text{g}/\text{ml}$ ;

25——样品溶液体积,  $\text{ml}$ ;

$V_{\text{标}}$ ——标准状态下的采样体积,  $\text{m}^3$ ;

$S_1$ ——样品滤膜总面积,  $\text{cm}^2$ ;

$S_2$ ——测定时所取样品滤膜面积,  $\text{cm}^2$ 。

注:对滤筒样品,  $S_1=S_2$ ;  $V_{\text{标}}$ 为标准状态下干气的采样体积( $\text{m}^3$ )。

## 7. 精密度和准确度

四个实验室用火焰原子吸收分光光度法测定含  $53\text{mg}/\text{kg}$  和  $276\text{mg}/\text{kg}$  镍的标准参考物。

①精密度:精密度分别为 4.0% 和 3.4%。

②重复性:重复性相对标准偏差分别为 5.4% 和 3.9%。

③再现性:再现性相对标准偏差分别为 14.9% 和 5.4%。

④准确度:相对误差分别为 5.1% 和 5.5%。

## B. 说明

本方法检测的镍及其化合物,系指经滤筒或滤膜采集的颗粒物中能被硝酸-高氯酸体系浸出的镍及其化合物。

### (二) 石墨炉原子吸收分光光度法(A)

#### 1. 原理

用玻璃纤维滤筒或过氧乙烯滤膜采集的样品,经硝酸-高氯酸溶液加热浸取制备成样品溶液。根据特征谱线强度,确定样品溶液中镍的浓度。

当采样体积为  $10\text{m}^3$  时,将滤膜制备成  $10\text{ml}$  样品进行测定,检出限为  $3 \times 10^{-6}\text{mg}/\text{m}^3$ 。

(A) 本方法与 HJ/T 63.2—2001 等效。



测定范围 5~200ng/m<sup>3</sup>。

## 2. 仪器

- ①原子吸收分光光度计及相应的辅助设备。
- ②中流量采样器。
- ③烟尘采样器。
- ④玻璃纤维滤筒。
- ⑤过氧乙烯滤膜。

## 3. 试剂

除另有说明外，均使用符合国家标准和分析纯试剂和去离子蒸馏水或同等纯度的水。

- ①硝酸 (HNO<sub>3</sub>):  $\rho=1.42\text{g/ml}$ , 优级纯。
- ②1%硝酸溶液: 用硝酸配制。
- ③硝酸溶液, 1+1: 用硝酸配制。
- ④高氯酸 (HClO<sub>4</sub>):  $\rho=1.67\text{g/ml}$ , 优级纯。
- ⑤氨水:  $\rho=0.90\text{g/ml}$ , 优级纯。
- ⑥镍标准贮备液, 100.0 $\mu\text{g/ml}$ : 称取 0.1000g 镍 (含量不低于 99.99%) 于烧杯中, 加入硝酸 5ml, 加热, 直至溶解完全, 然后用水稀释定容至 1000ml, 混匀。
- ⑦镍标准使用液, 1.00 $\mu\text{g/ml}$ : 移取 10.00ml 镍标准贮备液至 1000ml 容量瓶中, 用 1% 的硝酸溶液稀释至刻度, 混匀。

## 4. 采样

同本章六、铅及其化合物 (二) 石墨炉原子吸收分光光度法。

## 5. 步骤

### (1) 标准曲线的绘制

取七个 100ml 容量瓶, 分别加入镍标准使用溶液 0.0、1.0、2.0、5.0、8.0、10.0、20.0、50.0ml, 然后用 1% 的硝酸溶液稀释至刻度, 配制成工作标准溶液。该标准溶液含镍分别为 0.0、10.0、20.0、50.0、80.0、100.0、500.0ng/ml。

根据选定的原子吸收分光光度计工作条件, 测定溶液的吸光度, 以吸光度对镍浓度 (ng/ml), 绘制标准曲线, 并算出标准曲线的回归直线方程。

仪器参数可参照仪器说明书进行选择, 表 5-3-13 所列条件供参考。

表 5-3-13 石墨炉原子吸收分光光度法工作条件

波长	232.0nm	氩气流速	内 0.5L/min	外 2.5L/min
狭缝	0.09nm	干燥温度与时间	120℃	20s
灯电流	10mA	灰化温度与时间	700℃	20s
进样量	10 $\mu\text{l}$	原子化温度与时间	2700℃	10s

### (2) 样品溶液的制备

①滤筒样品：将滤筒剪碎，置于150ml锥形瓶中，用少量水润湿，加30ml硝酸和5ml高氯酸（以酸液没过样品为宜，不足加入硝酸），瓶口插入一短颈玻璃漏斗，在电热板上加热至沸腾，蒸至近干时取下冷却，再加10ml硝酸，继续加热至近干（如果样品消解不完全，可加入少量硝酸继续加热至样品颜色变浅）。稍冷，加少量水过滤，每次转移洗涤液时应用玻璃棒将絮状纤维挤压干净，浓缩滤液至近干。冷却后，转移到25ml容量瓶中，再用水稀释至刻度，此溶液即为样品溶液。

②滤膜样品：将滤膜剪碎，置于100ml锥形瓶中，加10ml硝酸浸泡过夜，再加2ml高氯酸，瓶口插入一短颈玻璃漏斗，其他步骤同滤筒的处理方法，所用酸量均减半。

注：对于过氯乙烯滤膜，建议加硝酸后过夜，以免有机物过多加入高氯酸后发生爆炸。

### (3) 空白溶液的制备

取同批号空白滤膜或滤筒（每种至少两个），按制备样品溶液的操作步骤，制备空白溶液。

### (4) 样品溶液的测定

按标准曲线绘制时的仪器工作条件，注入1%的硝酸溶液，将仪器调零，分别注入空白溶液和样品溶液，记录吸光度值。

## 6. 计算

根据所测定的吸光度值，在标准曲线上查出或由回归方程计算出样品溶液和空白溶液中镍的浓度，并由下式计算大气污染源排放镍的浓度（ $\text{mg}/\text{m}^3$ ）。

$$\text{镍}(\text{Ni}, \text{mg}/\text{m}^3) = \frac{25 \times (C - C_0)}{V_{\text{nd}} \times 10^6} \times \frac{S_1}{S_2}$$

式中：C——样品溶液中镍浓度， $\text{ng}/\text{ml}$ ；

$C_0$ ——空白溶液中镍浓度， $\text{ng}/\text{ml}$ ；

25——样品溶液体积， $\text{ml}$ ；

$V_{\text{nd}}$ ——标准状态下的采样体积， $\text{m}^3$ ；

$S_1$ ——样品滤膜总面积， $\text{cm}^2$ ；

$S_2$ ——测定时所取样品滤膜面积， $\text{cm}^2$ 。

注：对滤筒样品， $S_1=S_2$ ； $V_{\text{nd}}$ 为标准状态下干气的采样体积（ $\text{m}^3$ ）。

## 7. 精密度和准确度

四个实验室用石墨炉原子吸收分光光度法测定含53 $\text{mg}/\text{kg}$ 和276 $\text{mg}/\text{kg}$ 镍的标准参考物。

①精密度：精密度分别为7.4%和4.2%。

②重复性：重复性相对标准偏差分别为8.7%和4.5%。

③再现性：再现性相对标准偏差分别为21.7%和11.9%。

④准确度：相对误差分别为6.1%和6.9%。

## 8. 说明

本方法检测的镍及其化合物,系指经滤筒或滤膜采集的颗粒物中能被硝酸-高氯酸体系浸出的镍及其化合物。

## (三) 丁二酮肟-正丁醇萃取分光光度法(A)

## 1. 原理

用过氧乙烯滤膜采集无组织排放中颗粒物样品,用玻璃纤维滤筒采集有组织排放中的颗粒物样品,用硝酸-高氯酸消解后制成样品溶液。

将样品溶液用丁二酮肟-正丁醇萃取分离后,在氨溶液中,镍存在下,镍与丁二酮肟作用,形成酒红色可溶性络合物,在440nm波长处进行分光光度测定。

当采样体积为50L时,将滤膜或滤筒制备成25ml样品溶液进行测定,检出限为0.002mg/L,测定范围0.4~1.6mg/L。

在25ml定容的测定体系中,当 $Fe^{3+}$ 大于110mg、 $Cu^{2+}$ 大于1.6mg、 $Co^{2+}$ 大于1.6mg、 $Mn^{2+}$ 大于15mg、 $Al^{3+}$ 大于15mg时,对 $20\mu g Ni^{2+}$ 的测定有干扰。

## 2. 仪器

- ①分光光度计:具1cm比色皿。
- ②烟尘采集器。
- ③中流量采样器。
- ④过氧乙烯滤膜和玻璃纤维滤筒。

## 3. 试剂

除另有说明外,分析时均使用符合国家标准的分析纯试剂,水为去离子水或同等纯度的水。

- ①硝酸( $HNO_3$ ): $\rho=1.42g/ml$ ,优级纯。
- ②氨水( $NH_3 \cdot H_2O$ ): $\rho=0.90g/ml$ ,优级纯。
- ③高氯酸( $HClO_4$ ): $\rho=1.68g/ml$ ,优级纯。
- ④乙醇( $C_2H_5OH$ ):95%。
- ⑤正丁醇 [ $CH_3(CH_2)_2CH_2OH$ ]: $\rho=0.81g/ml$ 。
- ⑥硝酸溶液:1+1。
- ⑦1%硝酸溶液。
- ⑧氢氧化钠溶液:40g/L。
- ⑨柠檬酸铵溶液 [ $(NH_4)_2C_6H_5O_7$ ]:500g/L。
- ⑩柠檬酸铵溶液 [ $(NH_4)_2C_6H_5O_7$ ]:200g/L。
- ⑪5%的盐酸羟胺溶液( $H_2NO \cdot HCl$ ):称取5g盐酸羟胺溶液溶解于100ml水中。
- ⑫0.05mol/L的碘溶液:称取12.7g碘片( $I_2$ ),加到含有25g的碘化钾(KI)的少量水

(A) 本方法与HJ/T 63.3-2001等效。

中，研磨稀释至 1000ml 水中。

⑬丁二酮肟溶液  $[(CH_3)_2C_2(NO_2)_2]$ ，5g/L：称取 0.5g 丁二酮肟溶解于 50ml 氨水中，用水稀释至 100ml。

⑭丁二酮肟乙醇溶液，10g/L：称取 1g 丁二酮肟溶解于 100ml 乙醇中。

⑮  $Na_2$ -EDTA  $[C_{10}N_2O_8Na_2 \cdot 2H_2O]$  溶液：50g/L。

⑯氨水溶液：1+1。

⑰氨水溶液：0.5mol/L。

⑱盐酸溶液：1mol/L。

⑲氯化铵-氨水缓冲溶液：称取 16.9g 氯化铵 ( $NH_4Cl$ )，加到 143ml 氨水中，用水稀释至约 250ml，用 pH 计调至  $pH=10 \pm 0.2$ ，贮存于聚乙烯塑料瓶中，4℃ 下保存。

⑳镍标准贮备液：准确称取镍（含量 99.9% 以上）0.1000g  $\pm 0.0001g$  溶解在 10ml 1% 的硝酸溶液中，加热蒸发至近干，冷却后加 2ml 的 (1+1) 硝酸溶液溶解，转移到 100ml 容量瓶中，用水稀释至标线，该标准溶液含镍浓度为 1000mg/L。

㉑镍标准使用溶液：取 10.00ml 镍标准贮备液于 500ml 容量瓶中，用水稀释至标线，该标准溶液含镍浓度为 20.0mg/L。

㉒酚酞乙醇溶液，1g/L：称取 0.1g 酚酞，溶解于 100ml 乙醇中。

#### 4. 采样

同本章六、铝及其化合物（二）石墨炉原子吸收分光光度法。

#### 5. 步骤

##### （1）标准曲线的绘制

取六个 125ml 梨形分液漏斗依次加入镍标准使用溶液 0.00、0.25、0.50、1.00、1.50、2.00ml，加入 5ml 水，然后加入 2ml 丁二酮肟乙醇溶液，2ml 500g/L 柠檬酸铵溶液，1ml 5% 盐酸羟胺溶液，摇匀。加 2 滴酚酞溶液，加入 2ml (1+1) 氨水溶液，摇匀，使溶液呈粉红色，再加入 1ml 氯化铵-氨水缓冲溶液，加水 15ml，使总体积至 30ml，摇匀。

用 15ml 正丁醇萃取 2min，静置分层后，弃去水相。

用 15ml 0.5mol/L 氨水溶液振摇 30s，弃去水相。

加入 5.0ml 1mol/L 盐酸溶液振摇 2min，静置分层后，将水相完全转入 25ml 容量瓶中，再用 5ml 水洗液有机相一次，合并水相。

在容量瓶中加入约 2ml 40g/L 氢氧化钠使溶液呈中性，加入 0.5ml 200g/L 柠檬酸铵溶液，摇匀。加入 2ml 0.05mol/L 的镍溶液，加水约至 20ml，摇匀。加 2ml 丁二酮肟溶液，摇匀。加 2ml  $Na_2$ -EDTA 溶液，加水至标线，摇匀。放置 5min。

在 440nm 波长下，用 1cm 比色皿，10min 内，以试剂空白做参比，测定吸收液，以吸光度对镍含量 ( $\mu g$ ) 绘制标准曲线。

##### （2）样品溶液的制备

①滤筒样品：将滤筒剪碎，置于 150ml 锥形瓶中，用少量水润湿，加 30ml 硝酸和 5ml 高氯酸（以酸液没过样品为宜，不足加入硝酸），瓶口插入一短颈玻璃漏斗，在电热板上加热至沸腾，蒸至近干时取下冷却，再加 10ml 硝酸继续加热至溶液颜色变浅，颗粒物样品

呈灰白色(如果没有处理好,加入硝酸继续加热至颗粒物呈灰白色),直到样品溶液至近干,稍冷,加少量水过滤,每次转移洗涤液时应用玻璃棒将絮状纤维挤压干净。浓缩滤液至近干,冷却后,定量转移到25ml容量瓶中,再用水稀释至刻度,此溶液即为样品溶液。

②滤膜样品:将滤膜剪碎,置于100ml锥形瓶中,加入15ml硝酸浸泡过夜,再加2ml高氯酸,瓶口插入一短颈玻璃漏斗,其他步骤同滤筒的处理方法,所用酸量均减半。

### (3) 空白溶液的制备

取同批号等面积空白滤膜或同批号空白滤筒(每种至少两个),按制备样品溶液的操作步骤,制备空白溶液。

### (4) 样品的测定

取适量样品溶液和空白溶液,按标准曲线绘制步骤进行萃取显色,测定吸光度值。

## 6. 计算

根据样品显色溶液的吸光度值从相应的标准曲线上查出或用相应的回归方程计算出样品显色液中的银含量( $\mu\text{g}$ )。

$$\text{银}(\text{NI}, \text{mg}/\text{m}^3) = \frac{(W - W_0)}{V_{\text{标}} \times 1000} \times \frac{V_1}{V_2} \times \frac{S_1}{S_2}$$

式中:  $W$ ——测定时所取样品溶液中银的含量,  $\mu\text{g}$ ;

$W_0$ ——空白溶液中银的含量,  $\mu\text{g}$ ;

$V_1$ ——样品溶液总体积, ml;

$V_2$ ——测定时所取样品溶液体积, ml;

$S_1$ ——样品滤膜总面积,  $\text{cm}^2$ ;

$S_2$ ——测定时所取样品滤膜面积,  $\text{cm}^2$ ;

$V_{\text{标}}$ ——标准状态下的采样体积,  $\text{m}^3$ 。

注:对滤筒样品,  $S_1=S_2$ ;  $V_{\text{标}}$ 为标准状态下干气的采样体积( $\text{m}^3$ )。

## 7. 精密度和准确度

五个实验室分析含  $53\mu\text{g}/\text{g}$  及  $254\mu\text{g}/\text{g}$  银的统一样品。

### (1) 精密度

①重复性:在单个实验室内,进行六次测定重复性相对标准偏差分别为2.8%及1.1%。

②再现性:在五个实验室内,各进行六次测定,相对标准偏差分别为4.8%及3.0%。

### (2) 准确度

相对误差为3.2%及7.0%,加标回收率分别为84.4%~95%。

## 8. 说明

①加入碘溶液后,必须加水至约20ml搅匀,否则加入丁二酮肟后不能正常显色。

②必须在加入丁二酮肟溶液并搅匀后,再加入  $\text{Na}_2\text{-EDTA}$  溶液,否则不能正常显色。

③用氢氧化钠溶液中和样品呈中性后,应立即加入柠檬酸铵溶液,因样品在中性介质中不稳定。

④对用滤筒采集的有组织排放污染物样品进行消解时,加热回流时间最多不能超过

16h。否则滤筒在酸性溶液中泡烂，消解时易出现暴沸现象。

## 十一、锡及其化合物

### 石墨炉原子吸收分光光度法 (A)

#### 1. 原理

用过氧乙酸滤膜采集无组织排放中颗粒物样品，用玻璃纤维滤筒采集有组织排放中的颗粒物样品，用硝酸-高氯酸消解后制成样品溶液。

将样品溶液注入经涂层处理后的石墨炉原子化器的石墨管中，于 286.3nm 处测定吸光度，根据特征谱线的光强度，可确定样品溶液中锡的浓度。

当将采集 10m<sup>3</sup> 气体的滤膜制成 10ml 样品时，最低检出限为 3×10<sup>-3</sup> μg/m<sup>3</sup>，测量范围 5×10<sup>-3</sup>~100×10<sup>-3</sup> μg/m<sup>3</sup>。

当 Mg<sup>2+</sup> 的浓度高于 500mg/L 时，对本方法有干扰。

#### 2. 仪器

- ①原子吸收分光光度计及相应的辅助设备。
- ②热解石墨管。
- ③中流量采样器。
- ④烟尘采样器。
- ⑤玻璃纤维滤筒。
- ⑥过氧乙酸滤膜。
- ⑦微量移液器。

#### 3. 试剂

除另有说明外，均使用符合国家标准的分析纯试剂和去离子水或同等纯度的水。

①硝酸 (HNO<sub>3</sub>): ρ=1.42g/ml, 优级纯。

②硝酸溶液: 1+9: 用 ρ=1.42g/ml 优级纯硝酸配制。

③盐酸 (HCl): ρ=1.19g/ml, 优级纯。

④高氯酸 (HClO<sub>4</sub>): ρ=1.67g/ml, 优级纯。

⑤锡标准贮备液, 0.100mg/ml: 准确称取光谱纯 (或含量不低于 99.99%) 的锡 0.1000g, 用 10ml 优级纯盐酸溶解, 移入 1000ml 容量瓶中, 用 (1+9) 硝酸溶液稀释定容至标线, 混匀, 贮存于聚乙烯瓶中。

⑥锡标准使用液, 1.0mg/L: 临用时, 用 (1+9) 硝酸溶液逐级稀释锡标准贮备液而成。

⑦锆溶液, 1%: 称取 360mg 氧氯化锆 (ZrOCl<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O) 溶于 10ml 水中。

⑧酒石酸-铅基体改进剂 (Zr, 1mg/ml; 酒石酸, 100mg/ml): 取 1ml 1% 锆溶液, 置于已盛有 1ml (1+9) 硝酸溶液的小烧杯中, 依次加入 8ml 水、1g 酒石酸 (C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub>, 优级纯)。

(A) 本方法与 HJT 65—2001 等效。

溶解至完全。

#### 4. 采样

同本章六、铅及其化合物（二）石墨炉原子吸收分光光度法。

#### 5. 步骤

##### （1）样品溶液的制备

①滤筒样品：将试样滤筒剪碎（切勿使上半粒抖落），置于 150ml 锥形瓶中，加 30ml 硝酸溶液、5ml 高氯酸，瓶口插入一个小漏斗，于电热板上加热至微沸，保持微沸 2h。稍冷，再加入 10ml 硝酸，继续加热微沸至近干。如果样品溶解不完全，可加入少量硝酸继续加热至样品颜色变浅。冷却，加入少量水，用定量滤纸过滤，用水洗涤锥形瓶、滤渣数次，合并洗涤液和滤液，加热浓缩至 5ml 左右，移到 25ml 容量瓶中，用水稀释至标线，即为样品溶液。

②滤膜样品：取样品滤膜置于 100ml 锥形瓶中，加入 10ml 硝酸，放置过夜，其后溶解方法与玻璃纤维滤筒同，但酸量减半。

##### （2）空白溶液的制备

取同批号空白滤筒或滤膜至少两个，和样品同时处理操作，制备空白溶液。

##### （3）标准曲线绘制

①工作标准溶液的配制：取七个 25ml 容量瓶，分别加入锡标准使用液 0.00、0.25、0.50、1.00、1.50、2.00、2.50ml，然后用（1+9）硝酸溶液稀释至标线，配制成工作标准溶液。该标准溶液含锡分别为 0.0、10.0、20.0、40.0、60.0、80.0、100.0 $\mu\text{g/L}$ 。

②涂铅石墨管的制备：用微量移液器向热解石墨管中移入 150 $\mu\text{l}$  1%铅溶液，按仪器说明书的操作步骤和选定的仪器工作条件及参数，进行一次全过程原子化，制备成涂铅石墨管。

仪器参数可参照说明书进行选择，表 5-3-14 所列条件和参数供参考。

③标准曲线的绘制：用微量移液器向已涂铅的石墨管中依次移入 10 $\mu\text{l}$  酒石酸-铅基体改进剂、20 $\mu\text{l}$  工作标准溶液，按照制备涂铅石墨管的仪器工作条件，测定工作标准溶液的吸光度值，以吸光度值对锡浓度（ $\mu\text{g/L}$ ）绘制标准曲线，并算出标准曲线的回归直线方程。

表 5-3-14 石墨炉原子吸收分光光度法工作条件

波长	286.3nm	氩气流量	内 0.5L/min 外 2.5L/min
灯电流	5mA	干燥温度与时间	80~120℃ 20s
狭缝	1.3nm	灰化温度与时间	400℃ 40s
石墨管	热解石墨管	原子化温度与时间	2700℃ 6s
进样量	10 $\mu\text{l}$ 改进剂+20 $\mu\text{l}$ 样品溶液	清洗温度与时间	2800℃ 3s

④样品溶液的测定：按标准曲线绘制时的仪器工作条件和操作步骤，分别测定空白溶液和样品溶液，记录吸光度值。

## 7. 计算

根据所测定的吸光度值, 在标准曲线上查出或由回归方程计算出样品溶液和空白溶液中锡的浓度, 并由下式计算大气污染源排放锡的浓度 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )。

$$\text{锡}(\text{Sn}, \mu\text{g}/\text{m}^3) = \frac{25 \times (C - C_0)}{V_{\text{标}} \times 1000} \times \frac{S_1}{S_2}$$

式中:  $C$ ——样品溶液中锡浓度,  $\mu\text{g}/\text{L}$ ;

$C_0$ ——空白溶液中锡浓度,  $\mu\text{g}/\text{L}$ ;

25——样品溶液体积,  $\text{ml}$ ;

$V_{\text{标}}$ ——标准状态下的采样体积,  $\text{m}^3$ ;

$S_1$ ——样品滤膜总面积,  $\text{cm}^2$ ;

$S_2$ ——测定时所取样品滤膜面积,  $\text{cm}^2$ 。

注: 对滤筒样品,  $S_1=S_2$ ;  $V_{\text{标}}$ 为标准状态下干气的采样体积 ( $\text{m}^3$ )。

## 8. 精密度和准确度

四个实验室用石墨炉原子吸收分光光度法测定地球化学标准参考物 (经多个实验室多次测定得 Sn 平均值  $68.2\text{mg}/\text{kg}$ ) 为统一试样。

①精密度: 重复性相对标准偏差为 6.0%, 再现性相对标准偏差为 9.6%。

②准确度: 相对误差为 3.2%。

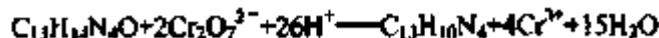
## 十二、铬酸雾

## 二苯基碳酰二肼分光光度法 (A)

## 1. 原理

铬酸雾指以气雾状态存在的铬酸或可溶性铬酸盐, 本方法以测定其中的六价铬为基础, 以铬酸计。

固定污染源有组织排放的铬酸雾用玻璃纤维滤筒吸附后, 用水溶解, 无组织排放的铬酸雾用水吸收。在酸性条件下, 铬酸中的六价铬与二苯基碳酰二肼作用, 生成玫瑰红色的化合物, 该化合物的吸光度和六价铬的浓度成正比, 在  $540\text{nm}$  波长处用分光光度法测定, 反应式如下:



在无组织排放样品分析中, 当采样体积为  $60\text{L}$  时, 方法的检出限为  $5 \times 10^{-4}\text{mg}/\text{m}^3$ , 方法的定量测定范围为  $1.8 \times 10^{-3} \sim 30.3\text{mg}/\text{m}^3$ ; 在有组织排放样品分析中, 当采样体积为  $30\text{L}$  时, 方法的检出限为  $5 \times 10^{-4}\text{mg}/\text{m}^3$ , 方法的定量测定浓度范围为  $1.8 \times 10^{-3} \sim 30.3\text{mg}/\text{m}^3$ 。

在有还原性物质存在的条件下, 铬酸雾的测定受到明显干扰。

(A) 本方法与 HJ/T 29—1999 等效。



## 2. 仪器

- ①分光光度计：具 1cm 比色皿。
- ②具磨砂口锥形瓶：250ml。
- ③烟尘采样器。
- ④玻璃纤维滤筒。
- ⑤烟气采样器。
- ⑥引气管：采用聚乙烯或聚四氟乙烯软管，头部接装一个玻璃漏斗。
- ⑦U 型多孔玻板吸收管：25ml。

## 3. 试剂

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准的分析纯试剂和蒸馏水。

- ①乙醇：95%。
- ②硫酸： $\rho=1.84\text{g/ml}$ 。
- ③二苯基碳酰二肼。
- ④重铬酸钾：基准试剂。
- ⑤(1+9)硫酸溶液：用带筒量取  $\rho=1.84\text{g/ml}$  硫酸 100ml，缓慢（边搅拌）倒入约 500ml 水中，转移至 1000ml 容量瓶中，用水稀释至标线。
- ⑥二苯基碳酰二肼溶液：称取 0.05g 二苯基碳酰二肼，溶于 40ml 95%乙醇中，加入(1+9)硫酸溶液 80ml，摇匀，放入冰箱中保存。此试剂应为无色，颜色改变即不宜使用。
- ⑦六价铬标准贮备液：称取预先在 110℃烘 1-2h 并在干燥器中冷却 30min 的基准试剂重铬酸钾 0.2829g，用少量水溶解后，移入 1000ml 容量瓶中，稀释至标线，摇匀。此溶液 1ml 含有  $\text{Cr}^{6+}$  0.100mg。
- ⑧六价铬标准使用液：吸取 5.00ml 六价铬标准贮备液于 500ml 容量瓶中，用蒸馏水稀释至标线，摇匀。此溶液 1ml 含有  $\text{Cr}^{6+}$  1.00 $\mu\text{g}$ 。

## 4. 采样

### (1) 有组织排放样品采集

①采样位置和采样点：按本篇第一章一、采样位置与采样点的布设方法确定采样位置和采样点。

②采样装置的连接：采样前要彻底清洗采样管的采样嘴和弯管，并吹干。将玻璃纤维滤筒接入采样管头部的滤筒夹内，根据所选择的等速采样方法，按照本篇第一章三、颗粒物采样方法中的有关部分连接好采样系统，连接管要尽可能短，并检查系统的气密性和可靠性。

③样品采集：将装有玻璃纤维滤筒的采样管伸入排气筒内的采样点，按颗粒物等速采样原理确定采样流量，根据铬酸雾浓度适当选择采样时间，同时测定必要的温度、压力等参数。

④样品保存：采样完毕后，小心取出滤筒，放入具塞 250ml 磨口锥形瓶中，并用少量蒸馏水冲洗采样嘴及弯管，洗涤液并入锥形瓶中，盖好瓶塞，带回实验室。采样嘴用棉签

擦干，弯管用吸球吹干后备用。样品密闭保存，于 7d 内分析完毕。

### (2) 无组织排放样品采集

①采样位置和采样点：按本篇第一章一（三）无组织排放源的采样原则确定无组织排放监控点的位置，或按其他特定要求确定采样点。

②连接采样装置：按照引气管、吸收管、流量计量装置和抽气泵的顺序连接采样系统，连接管要尽可能短。如无必要可不接引气管。按本篇第一章二、烟气采样方法的要求检查采样系统的气密性和可靠性。

③样品采集：在 25ml U 型玻璃吸收管中装入 5.0ml 蒸馏水，接入采样系统，以 0.4L/min 的流量采气 30~60min，记录采气时间、环境温度和气压。

④样品保存：采样结束后，用聚四氟乙烯薄膜封住吸收管的进、出口，再用乳胶管将进、出口密封，带回实验室分析。样品应尽快分析，如不能及时分析，应密封保存，时间不超过 24h。

## 6. 步骤

### (1) 标准曲线的绘制

①标准系列的配制：取七支 25ml 具塞比色管，按表 5-3-15 配制标准系列。

表 5-3-15 标准系列

管号	1	2	3	4	5	6	7
六价铬标准液(1.00 $\mu$ g/ml)(ml)	0	1.00	2.00	4.00	6.00	8.00	10.00
蒸馏水(ml)	10.00	9.00	8.00	6.00	4.00	2.00	0
六价铬( $\mu$ g)	0	1.00	2.00	4.00	6.00	8.00	10.0

②显色：于上述比色管中加入二苯基碳酰二肼溶液(3.00ml)，加蒸馏水稀释至标线，摇匀。放置 10min 后，在波长 540nm 处，以蒸馏水为参比，用 1cm 比色皿，测定各管的吸光度。

③标准曲线的绘制：将上述标准系列溶液测得的吸光度扣除试剂空白(零浓度)的吸光度，便得到校正吸光度，以校正吸光度值对六价铬含量( $\mu$ g)绘制标准曲线，并计算其线性回归方程。

### (2) 样品测定

①无组织排放样品的测定：将吸收管中的吸收液移入 25ml 具塞比色管中，并用 10ml 蒸馏水分 3 次冲洗吸收管，洗涤液并入具塞比色管中，以下按标准曲线绘制相同的步骤进行样品分析，测定各样品的吸光度。

②有组织排放样品测定：在放有滤筒的锥形瓶(4(1)④)中，加 50~70ml 煮沸的蒸馏水，小心捣碎滤筒，振荡数分钟后，将溶液滤入 250ml 容量瓶中，用适量热蒸馏水洗滤筒残渣 3~5 次，洗涤液并入容量瓶中，待滤液冷却至室温后，用蒸馏水稀释至标线，摇匀，即为样品溶液。同时取一个同批号的滤筒放入 250ml 锥形瓶中，同样品处理操作，滤入 250ml 容量瓶中，作为滤筒空白溶液。分别从 250ml 容量瓶中取出适量的样品溶液和滤筒空白溶液移入 25ml 具塞比色管，按标准曲线绘制的步骤进行分析，测定样品和滤筒空白的吸光度。

## 6. 计算

根据所测定的吸光度在标准曲线上查出或由回归方程计算出样品溶液和空白溶液中六价铬的含量 ( $\mu\text{g}$ ), 并由下式计算大气污染源排放铬酸雾的浓度  $C$  ( $\text{mg}/\text{m}^3$ ),

$$\text{铬酸雾}(\text{mg}/\text{m}^3) = \frac{(W - W_0) \times 250}{V_1 \cdot V_{nd}} \times 2.27$$

式中:  $W$ ——样品溶液中六价铬含量,  $\mu\text{g}$ ;

$W_0$ ——滤筒空白溶液中六价铬含量,  $\mu\text{g}$ ;

250——滤筒浸取液的总体积, ml;

$V_1$ ——测定时所取样品和滤筒空白溶液的体积, ml;

$V_{nd}$ ——标准状态下 [1] 气的采样体积, L;

2.27——六价铬换算成铬酸雾的系数。

注: 对于无组织排放样品,  $C = \frac{W}{V_{nd}} \times 2.27$ ,  $V_{nd}$  为标准状态下采样体积 (L)。

## 7. 精密度和准确度

## (1) 精密度

经五个实验室测定浓度为  $0.19\text{mg}/\text{m}^3$  和  $20.8\text{mg}/\text{m}^3$  的铬酸雾统一样品, 得到方法精密度数据见表 5-3-16。

表 5-3-16 精密度

统一样品浓度	0.19	20.8
重复性标准偏差	0.062	0.39
重复性相对标准偏差	3.3%	1.9%
重复性	0.017	1.1
再现性标准偏差	0.010	1.7
再现性相对标准偏差	5.4%	8.2%
再现性	0.028	4.7

## (2) 准确度

五个实验室测定浓度为  $0.19\text{mg}/\text{m}^3$  的铬酸雾统一样品, 测定总均值的相对误差为 3.5%; 各实验室测定均值的相对误差为 0.88%~9.6%。

五个实验室测定浓度为  $20.8\text{mg}/\text{m}^3$  的铬酸雾统一样品, 测定总均值的相对误差为 3.2%; 各实验室测定均值的相对误差为 3.2%~10.4%。



10ml, 用水稀释定容至刻度, 摇匀。

④聚乙烯醇溶液: 称取 1g 聚乙烯醇于 500ml 水中, 加热搅拌至完全溶解, 盖上表面皿, 煮沸 10min, 冷却至室温备用。

⑤二甲基甲酰胺-乙醇胺混合液 (简称 DMF 混合溶液): 将 35ml 二甲基甲酰胺与 15ml 乙醇胺混合, 充分摇匀。

⑥吸收液: 取 25ml 硝酸银溶液和 25ml 聚乙烯醇溶液混匀, 再加 50ml 无水乙醇, 充分摇匀, 此溶液至少可稳定 4h, 在临用前配制。

⑦砷标准贮备液, 0.500mg/ml: 准确称取 0.0660g 三氧化二砷 (优级纯, 于 105~110℃ 烘干 1h), 用 40%NaOH 溶液 10ml, 加热溶解, 移入 100ml 容量瓶中, 用去离子水稀释定容至标线, 贮存于棕色瓶中, 低温保存。

⑧砷标准使用液, 1.0μg/ml: 临用时, 用砷标准贮备液逐级稀释而成。

#### 4. 采样

同本章六、铅及其化合物 (二) 石墨炉原子吸收分光光度法。

#### 5. 步骤

##### (1) 样品溶液的制备

①滤筒样品: 将样品滤筒剪碎 (切勿使尘粒抖落), 置于 150ml 锥形瓶中, 加 6ml 硝酸溶液, 18ml 盐酸, 6ml 高氯酸, 瓶口插入一小漏斗, 于电热板上加热, 待剧烈反应停止后, 取下漏斗, 小心蒸至近干, 如果样品消解不完全, 可加入少量硝酸继续加热至样品颜色变浅, 冷却, 加入少量水, 用定量滤纸过滤, 用水洗涤锥形瓶、滤渣数次, 合并洗涤液和滤渣, 加热浓缩至近干, 稍冷, 加入 0.5mol/L 盐酸溶液 20ml, 加热 3~5min, 加 0.2g 抗坏血酸, 使  $Fe^{3+}$  还原成  $Fe^{2+}$ 。

②滤膜样品: 取样品滤膜置于 100ml 锥形瓶中, 加入 10ml 硝酸, 放置过夜, 其后消解方法与玻璃纤维滤筒同, 但酸量减半。

##### (2) 空白溶液的制备

取同批号空白滤筒或滤膜两个, 按样品处理相同步骤同时操作, 制备成空白溶液。

##### (3) 标准曲线的绘制

于六支 50ml 反应管中, 分别加入砷标准使用液, 使含有砷 0.0、1.0、2.0、3.0、4.0、5.0μg, 加酒石酸溶液 5.0ml, 加水 40ml, 摇匀, 以下操作与样品溶液的测定相同。

##### (4) 样品溶液的测定

将样品溶液移入 50ml 反应管中, 加 0.1% 甲基橙指示剂 2 滴, 用 (1+1)  $NH_4OH$  溶液调至溶液转黄, 立即加入 20% 的酒石酸溶液 5ml, 加水至 40ml, 摇匀, 连接好整个装置, 加 1 片硼氢化钾片剂, 密塞, 产生的气体通入  $AgNO_3-HNO_3$  聚乙烯醇-乙醇吸收液中, 吸收液加入量为 5ml, 反应时间为 3~5min。

将吸收液移入 10mm 比色皿中, 于 400~410nm 波长处测定吸光度, 按同样的方法测定全程序空白溶液的吸光度。

## 6. 计算

根据所测定的吸光度值,在标准曲线上查出或由回归方程计算出样品溶液和空白溶液中砷的含量 ( $\mu\text{g}$ ),并由下式计算大气污染源排放砷的浓度 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )。

$$\text{砷}(\text{As}, \mu\text{g}/\text{m}^3) = \frac{W - W_0}{V_{\text{nd}}} \times \frac{S_1}{S_2}$$

式中:  $W$ ——样品溶液中砷含量,  $\mu\text{g}$ ;

$W_0$ ——空白溶液中砷含量,  $\mu\text{g}$ ;

$V_{\text{nd}}$ ——标准状态下的采样体积,  $\text{m}^3$ ;

$S_1$ ——样品滤膜总面积,  $\text{cm}^2$ ;

$S_2$ ——测定时所取样品滤膜面积,  $\text{cm}^2$ 。

注: 对滤筒样品,  $S_1 = S_2$ ;  $V_{\text{nd}}$  为标准状态下干气的采样体积 ( $\text{m}^3$ )。

## 7. 精密度和准确度

实验室测定土壤标准样品的精密度和准确度列于表 5-3-17。

表 5-3-17 精密度和准确度

实验室数	标样号	保证值 ( $\text{mg}/\text{kg}$ )	总体均值 ( $\text{mg}/\text{kg}$ )	室内相对标准偏差 (%)	空间相对标准偏差 (%)	相对误差 (%)
12	ESS-1	10.7	11.1	3.0	9.9	3.7
11	ESS-3	15.9	17.7	2.4	5.4	11.3
13	ESS-4	11.4	11.7	4.4	9.4	2.6

## 8. 说明

①制备标准曲线、测量样品和空白溶液时,每次发生和吸收砷化氢的时间应严格保持一致。

②本法适用于测定经滤筒或滤膜采集的颗粒物中无机砷及其化合物。

## (二) 二乙氨基二硫代甲酸银光度法 (B)

## 1. 原理

通过等速采样,将颗粒物从固定污染源中抽取到玻璃纤维滤筒中或将无组织排放颗粒物收集到过氯乙烯滤膜上。所采集的样品用混合酸消解处理。

在酸性介质中,样品溶液中的  $\text{As}^{3+}$  被用锌还原生成的原子氢还原成气态氢化物 ( $\text{AsH}_3$ ),与溶解在  $\text{CHCl}_3$  中的二乙氨基二硫代甲酸银 ( $\text{Ag} \cdot \text{DDC}$ ) 作用,生成红色单质胶态银,于 510nm 波长处测定吸光度。

硫化氢、锡化氢、磷化氢与  $\text{Ag} \cdot \text{DDC}$  有类似的显色反应,对砷的测定产生正干扰。在样品分解时,硫、磷已被硝酸氧化分解,不再有影响,试剂中存在的少量硫化物产生的硫化氢可用乙酸铅脱脂棉除去,锡在  $300\mu\text{g}$  以下可用  $\text{KI} \cdot \text{SnCl}_2$  掩蔽,因此本法测定排气中的砷一般不会有干扰。

当将采集  $10\text{m}^3$  气体的滤膜制备成  $50\text{ml}$  样品时, 最低检出限为  $3.5 \times 10^{-2} \mu\text{g}/\text{m}^3$ , 测量上限为  $2.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

## 2. 仪器

- ①分光光度计: 具  $10\text{mm}$  比色皿。
- ②中流量采样器。
- ③烟尘采样器。
- ④玻璃纤维滤筒。
- ⑤过氧乙烯滤膜。
- ⑥砷化氢发生与吸收装置, 见图

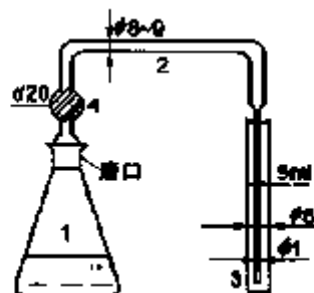


图 5-3-8 砷化氢发生与吸收装置图

1—锥形瓶; 2—导气管; 3—吸收管; 4—乙酸铅棉

5-3-8。

## 3. 试剂

本方法所用试剂除另有说明外, 均使用符合国家标准和分析纯试剂和去离子水或同等纯度的水。

- ①硝酸 ( $\text{HNO}_3$ ):  $\rho=1.42\text{g}/\text{ml}$ , 优级纯。
- ②硫酸 ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ):  $\rho=1.84\text{g}/\text{ml}$ , 优级纯。
- ③高氯酸 ( $\text{HClO}_4$ ):  $\rho=1.67\text{g}/\text{ml}$ , 优级纯。
- ④盐酸 ( $\text{HCl}$ ):  $\rho=1.19\text{g}/\text{ml}$ , 优级纯。
- ⑤硝酸溶液: 1+1。
- ⑦40%  $\text{SnCl}_2$  溶液: 称取  $40\text{g SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 加  $50\text{ml}$  盐酸, 加热溶解, 加水至  $100\text{ml}$ , 加几粒金属锡, 在棕色瓶中保存备用。
- ⑧15%  $\text{KI}$  溶液。
- ⑨无砷锌粒  $10 \sim 20 \mu\text{m}$ 。
- ⑩0.25%  $\text{Ag} \cdot \text{DDC}$  吸收液: 称取二乙氨基二硫代甲酸银 ( $\text{Ag} \cdot \text{DDC}$ )  $1.25\text{g}$ , 加入氯仿  $100\text{ml}$ , 三乙醇胺  $4\text{ml}$ , 加四氯化碳至  $500\text{ml}$  摇匀, 放置过夜, 用脱脂棉过滤入棕色瓶中, 避光保存。
- ⑪乙酸铅棉: 同新银盐分光光度法中乙酸铅棉。
- ⑫砷标准贮备液: 同新银盐分光光度法中砷标准贮备液。
- ⑬砷标准使用液: 同新银盐分光光度法中砷标准使用液。

## 4. 采样

同本章六、铅及其化合物(二)石墨炉原子吸收分光光度法。

## 5. 步骤

### (1) 样品溶液的制备

①滤筒样品: 将样品滤筒剪碎(切勿使尘粒抖落), 置于  $150\text{ml}$  锥形瓶中, 加 (1+1) 硫酸  $7\text{ml}$ , 硝酸  $20\text{ml}$ , 高氯酸  $4\text{ml}$ , 瓶口插入一小漏斗, 于电热板上加热, 待剧烈反应停止后, 取下漏斗, 加热至冒浓厚高氯酸白烟, 取下放冷, 用水冲洗瓶壁, 再加热至冒浓白

烟,以驱尽硝酸。如果样品消解不完全,可加入少量硝酸继续加热至样品颜色变浅,冷却,加入少量水,用定量滤纸过滤,用水洗涤锥形瓶、滤液数次,合并洗涤液和滤液,加水至50ml,加入15%的KI溶液5ml,40%的SnCl<sub>2</sub>溶液3ml,摇匀,放置15min,使As<sup>5+</sup>还原成As<sup>3+</sup>。

②滤膜样品:取样品滤膜置于100ml锥形瓶中,加入10ml硝酸,放置过夜。其后消解方法与玻璃纤维滤筒同,但高氯酸量减半。

### (2) 空白溶液的准备

取同批号空白滤筒或滤膜至少两个,按样品处理相同步骤同时操作,制备成空白溶液。

### (3) 标准曲线的绘制

于六支150ml三角瓶中,分别加入砷标准使用液,使溶液中含有0.0、1.0、3.0、5.0、10.0、15.0 $\mu\text{g}$ 砷,加(1+1)硫酸7ml,加水至50ml,加15%的KI溶液5.0ml,加40%的SnCl<sub>2</sub>溶液3ml,摇匀,放置15min。以下操作与样品溶液的测定相同。

### (4) 样品溶液的测定

往三角瓶中加入无砷锌粒3~4g,立即连接好整个装置,将发生的AsH<sub>3</sub>通入装有5ml吸收液的吸收管中,反应约45~60min。取下吸收管,补加四氯化碳至5.0ml,摇匀,备测。

将吸收液移入10mm比色皿中于510~520nm波长处测定吸光度。按同样的方法测定全程序空白溶液的吸光度。

## 6. 计算

根据所测定的吸光度值,在标准曲线上查出或由回归方程计算出样品溶液和空白溶液中砷的含量( $\mu\text{g}$ ),并由下式计算大气污染源排放砷的浓度( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )。

$$\text{砷}(\text{As}, \mu\text{g}/\text{m}^3) = \frac{W - W_0}{V_{\text{标}}} \times \frac{S_1}{S_2}$$

式中:  $W$ ——样品溶液中砷含量,  $\mu\text{g}$ ;

$W_0$ ——空白溶液中砷含量,  $\mu\text{g}$ ;

$V_{\text{标}}$ ——标准状态下的采样体积,  $\text{m}^3$ ;

$S_1$ ——样品滤膜总面积,  $\text{cm}^2$ ;

$S_2$ ——测定时所取样品滤膜面积,  $\text{cm}^2$ 。

注:对滤筒样品,  $S_1=S_2$ ;  $V_{\text{标}}$ 为标准状态下干气的采样体积( $\text{m}^3$ )。

## 7. 精密度和准确度

实验室测定土壤标准样品的精密度和准确度列于表5-3-18。

表 5-3-18 精密度和准确度

实验室数	标样号	保证值 ( $\text{mg}/\text{kg}$ )	总体均值 ( $\text{mg}/\text{kg}$ )	室内相对标准偏差 (%)	室内相对标准偏差 (%)	相对误差 (%)
14	E55-1	10.7	10.7	0.22	0.60	0.0
15	E55-3	15.9	17.1	0.23	0.73	7.5
12	E55-4	11.4	11.4	0.44	0.55	0.0



### 8. 说明

① $\text{AsH}_3$ 与 $\text{Ag} \cdot \text{DDC}$ 反应生成红色单质胶态银，当在氯仿中存在有机碱时，可促使还原反应的进行，且能增加红色单质胶态银在溶剂中的稳定性，其他有机碱如三乙基胺、三乙醇胺、三甲基胺等，与吡啶均有类似结果，但比吡啶的灵敏度略低。

②砷化氢发生的速度受锌粒的大小、表面状态及用量、反应酸度和温度的影响较大。锌粒以10~20目，表面粗糙为好，用量3~5g效果一致。反应时硫酸酸度以2.3~2.5mol/L为宜。酸度太高，反应过快，吸收不完全；酸度太低，反应太慢，反应器中气泡的搅拌作用欠佳，有可能反应不完全。但温度太高，反应太快，可能导致 $\text{AsH}_3$ 吸收不完全，结果偏低。若室温高于30℃，可将发生瓶放置在冷水浴中冷却。

③硫酸-硝酸-高氯酸消解样品时，必须将有机质分解完全，否则结果偏低。样品中有机质含量较多时应反复加硝酸加热消解至沉淀物变为灰白色，且液面平静，不再产生棕色 $\text{NO}_2$ 为止。消解完全后要反复蒸发至冒浓厚白烟，将 $\text{NO}_2$ 驱除干净，否则在下一步加锌粒时会产生棕色气体，导致测定失败。遇此情况需重新重作。

④本法适用于测定经滤筒或滤膜采集的颗粒物中无机砷及其化合物。

### (三) 氢化物发生-原子荧光分光光度法(B)

#### 1. 原理

通过等速采样，将颗粒物从固定污染源中抽取到玻璃纤维滤筒中或将无组织排放颗粒物收集到过氧乙烯滤膜上。所采集的样品用混合酸消解处理。

在酸性介质中，样品溶液中的砷、硒被硼氢化钾还原成气态氢化物，被引入原子荧光分光光度计进行测定。

当将采集 $10\text{m}^3$ 气体的滤膜制备成50ml样品时，砷最低检出限为 $3 \times 10^{-3} \mu\text{g}/\text{m}^3$ ，硒最低检出限为 $7 \times 10^{-3} \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

#### 2. 仪器

- ①原子荧光分光光度计及相应的辅助设备。
- ②中流量采样器。
- ③烟尘采样器。
- ④玻璃纤维滤筒。
- ⑤过氧乙烯滤膜。

#### 3. 试剂

本方法所用试剂除另有说明外，均使用符合国家标准和分析纯试剂和去离子水或同等纯度的水。

- ①硝酸( $\text{HNO}_3$ ):  $\rho=1.42\text{g}/\text{ml}$ ，优级纯。
- ②盐酸( $\text{HCl}$ ):  $\rho=1.19\text{g}/\text{ml}$ ，优级纯。
- ③高氯酸( $\text{HClO}_4$ ):  $\rho=1.67\text{g}/\text{ml}$ ，优级纯。
- ④氢氧化钾( $\text{KOH}$ )或氢氧化钠( $\text{NaOH}$ )，优级纯。

⑤盐酸溶液：1+1。

⑥1mol/L、4mol/L 盐酸溶液。

⑦0.7%硼氢化钾溶液：称取 7g 硼氢化钾于已加入 2g KOH 的 200ml 去离子水中，溶解后，用脱脂棉过滤，稀释至 1000ml。此溶液现用现配。

⑧10%硫脲：称取 10g 硫脲微热溶解于 100ml 去离子水中。

⑨砷标准贮备液，0.10mg/ml：准确称取 0.1320g 三氧化二砷（优级纯，于 105~110℃烘干 2h），用 5ml 1mol/L NaOH 溶解，滴入 2 滴酚酞指示剂，用 1mol/L HCl 中和至红色褪去，移入 1000ml 容量瓶中，用去离子水稀释定容至标线，贮存于棕色瓶中，低温保存。

⑩砷标准使用液，0.10 $\mu$ g/ml：临用时，用 1mol/L 盐酸溶液逐级稀释砷贮备液而成。

⑪硒标准贮备液，0.10mg/ml：准确称取 0.1000g 光谱纯硒粉于 100ml 烧杯中，用 10ml HNO<sub>3</sub> 低温加热溶解，加入 3ml HClO<sub>4</sub>，继续加热至冒 HClO<sub>4</sub> 白烟，冷却后加入少量去离子水再继续加热至刚冒白烟，移入 1000ml 容量瓶中，用去离子水稀释定容至标线，贮存于棕色瓶中，低温保存。

⑫硒标准工作液，0.10 $\mu$ g/ml：临用时，用 4mol/L 盐酸溶液逐级稀释硒贮备液而成。

#### 4. 采样

同本章六、铅及其化合物（二）石墨炉原子吸收分光光度法。

#### 5. 步骤

##### （1）样品溶液的制备

①滤筒样品：将样品滤筒剪碎（切勿使尘粒掉落），置于 150ml 锥形瓶中，加 30ml 硝酸溶液，5ml 高氯酸，瓶口插入一小漏斗，于电热板上加热至微沸，保持微沸 2h。稍冷，再加入 10ml 硝酸，继续加热微沸至近干。如果样品溶解不完全，可加入少量硝酸继续加热至样品颜色变浅。冷却，加入少量水，用定量滤纸过滤，用水洗涤锥形瓶、滤液数次，合并洗涤液和滤液，加热浓缩至近干，稍冷，加入 5ml 盐酸溶液（1+1），加热至黄褐色烟冒尽，冷却后转移到 50ml 容量瓶中，用水稀释至标线，即为样品溶液。

②滤膜样品：取样品滤膜置于 100ml 锥形瓶中，加入 10ml 硝酸，放置过夜。其后消解方法与玻璃纤维滤筒同，但酸量减半。

##### （2）空白溶液的制备

取同批号空白滤筒或滤膜至少两个，按样品处理相同步骤同时操作，制备成空白溶液。

##### （3）标准曲线的绘制

分别用含 As 和 Se 0.10 $\mu$ g/ml 的标准工作溶液配制成标准系列溶液，该标准系列溶液中 As 和 Se 浓度如表 5-3-19 所示。

准确移取相应量的标准工作溶液于 50ml 容量瓶中，加入 6ml HCl、4ml 10%硫脲溶液，用去离子水定容，混合均匀后，按样品测定步骤操作，记录相应的荧光强度值，以荧光强度值对元素浓度绘制标准曲线，并计算其线性回归方程。

表 5-3-19 标准系列中各元素的浓度

元素	标准系列 (μg/L)						
	As	0.0	1.0	2.0	4.0	8.0	12.0
Se	0.0	1.0	2.0	4.0	8.0	12.0	16.0

#### (4) 样品溶液的测定

移取 20ml 样品溶液（或空白溶液）于 50ml 容量瓶中，加入 3ml HCl、2ml 10% 硫脲溶液，用去离子水定容，摇匀。放置 20min 后，准确移取 5.0ml 溶液进入原子荧光光度计的氢化物发生器中进行测定，记录相应的荧光强度值。

仪器参数可参照说明书进行选择，表 5-3-20 所列条件和参数供参考。

表 5-3-20 原子荧光分光光度法工作条件

元素	灯电流(mA)	负高压(V)	载气(流量, ml/min)	原子化温度(°C)
As	40~60	240~260	1000	200
Se	90~100	260~280	1000	200

## 6. 计算

根据所测定的荧光强度值，在标准曲线上查出或由回归方程计算出样品溶液和空白溶液中砷（或硒）的浓度，并由下式计算大气污染源排放砷（或硒）的浓度（μg/m<sup>3</sup>）。

$$\text{砷、硒(As, Se, } \mu\text{g/m}^3\text{)} = \frac{125 \times (C - C_0)}{V_{nd} \times 1000} \times \frac{S_1}{S_2}$$

式中：C——样品溶液中砷（或硒）浓度，μg/L；

C<sub>0</sub>——空白溶液中砷（或硒）浓度，μg/L；

125——样品溶液体积，ml；

V<sub>nd</sub>——标准状态下的采样体积，m<sup>3</sup>；

S<sub>1</sub>——样品滤膜总面积，cm<sup>2</sup>；

S<sub>2</sub>——测定时所取样品滤膜面积，cm<sup>2</sup>。

注：对滤筒样品，S<sub>1</sub>=S<sub>2</sub>；V<sub>nd</sub>为标准状态下干气的采样体积（m<sup>3</sup>）。

## 7. 精密度和准确度

单个实验室内，六次测定地球化学标准样品 GSR-6 中的砷，相对误差为 0.85%，相对标准偏差为 1.01%。

三个实验室分别测定三种土壤标样，砷相对误差为 3.5%~12%，硒相对误差为 -1.4%~32.1%。

加标回收率为砷 86%~98%、硒 92%~102%。

## 8. 说明

①分析中所用的玻璃器皿（包括新器皿）均需用（1+1）HNO<sub>3</sub> 溶液浸泡 24h（或加热片刻）后，再用去离子水冲洗干净后方可使用。

②制备样品溶液时应注意加热温度不宜过高,以免被测元素在高温下挥发,影响测定结果。

③本法适用于测定经滤筒或滤膜采集的颗粒物中无机砷(包括硒)及其化合物。

## 十四、硒及其化合物

### (一)氢化物发生 原子荧光分光光度法(B)

见十三、砷及其化合物(三)氢化物发生 原子荧光分光光度法。

### (二)石墨炉原子吸收分光光度法(B)

#### 1. 原理

通过等速采样,将颗粒物从固定污染源中抽取到玻璃纤维滤筒中或将无组织排放颗粒物收集到过氯乙烯滤膜上。所采集的样品用混合酸消解处理。

将样品溶液注入经涂层处理后的石墨炉原子化器的石墨管中,于196.0nm处测定吸光值,根据特征谱线的光强度,可确定样品溶液中硒的浓度。

当氯化物含量小于800mg/L、硫酸盐含量大于200mg/L时将干扰硒的分析,可使溶液中碘的浓度达到1%以减少干扰;高含量的铁对硒的分析有干扰,可使用塞曼背景校正。

当将采集10m<sup>3</sup>气体的滤膜制备成50ml样品时,最低检出限为5×10<sup>-3</sup>μg/m<sup>3</sup>,测定范围为12×10<sup>-3</sup>~250×10<sup>-3</sup>μg/m<sup>3</sup>。

#### 2. 仪器

- ①原子吸收分光光度计(带塞曼背景校正)及相应的辅助设备。
- ②热解石墨管。
- ③中流量采样器。
- ④烟尘采样器。
- ⑤过氯乙烯滤膜。
- ⑥玻璃纤维滤筒。
- ⑦微量移液器。

#### 3. 试剂

本方法所用试剂除另有说明外,均使用符合国家标准和分析纯试剂和去离子水或同等纯度的水。

- ①硝酸(HNO<sub>3</sub>): ρ=1.42g/ml, 优级纯。
- ②高氯酸(HClO<sub>4</sub>): ρ=1.67g/ml, 优级纯。
- ③5%镍溶液: 溶解24.78g Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O于100ml水中。
- ④硒标准贮备液, 0.10mg/ml: 同本章十三、砷及其化合物(三)氢化物发生 原子荧光分光光度法3①
- ⑤硒标准使用液, 1.0mg/L: 临用时, 用1%硝酸溶液逐级稀释硒贮备液而成。

## 4. 采样

同本章六、铅及其化合物（二）石墨炉原子吸收分光光度法。

## 5. 步骤

## (1) 样品溶液的制备

①滤筒样品：将样品滤筒剪碎（切勿使尘粒抖落），置于150ml锥形瓶中，加30ml硝酸溶液，5ml高氯酸，瓶口插入一小漏斗，于电热板上加热至微沸，保持微沸2h。稍冷，再加入10ml硝酸，继续加热微沸至近干。如果样品溶解不完全，可加入少量硝酸继续加热至样品颜色变浅。冷却，加入少量水，用定量滤纸过滤，用水洗涤锥形瓶、滤渣数次，合并洗涤液和滤液，加热浓缩至5ml左右，移到25ml容量瓶中，加入5ml 5%钼溶液，用水稀释至标线，即为样品溶液。

②滤膜样品：取样品滤膜置于100ml锥形瓶中，加入10ml硝酸，放置过夜，其后溶解方法与玻璃纤维滤筒同，但酸量减半。

## (2) 空白溶液的制备

取同批号空白滤筒或滤膜至少两个，按样品处理相同步骤同时操作，制备成空白溶液。

## (3) 标准曲线的绘制

取七个25ml容量瓶，分别加入硒标准使用液0.00、0.25、0.50、1.00、1.50、2.00、2.50ml，加入5%钼溶液5ml，然后用（1+9）硝酸溶液稀释至标线，配制成工作标准溶液，该标准溶液含硒分别为0.0、10.0、20.0、40.0、60.0、80.0、100.0 $\mu\text{g/L}$ 。

分别用微量移液器向热解石墨管中移入20 $\mu\text{l}$ 工作标准溶液，按照设定的仪器工作条件，测定工作标准溶液的吸光度值，以吸光度值对硒浓度（ $\mu\text{g/L}$ ）绘制标准曲线，并算出标准曲线的回归直线方程。

仪器参数可参照说明书进行选择，表5-3-21所列条件和参数供参考。

表5-3-21 石墨炉原子吸收分光光度法工作条件

波长	196.0nm	氩气流量	内 0.5L/min	外 2.5L/min
灯电流	7.5mA	干燥温度与时间	80~120℃	30s
狭缝	1.3nm	灰化温度与时间	1200℃	30s
石墨管	热解石墨管	原子化温度与时间	2700℃	10s
进样量	20 $\mu\text{l}$ 溶液	清洗温度与时间	2800℃	3s

## (4) 样品溶液的测定

按标准曲线绘制时的仪器工作条件和操作步骤，分别测定空白溶液和样品溶液，记录吸光度值。

## 6. 计算

根据所测定的吸光度值，在标准曲线上查出或由回归方程计算出样品溶液和空白溶液中硒的浓度，并由下式计算大气污染源排放硒的浓度（ $\mu\text{g/m}^3$ ）。

$$\text{硒}(\text{Se}, \mu\text{g/m}^3) = \frac{25 \times (C - C_0)}{V_{\text{nd}} \times 1000} \times \frac{S_1}{S_2}$$

式中： $C$ ——样品溶液中硒浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

$C_0$ ——空白溶液中硒浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

25——样品溶液体积， $\text{ml}$ ；

$V_{\text{标}}$ ——标准状态下的采样体积， $\text{m}^3$ ；

$S_1$ ——样品滤膜总面积， $\text{cm}^2$ ；

$S_2$ ——测定时所取样品滤膜面积， $\text{cm}^2$ 。

注：对滤筒样品， $S_1=S_2$ ； $V_{\text{标}}$ 为标准状态下干气的采样体积（ $\text{m}^3$ ）。

### 7. 精密度和准确度

①单一实验室测量含硒浓度小于  $2\mu\text{g/L}$  水样，加标浓度  $20\mu\text{g/L}$  时，加标回收率为 99%。

②多种工业废水加标浓度  $50\mu\text{g/L}$  时，加标回收率为 94%~112%。

### 8. 说明

①由于元素硒及其化合物易挥发，在处理样品时，硒有可能损失。可通过加标样或相应标准参考物质来确定所选择的消解方法是否适宜。

②同样，应注意在干燥和灰化（灰化）过程中时间和时间的选择。在分析前，加入硝酸银于消解液中，可减少干燥和灰化时硒的挥发损失。

## 第四章 气态污染物的测定

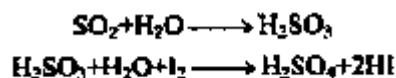
### 一、二氧化硫

二氧化硫的分析方法有碘量法和甲醛缓冲-盐酸副玫瑰苯胺分光光度法。前者测定范围宽、设备简单、操作方便、易于掌握，准确度能满足监测要求；后者方法灵敏，适用于低浓度二氧化硫的测定。仪器分析法有定电位电解法、自动滴定碘量法、溶液电导率法、非分散红外吸收法、紫外吸收法，适用于废气中二氧化硫的测定，仪器为便携式，可直接测出浓度，使用方便。

#### (一) 碘量法 (A)

##### 1. 原理

烟气中的二氧化硫被氨基磺酸铵和硫酸铵混合液吸收，用碘标准溶液滴定，按滴定量计算出二氧化硫浓度，反应式如下：



测定范围：100~6000mg/m<sup>3</sup>。

##### 2. 仪器

- ① 烟气采样器。
- ② 多孔玻璃板吸收瓶：75ml。
- ③ 棕色酸式滴定管：25 或 50ml。
- ④ 大气压力计。

##### 3. 试剂

除特殊规定外，均采用分析纯试剂，水为去离子水或蒸馏水。

① 吸收液：称取 11.0g 氨基磺酸铵，7.0g 硫酸铵，加入少量水，搅拌使其溶解，继续加水至 1000ml，再加入 5ml 稳定剂摇匀，贮存于玻璃瓶中。冰箱保存，有效期三个月。

(A) 本方法与 HJT 56—2000 等效。

②稳定剂：称取 5.0g 乙二胺四乙酸二钠盐 ( $\text{Na}_2\text{-EDTA}$ )，溶于热水，冷却后加入 50ml 异丙醇，用水稀释至 500ml，贮存于玻璃瓶或聚乙烯瓶中，冰箱保存，有效期三个月。

③淀粉指示剂：称取 0.20g 可溶性淀粉，加少量水调成糊状，慢慢倒入 100ml 沸水中，继续煮沸至溶液澄清，冷却后贮于细口瓶中，临用现配。

④3.0g/L 碘酸钾标准溶液  $C(1/6\text{KIO}_3)$ ：称取 1.5g 碘酸钾 ( $\text{KIO}_3$ ，优级纯，110℃烘干 2h)，准确到 0.0001g，溶于水，移入 500ml 容量瓶中，用水稀释至标线，冰箱保存，有效期半年。

⑤盐酸溶液  $C(\text{HCl})=1.2\text{mol/L}$ ：量取 100ml 浓盐酸，用水稀释至 1000ml。

⑥硫代硫酸钠溶液  $C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)=0.1\text{mol/L}$ ：称取 25g 硫代硫酸钠 ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ )，溶于 1000ml 新煮沸并已冷却的水中，加 0.20g 无水碳酸钠，贮于棕色细口瓶中，放置一周后标定其浓度。若溶液呈现浑浊时，应加以过滤。冰箱保存，有效期半年，每月标定一次。

标定方法：吸取碘酸钾标准溶液 25.00ml，置于 250ml 碘量瓶中，加 70ml 新煮沸并已冷却的水，加 1.0g 碘化钾，振荡至完全溶解后，再加入 1.2mol/L 盐酸溶液 10.0ml，立即盖好瓶塞，混匀，在暗处置放 5min 后，用硫代硫酸钠溶液滴定至淡黄色，加淀粉指示剂 5ml，继续滴定至蓝色刚好褪去。按下式计算硫代硫酸钠溶液的浓度：

$$C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = \frac{W \times 1000}{35.67 \times V} \times \frac{25.00}{500.0} = \frac{50 \times W}{35.67 \times V}$$

式中： $C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ ——硫代硫酸钠溶液的浓度，mol/L；

$W$ ——称取的碘酸钾重量，g；

$V$ ——滴定所用硫代硫酸钠溶液的体积，ml；

35.67——相当于 1L 1mol/L 硫代硫酸钠溶液  $C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$  的碘酸钾 ( $1/6\text{KIO}_3$ ) 的质量，g。

⑦碘贮备液  $C(1/2\text{I}_2)=0.10\text{mol/L}$ ：称取 40.0g 碘化钾，12.7g 碘 ( $\text{I}_2$ )，加少量水溶解后，用水稀释至 1000ml，加 5 滴盐酸，贮于棕色瓶中，保存于暗处。每月用硫代硫酸钠溶液标定一次。

标定方法：吸取 0.10mol/L 碘贮备液 25.00ml，用 0.10mol/L 硫代硫酸钠标准溶液标定，至溶液由红棕色变为淡黄色后，加淀粉指示剂 5.0ml，继续用硫代硫酸钠溶液滴定至蓝色刚好消失为止。按下式计算碘贮备液浓度：

$$C(1/2\text{I}_2) = \frac{C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \times V}{25.00}$$

式中： $C(1/2\text{I}_2)$ ——碘贮备液的浓度，mol/L；

$C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ ——硫代硫酸钠标准溶液的浓度，mol/L；

$V$ ——滴定消耗的硫代硫酸钠标准溶液的体积，ml；

25.00——滴定时移取碘贮备液的体积，ml。

⑧碘标准溶液  $C(1/2\text{I}_2)=0.010\text{mol/L}$ ：吸取 0.10mol/L 碘贮备液 100ml 于 1000ml 容量瓶中，用水稀释至标线，混匀，贮于棕色瓶中，冰箱保存，有效期三个月。

#### 4. 采样

①采样：见本篇第一章二、烟气采样方法（二）采样系统与装置。用两个 75ml 多孔



玻板吸收瓶串联采样，每瓶各加入 30~40ml 吸收液，以 0.5L/min 流量采样。可在吸收瓶外用冰浴或冷水浴控制吸收液温度，以提高吸收效率。

②采样时间影响：为保证具有较高的吸收效率，对不同烟气二氧化硫浓度，要控制不同的采样时间。当烟气二氧化硫浓度低于  $1000\text{mg}/\text{m}^3$  时，采样时间应控制在 20~30min；烟气二氧化硫浓度高于  $1000\text{mg}/\text{m}^3$  时，采样时间应控制在 13~15min。加有稳定剂的吸收液，在测定范围内，其吸收效率  $>96\%$ 。

## 5. 步骤

①采样后应尽快对样品进行滴定，样品放置时间不应超过 1h。将两吸收瓶中的样品全部转入碘量瓶，用少量吸收液分别洗涤吸收瓶两次，洗涤液亦并入碘量瓶，摇匀。加淀粉指示剂 5.0ml，用  $0.010\text{mol}/\text{L}$  碘标准溶液滴定至蓝色，记录消耗量  $V$  (ml)。

②另取同体积吸收液，同法进行空白滴定，记录消耗量  $V_0$  (ml)。

③若烟气二氧化硫浓度较高，可取部分吸收液进行滴定。此时，按下述 6 中所列计算公式计算，结果应除以部分吸收液占总吸收液的比值。

## 6. 计算

$$\text{二氧化硫}(\text{SO}_2, \text{mg}/\text{m}^3) = \frac{(V - V_0) \times C(1/2\text{I}_2) \times 32.0}{V_{\text{标}}} \times 1000$$

式中： $V$ 、 $V_0$ ——分别为滴定样品溶液、空白溶液所消耗的碘标准溶液的体积，ml；

$C(1/2\text{I}_2)$ ——碘标准溶液浓度， $\text{mol}/\text{L}$ ；

$V_{\text{标}}$ ——标准状态下干气的采样体积，L；

32.0——1L  $1\text{mol}/\text{L}$  碘标准溶液 ( $1/2\text{I}_2$ ) 相当的二氧化硫 ( $1/2\text{SO}_2$ ) 的质量，g。

## 7. 说明

①当有硫化氢等还原性物质存在时，使测定结果产生正误差，可用乙酸铅棉消除硫化氢的干扰。除硫化氢过筛管的制备方法：取内径为 5mm 的玻璃管，内装 3~4cm 用乙酸铅浸泡过的脱脂棉，排气端用少量棉花堵塞。乙酸铅脱脂棉的制备方法：称取 10g 乙酸铅，溶于 90ml 水，加内三醇 10ml，搅拌均匀后将脱脂棉浸入，然后取出挤干，放在没有硫化氢的室内自然晾干，贮于广口瓶中备用。锅炉正常工况下，烟气中硫化氢等还原物质极少，可忽略不计。垃圾焚烧炉排气中含有硫化氢，测定二氧化硫前，应除去硫化氢。

②吸收液中的氨基磺酸铵可消除二氧化氮的干扰。

③采样过程中应确保采样系统不泄漏，采样管应加热至  $120^\circ\text{C}$ ，以防止二氧化硫溶于冷凝水中，造成测试结果偏低。

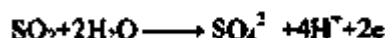
④如果二氧化硫浓度很低，在滴定样品溶液时，可用微量滴定管，以减少误差，如果二氧化硫浓度很高，可将样品溶液定容后，取出适量样品溶液滴定。

## (二) 定电位电解法 (A)

### 1. 原理

定电位电解传感器主要由电解槽、电解液和电极组成,传感器的三个电极分别称为敏感电极 (sensing electrode)、参比电极 (reference electrode)、对电极 (counter electrode),简称 S.R.C. 见第三篇第一章气态无机污染物—(四)定电位电解法图 3-1-1。

传感器的工作过程为:被测气体由进气孔通过渗透膜扩散到敏感电极表面,在敏感电极、电解液、对电极之间进行氧化反应,参比电极在传感器中不暴露在被分析气体之中,用以电解液中的工作电极提供恒定的电化学电位。被测气体通过渗透膜进入电解槽,传感器电解液中扩散吸收的二氧化硫发生如下的氧化反应:



与此同时产生对应的极限扩散电流  $i$ ,在一定范围内其大小与二氧化硫浓度成正比,即:

$$i = \frac{Z \cdot F \cdot S \cdot D}{\delta} \times C$$

在一定工作条件下,电子转移数  $Z$ 、法拉第常数  $F$ 、气体扩散面积  $S$ 、扩散常数  $D$  和扩散层厚度  $\delta$  均为常数。因此,电化学反应中流向工作电极的极限扩散电流  $i$  与被测的二氧化硫浓度  $C$  成正比。

被测气体中化学活化性强的物质对定电位电解传感器的定量测定有干扰,干扰情况参考表 5-4-1。

表 5-4-1 定电位电解传感器交叉反应参考数据 (%)

干扰气体	CO	H <sub>2</sub> S	NO	NO <sub>2</sub>	Cl <sub>2</sub>	HCl	HCN
SO <sub>2</sub> 传感器	<3	正干扰	0	5 以下	0	0	<5

被测气体中的尘和水分容易在渗透膜表面凝结,影响其透气性。在使用本方法时应对被测气体中的尘和水分进行预处理。

测定范围: 15~11440mg/m<sup>3</sup>。

### 2. 仪器

#### ①定电位电解法二氧化硫测试仪。

仪器技术指标:

测量量程上限: 2860mg/m<sup>3</sup>; 5720mg/m<sup>3</sup>; 11440mg/m<sup>3</sup>。

测量分辨下限: 2.86mg/m<sup>3</sup>。

稳定度 (3h): 零点漂移 ≤ ±0.2%F.S.; 量程漂移 ≤ ±2%F.S.。

示值误差: ≤ ±3% (0%~20%满量程范围内); ≤ ±4% (20%~60%满量程范围内); ≤ ±5% (60%~100%满量程范围内)。

(A) 本方法与 HJ/T57-2000 等效。

重复性： $\leq \pm 2\%$ ；响应时间： $\leq 60s$ ；恢复时间： $\leq 60s$ ；负载误差： $\leq 5\%$ 。

②带加热和除湿装置的采样管。

③不同浓度二氧化硫标准气体或二氧化硫配气系统。

### 3. 试剂

二氧化硫标准气体，浓度为仪器量程的 50% 左右。

### 4. 采样

#### (1) 采样前的准备

##### 1) 仪器标定：

①检查并清洗采样预处理器的烟尘过滤器、气水分离器及输气管路。

②按使用说明连接采样预处理器与定电位电解法二氧化硫测试仪的气路和电路，确认无误后，按规定顺序接通电源。

③用二氧化硫标准气将气袋清洗三次，然后将标准气注入气袋备用。

④将流量计与二氧化硫测试仪连接（带有流量自动控制的仪器可不接流量计），在环境空气中启动仪器，调节流量计流量，使其达到仪器说明书规定流量，当仪器完成倒计时自检校准零点后，操作仪器进入标定状态。

⑤将装有标准气的气袋与流量计进气口连接，执行仪器标定操作。标定操作结束后，取下气袋，使仪器吸入空气，清洗传感器，当仪器显示值达到  $20\text{mg}/\text{m}^3$  以下时，关闭仪器。

##### 2) 仪器的校准：

①~④与 1) 仪器标定①~④相同。

⑤将装有标准气的气袋与流量计进口气连接，执行仪器测试操作，同时开始用秒表计时，当仪器读数达到标准气浓度的 90% 时（即  $t_{90}$ ），读取秒表时间，当仪器示值稳定后，读取并记录测试值，取下气袋，使仪器吸入空气，清洗传感器，计算示值误差和重复性误差。

⑥将阻力调节阀、U 型压力计与二氧化硫测试仪连接，U 型压力计的一端与大气相通。仪器开机进入测试功能后，调节阻力调节阀至 U 型压力计水柱压差为  $10\text{kPa}$  条件下，通入上述标准气，待仪器示值稳定后，读取并记录测试值，计算负载误差，当仪器显示值达到  $20\text{mg}/\text{m}^3$  以下时，关闭仪器。

#### (2) 连续自动采样

连接采样管与仪器进气孔，以仪器规定采样流量连续自动采样。

### 5. 步骤

①按使用说明连接采样预处理器与定电位电解法二氧化硫测试仪的气路和电路，确认无误后，按规定顺序接通电源。

②在环境空气中开机自检校准零点，当仪器进入测试功能后，将采样枪放进采样孔并用棉布塞紧使之不漏气（有条件时应监测并调节仪器抽气流量，使其与标定流量一致）。

③当仪器测试显示浓度值变化趋于稳定后，记录（打印）测试数据。

④读数完毕将采样枪取出，置于环境空气中，清洗传感器至仪器读数在  $20\text{mg}/\text{m}^3$  以下

时,将采样管放进采样孔进行第二次测试。

⑤重复②~④步骤,直至测试完毕。

⑥关闭仪器,切断电源。

### 6. 计算

①示值误差:

$$\delta_i = \frac{\bar{C}_i - C_i}{C_i} \times 100\%$$

式中:  $\bar{C}_i$ ——测量标准气体浓度平均值;

$C_i$ ——标准气体浓度值;

$i$ ——第  $i$  浓度的标准气体。

②重复性误差:

$$S_r = \frac{1}{C_i} \times \left[ \frac{\sum_{i=1}^n (C_i - \bar{C}_i)^2}{n-1} \right]^{1/2} \times 100\%$$

式中:  $C_i$ ——第  $i$  次测量标准气体浓度值;

$n$ ——重复测量次数。

③负载误差:

$$L_x = \frac{\bar{C}_1 - \bar{C}_n}{\bar{C}_1} \times 100\%$$

式中:  $\bar{C}_1$ ——施加阻力时测量标准气体浓度平均值;

$\bar{C}_n$ ——空载时测量标准气体浓度平均值。

④仪器对二氧化硫测试的结果,应以质量浓度表示。如果仪器显示二氧化硫值以 ppm 表示浓度时,应按下式换算为标准状态下的质量浓度:

$$\text{二氧化硫}(\text{SO}_2, \text{mg/m}^3) = 2.86 \times \text{ppm}$$

### 7. 说明

①在校准过程中,若  $t_{90}$  大于 60s 时,应检查仪器气路是否漏气或传感器灵敏度是否降低,若传感器灵敏度降低,应考虑更换仪器传感器。

②在测试过程中,仪器应该一次开机直至测试完毕,中途不能关机重新启动,以免仪器零点变化,影响测试准确性。

③在测试过程中,仪器采样流量应与标定校准流量一致,采样流量的变化将影响测试准确性。

④对烟道二氧化硫的测试,应选择抗负压能力大于烟道负压的仪器,否则会使仪器采样流量减小,测试浓度值将低于烟道二氧化硫实际浓度值。

⑤进入传感器的烟气温度不得大于 40℃。

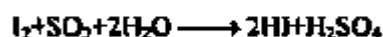
⑥NO<sub>2</sub> 的影响是负值, 影响率在-5%以下。

⑦H<sub>2</sub>S 的影响是正值, 影响率一般在 60%左右; 垃圾焚烧炉排气中含有 H<sub>2</sub>S, 测定前应除去硫化氢或同时测定硫化氢的浓度, 按仪器说明书的规定扣除硫化氢对测定二氧化硫浓度值的影响。

### (三) 自动滴定 碘量法 (B)

#### 1. 原理

使烟气通过含有淀粉指示剂碘标准溶液的多孔玻板吸收瓶, 烟气中的二氧化硫按以下反应式被碘滴定:



溶液起初为蓝色, 当 I<sub>2</sub> 被耗尽时, 溶液变为无色, 反应到达终点。用烟气采样器和秒表测量反应到达终点时采集烟气的体积。由于在采样期间, 生成的亚硫酸根不断地滴定碘, 由碘标准溶液的体积、摩尔浓度和到达反应终点的采样体积就可计算出二氧化硫的浓度或由自动判断反应终点的二氧化硫浓度直读仪测定二氧化硫的浓度。

测量范围: 100~6000mg/m<sup>3</sup>。

#### 2. 仪器

- ①烟气采样器或二氧化硫浓度直读仪。
- ②秒表。
- ③其余与本节 (一) 碘量法 2. 仪器②~④相同。

#### 3. 试剂

除特殊规定外, 均采用分析纯试剂, 水为去离子水或蒸馏水。

- ①吸收液: 0.01mol/L 的碘标准溶液。
- ②其余与本节 (一) 碘量法 3. 试剂③~⑤相同。

#### 4. 采样

见本篇第一章二、烟气采样方法 (二) 采样系统与装置。用两支 75ml 玻板吸收瓶, 第一支吸收瓶中准确加入 5.00~50.00ml (视烟气中二氧化硫浓度而定) 0.010mol/L 碘标准溶液 (吸收液), 加蒸馏水至 50ml, 随后加 5ml 淀粉指示剂, 摇匀。另一支吸收瓶加入 50ml 0.10mol/L 的碘代硫酸钠溶液, 串联在第一个吸收瓶后。将吸收瓶放入烟气采样器或二氧化硫浓度直读仪中, 以 0.5L/min 的流量或仪器说明书规定的流量采样, 采样至第一个吸收瓶中溶液变成无色, 采样时间控制在 3~6min。

#### 5. 步骤

记录加入吸收液的量 (V), 另取去离子水或蒸馏水取代吸收液 (碘标准溶液), 加 5ml

淀粉指示剂，摇匀，用碘标准溶液进行空白滴定，记录消耗量（V<sub>0</sub>）。

### 6. 计算

与本节（一）碘量法的计算相同。

### 7. 说明

①与本节（一）碘量法的说明中①相同。

②燃料燃烧产生的二氧化氮干扰测定，一氧化氮不被水吸收，不干扰测定。二氧化氮被水吸收生成亚硝酸，生成的亚硝酸根与碘离子发生反应，产生负干扰。锅炉在正常工况下生成的二氧化氮一般不大于氮氧化物的3%，少量的二氧化氮的干扰引起的测定误差不大。

③与本节（一）碘量法的说明③相同。

④如果二氧化硫浓度低时可减少加入吸收液的量或用浓度更稀的吸收液；如果二氧化硫浓度高可增加吸收液的量或用浓度更高的吸收液。

⑤吸收液温度对低浓度二氧化硫测定结果的影响非常明显。随着吸收液温度的升高，碘挥发加剧导致偏高的测量值；降低吸收液的温度，碘挥发对测定结果的影响可忽略不计。

吸收液温度对高浓度二氧化硫测定结果的影响不明显。一方面随着吸收液温度的升高，碘挥发加剧；另一方面高浓度二氧化硫气体通过吸收液时，使吸收液酸度增加较快，有利于碘离子生成碘，使挥发的碘和生成的碘基本达到平衡。

控制吸收液温度不超过20℃。常见的方法是把盛有吸收液的吸收瓶置于冷水浴或加有碎冰的水浴中，将装有吸收液的吸收瓶置于放有冰块的便携式保温箱内，测定时再取出吸收瓶进行采样的方法更简便，控温效果更好。

⑥防止碘挥发的途径是控制吸收液的温度、抽气流量和抽气时间，避免产生正的测定误差。每个样品的采样时间控制在3~6min，用调节加入吸收瓶中标准溶液（吸收液）的体积方法加以控制。

⑦烟气采样器计量采气体积的准确性对测定结果影响很大，必须保证准确计量才能获得准确、可靠的二氧化硫测定结果。恒流采样，由光电原理判断溶液的蓝色瞬间变成无色滴定终点的二氧化硫浓度直读仪可减少人为判断终点的误差，测定结果的准确性和重现性会更好。

⑧在第一个吸收瓶后串联一支装有硫代硫酸钠溶液的吸收瓶是为了滴定采气过程中挥发的碘，防止对采样系统的污染。

## （四）非分散红外吸收法（B）

### 1. 原理

二氧化硫气体对红外光谱具有选择性的吸收，尤其是在6.85~9μm范围内。采用相应的检测器，检测红外光谱在该波段能量的变化，根据朗伯-比尔定律就可测定样品中二氧化硫气体的浓度。

#### （1）串联型气动检测器

串联型气动检测器中有两个吸收室，结构示意图见图5-4-1，前吸收室光程较短，具



②二氧化硫标准气体：浓度为仪器满量程的50%左右。

#### 4. 采样

①启动仪器：将仪器放置在平稳的地方，接通电源，预热。

②零点校准：将高纯氮气，经相应的减压阀和流量调节器，以仪器规定的流量，通入仪器的进气口，待仪器指示稳定后，进行仪器的零点校准。

③仪器的标定：除零点用高纯氮气标定外，其余与本节（二）定电位电解法测定二氧化硫相同。

④仪器的校准：与本节（二）定电位电解法测定二氧化硫相同。

⑤连续自动采样：连接采样管与仪器进气孔，以仪器规定的采样流量连续自动采样。

#### 5. 步骤

与本节（二）定电位电解法测定二氧化硫相同。

#### 6. 计算

$$\text{二氧化硫}(\text{SO}_2, \text{mg}/\text{m}^3) = 2.86C$$

式中：C——被测气体中二氧化硫浓度，ppm；

2.86——二氧化硫浓度从ppm换算为标准状态下质量浓度（ $\text{mg}/\text{m}^3$ ）的换算系数。

#### 7. 说明

①仪器启动后，必须充分预热（参照仪器说明书），再进行仪器的校准和测定，否则影响测定的准确度。

②仪器一般用高纯氮气调零，在测量浓度较高的情况下，可用新鲜的空气进行零点的校准。

③必须保证通入仪器的气体是经过预处理后的干净气体，以保证仪器的测量精度和使用寿命。

④仪器技术指标的检测和测定结果的计算同本节（二）定电位电解法测定二氧化硫。

### （五）甲醛缓冲溶液吸收-盐酸副玫瑰苯胺分光光度法（B）

#### 1. 原理

同第三篇第一章一、二氧化硫（一）甲醛缓冲溶液吸收-盐酸副玫瑰苯胺分光光度法，测定范围：2.5~500 $\text{mg}/\text{m}^3$ 。

#### 2. 仪器

①多孔玻板吸收瓶：125ml。

②具塞比色管：25ml。

③注射器或甘油注射器：100ml。

④恒温水浴。



- ⑤烟气采样器。
- ⑥分光光度计。

### 3. 试剂

①~②, ④~⑥同第三篇第一章一、二氧化硫(一)甲醛缓冲溶液吸收-盐酸副玫瑰苯胺分光光度法试剂①~②, ④~⑥。其中亚硫酸钠溶液标定出准确浓度之后, 立即用吸收液稀释为每毫升含 10.00 $\mu\text{g}$  二氧化硫的标准溶液, 此溶液可使用 6 个月。

③吸收液: 临用时, 取吸收液贮备液 10.0ml, 用水稀释至 200ml, 此溶液每毫升含 1.0mg 甲醛。

④0.025%盐酸副玫瑰苯胺(PRA)使用溶液: 称取 0.125g 盐酸副玫瑰苯胺(Pararosaniline Hydrochloride, PRA), 溶解于 1.0mol/L 盐酸溶液 50ml, 移入 500ml 容量瓶, 加入 85%磷酸 250ml, 用水稀释至标线, 摇匀, 放置 24h 后使用, 室温下可保存 9 个月。

### 4. 采样

见本篇第一章二、烟气采样方法(二)采样系统与装置, 串联两个内装 50ml 吸收液的多孔玻板吸收瓶, 以 0.5L/min 流量, 采样 5~15L。

按本篇第一章二、烟气采样方法(二), 用注射器采气 100ml 以上, 放置至室温后, 排出 100ml 以外的气体, 将注射器与内装 30~40ml 吸收液的多孔玻板吸收瓶的进气口连接, 然后以 0.5L/min (8.3ml/s) 流量抽气, 注射器内气样全部吸收后, 取下注射器, 吸入 100ml 以上的空气, 连接在吸收瓶上再抽气, 把空气抽入吸收瓶中, 用吸收液稀释至 75 或 100ml 标线, 摇匀, 即为样品溶液。根据废气中二氧化硫浓度高低, 可取 100~300ml 气样, 依次注入吸收液中。

### 5. 步骤

#### (1) 标准曲线的绘制

取 12 支 25ml 具塞比色管, 分 A、B 两组, 每组各六支, 对应编号, A 组按表 5-4-2 配制标准系列。

表 5-4-2 亚硫酸的标准系列

管号	0	1	2	3	4	5
10.00 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 标准溶液(ml)	0	0.50	1.00	2.00	3.00	5.00
吸收液(ml)	10.00	9.50	9.00	8.00	7.00	5.00
二氧化硫含量( $\mu\text{g}$ )	0	5.0	10.0	20.0	30.0	50.0

B 组各管加入 0.025%盐酸副玫瑰苯胺使用溶液 4.00ml, A 组各管分别加入 0.60%亚硫酸钠溶液 1.00ml 和 1.50mol/L 氢氧化钠溶液 1.00ml, 混匀, 再逐管倒入对应的盛有 PRA 溶液的 B 管中, 用水稀释至 25ml 标线, 立即混匀放入恒温水浴中显色, 显色温度与室温之差应不超过 3 $^{\circ}\text{C}$ , 可根据不同季节室温选择显色温度和时间, 参见第三篇第一章、二氧化硫(一)甲醛缓冲溶液吸收-盐酸副玫瑰苯胺分光光度法 5.步骤中的显色温度与时间表。

于波长 580nm 处, 用 0.5 或 1cm 比色皿, 以水为参比, 测定吸光度。以吸光度对二氧

化硫含量 ( $\mu\text{g}$ )，绘制标准曲线。

### (2) 样品测定

用吸收瓶采样后，将第二吸收瓶中样品溶液倒入第一吸收瓶，用少量吸收液洗涤第二吸收瓶，洗涤液并入第一吸收瓶中，加吸收液至 125ml 标线，摇匀，即为样品溶液。

吸取适量样品溶液（根据废气中二氧化硫浓度高低而定），置于 25ml 具基比色管中，加吸收液至 10.00ml，加 0.60% 亚砷酸钠溶液 1.00ml，混匀，放置 10min 以除去亚氧化物的干扰，以下步骤同标准曲线的绘制。

### 6. 计算

$$\text{二氧化硫}(\text{SO}_2, \text{mg}/\text{m}^3) = \frac{W}{V_{\text{nd}}} \times \frac{V_1}{V_2}$$

式中：W——测定时所取样品溶液中二氧化硫含量， $\mu\text{g}$ ；

$V_1$ ——样品溶液总体积，ml；

$V_2$ ——测定时所取样品溶液体积，ml；

$V_{\text{nd}}$ ——标准状态下气体的采样体积，L。

### 7. 说明

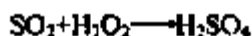
①~④同第三篇第一章一、二氧化硫（一）甲醛缓冲溶液吸收-盐酸副玫瑰苯胺分光光度法方法—说明①~④。

⑤废气中二氧化硫浓度高，不一定要求很低的试剂空白值，可以使用未经提纯的 PRA 配制溶液。

## (六) 溶液电导率法 (C)

### 1. 原理

溶液在恒定温度时，有与其浓度相应的一定的电导率（电阻的倒数）。当这种溶液吸收气体或者与气体发生化学反应时，其电导率即发生变化。溶液电导率测定二氧化硫法就是利用采集烟气中的二氧化硫，被用硫酸酸化的过氧化氢溶液吸收发生化学反应而溶液的电导率发生变化进行测定的，其反应式如下：



从硫酸电导率的增加求  $\text{SO}_2$  的浓度，在一定范围内，溶液电导率变化的大小与二氧化硫的浓度成正比。

测量范围：57~12870 $\text{mg}/\text{m}^3$ 。

### 2. 仪器

①溶液电导率法二氧化硫测定仪。

仪器技术指标：

测量上限：5720 $\text{mg}/\text{m}^3$ ，12870 $\text{mg}/\text{m}^3$ 。

示值误差、重复性、负载误差：同本节（二）定电位电解法。

- ②带加热的采样管。
- ③不同浓度二氧化硫标准气体或二氧化硫配气系统。

### 3. 试剂

除特殊规定外,均采用分析纯试剂,水为去离子水或蒸馏水。

①二氧化硫标准气体:浓度为仪器量程的50%左右。

②硫酸溶液  $C(H_2SO_4) \approx 0.5mol/L$ :取27.8ml浓硫酸,慢慢滴入去离子水中,用水稀释至1000ml。

③双氧水:30%。

④吸收液:取过氧化氢5ml,硫酸溶液5ml,用水稀释至1000ml。

注:吸收液存放时间不宜过长,最好在使用前一天配制。

⑤草酸钠:取一定量的草酸钠,喷入适量的溴酚蓝酒精溶液,搅拌均匀后,置于60~70℃的干燥箱中干燥3~4h。

⑥溴酚蓝酒精溶液。

### 4. 采样

#### (1) 采样前准备

仪器标定:用环境空气作为零气,仪器自动标定零点;再用二氧化硫标准气体以0.5L/min的流量或按仪器说明书规定的流量对仪器量程进行校准,使仪器示值与标准气体浓度值一致,重复三次,仪器示值误差应符合仪器技术指标,否则,应重新标定。

#### (2) 连续自动采样

连接采样管与仪器进气孔,以仪器规定采样流量连续自动采样。

### 5. 步骤

①按照仪器说明书的要求操作仪器。

②仪器连接好采样管和吸收液后,开机,设置测量次数,按启动键,仪器自动清洗、校零。调节采样流量至仪器规定气体流量与吸收液之比,仪器自动测定约5min,测定完毕,显示二氧化硫浓度,仪器自动循环测试,直至设置采样次数完毕,自动停机,关闭仪器,切断电源。

### 6. 计算

与本节(二)定电位电解法的计算相同。

### 7. 说明

①过滤器中的固体草酸钠主要用于吸附被测气体中的碱性物质,如 $NH_3$ 等。

②连续采样时气水分离器中的滤纸容易受潮堵塞,需要及时更换。

③ $CO_2$ 占16.5%时, $CO_2$ 的影响换算成 $SO_2$ 后,相当于 $23mg/m^3$ 左右,排气中 $SO_2$ 浓度低时,对测定有较大的影响。

④氮氧化物在一般排气中是以不溶于水溶液的NO为主, $NO_2$ 的浓度比较低,其影响一

般可忽略不计。

⑤一般排气中不含 HCl 和  $Cl_2$ ，废弃物焚烧炉排气中含有 HCl 时，不适合采用本法进行测定。

⑥ $H_2S$  对测定有影响，测定前应除去硫化氢。方法见本节（一）碘量法 7.说明①。

## 二、氮氧化物

测定氮氧化物的方法中，中和滴定法简单易行，测定范围宽，适用于硝酸厂生产尾气的测定；二磺酸酚分光光度法及肼还原-盐酸萘乙二胺分光光度法的测定范围宽，在计算结果时不需使用  $NO_2$ （气）转换为  $NO_2^-$ （液）的系数，前者被日、美等国家定为标准方法，后者在 1984 年为国际标准化组织（ISO）推荐的方法；盐酸萘乙二胺分光光度法的操作简易，适用于低浓度氮氧化物的测定，缺点是在计算结果时需使用经验转换系数（ $NO_2$ （气）→ $NO_2^-$ （液）），影响测定的准确度。

定电位电解法可进行连续、实时监测，检测仪为便携式，适用于现场监测，使用方便，但受二氧化硫、芳香烃及一氧化碳等成分的干扰。

### （一）盐酸萘乙二胺分光光度法（A）

#### 1. 原理

氮氧化物（ $NO_x$ ）包括一氧化氮（NO）及二氧化氮（ $NO_2$ ）等。在采样时，气体中的一氧化氮等低价氧化物首先被三氧化铬氧化成二氧化氮，二氧化氮被吸收液吸收后，生成亚硝酸和硝酸，其中亚硝酸与对氨基苯磺酸起重氮化反应，再与盐酸萘乙二胺偶合，呈玫瑰红色，根据颜色深浅，用分光光度法测定。

采样体积为 1L 时，本方法的定性检出浓度为  $0.7mg/m^3$ ，定量测定的浓度范围为  $2.4\sim 280mg/m^3$ 。更高浓度的样品，可以用稀释的方法进行测定。

在臭氧浓度大于氮氧化物浓度 5 倍，二氧化硫浓度大于氮氧化物浓度 100 倍条件下，对氮氧化物测定有干扰。

#### 2. 仪器

- ①分光光度计：具 1cm 比色皿。
- ②多孔玻璃吸收瓶：125ml。
- ③具塞比色管：25ml。
- ④冰袋。
- ⑤双球玻璃管（见图 5-4-2）。

（A）本方法与 HJT 43—1999 等效。

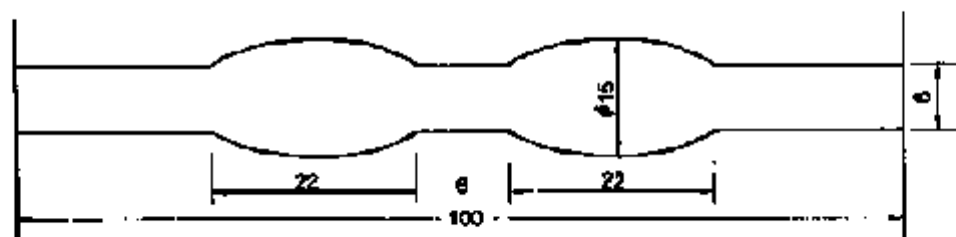


图 5-4-2 双球玻璃管 (单位, mm)

⑥采样管: 材质为不锈钢、硬质玻璃或聚四氟乙烯, 直径为 6~8mm 的管料, 并具有可加热至 140℃ 以上的保温火套。

⑦连接管: 聚四氟乙烯软管 (必要时用于热端的连接) 或内衬聚四氟乙烯薄膜的乳胶管。

⑧烟气采样器。

### 3. 试剂

除非另有说明, 分析中均使用符合国家标准和分析纯试剂和不含亚硝酸盐的去离子水。

①对氨基苯磺酸。

②冰乙酸。

③盐酸萘乙二胺。

④三氧化铬。

⑤海砂 (或河砂)。

⑥盐酸:  $\rho=1.19\text{g/ml}$ 。

⑦亚硝酸钠。

⑧吸收贮备液: 称取 5.0g 对氨基苯磺酸, 通过玻璃小漏斗直接加入 1000ml 容量瓶中, 加入 50ml 冰乙酸和 900ml 水, 盖塞振荡溶液, 待对氨基苯磺酸完全溶解后, 加入 0.050g 盐酸萘乙二胺[N-(1-naphthyl)-ethylenediamine dihydrochloride]溶解后, 用水稀释至标线。此为吸收贮备液, 贮于棕色瓶内, 在冰箱中可保存两个月。保存时, 可用聚四氟乙烯生胶带密封瓶口, 以防止空气与贮备液接触。

⑨吸收使用液: 按 4 份贮备液和 1 份水的比例混合, 该吸收使用液的吸光度应不超过 0.05。

⑩三氧化铬-海砂 (或河砂) 氧化管: 筛取 20~40 目海砂 (或河砂), 用 12% 盐酸溶液浸泡一夜, 用水洗至中性, 烘干。把三氧化铬及海砂 (或河砂) 按 1:20 混合, 加少量水调匀, 放在红外灯下或烘箱内于 105℃ 烘干, 烘干过程中应搅拌几次。制备好的三氧化铬-砂子, 应是松散的, 若是粘在一起, 说明三氧化铬比例太大, 可适当增加一些砂子, 重新制备。

称取约 8g 制备好的三氧化铬-砂子装入双球玻璃管, 两端用少量脱脂棉塞好, 用乳胶管或用塑料管制的小帽将氧化管两端密封。使用时氧化管与吸收瓶之间用一小段乳胶管连接, 采集的气体尽可能少与乳胶管接触, 以防氮氧化物被吸附。

⑪亚硝酸钠标准贮备液 C ( $\text{NO}_2^-$ ) = 100 $\mu\text{g/ml}$ : 称取 0.1500g 粒状亚硝酸钠 ( $\text{NaNO}_2$ , 预先在干燥器内放置 24h 以上), 溶解于水, 移入 1000ml 容量瓶中, 用水稀释至标线。贮

于棕色瓶保存在冰箱中,可稳定三个月。

②亚硝酸钠标准使用液( $\text{NO}_2^-$ )= $10.0\mu\text{g/ml}$ :临用前,吸取 $10.0\text{ml}$ 亚硝酸钠标准贮备液,置于 $100\text{ml}$ 容量瓶中,用水稀释至标线,摇匀。

#### 4. 采样

##### (1) 采样装置的连接

参照本篇第一章二、烟气采样方法(二)采样系统与装置中图5-1-10,按采样管、吸收瓶、流量计装置和抽气泵的顺序连接好采样系统,并检查其密封性和可靠性,连接管用聚四氟乙烯软管或内衬聚四氟乙烯薄膜的乳胶管,尽可能短。

##### (2) 样品采集

按顺序串联一个空的多孔玻璃吸收瓶,一支氧化管和两个各装 $75\text{ml}$ 吸收液的多孔玻璃吸收瓶作为样品吸收装置,将其接入采样系统,并放置于冰浴中,以 $0.05\sim 0.2\text{L/min}$ 的流量,采气至第二个吸收瓶呈微红色,停止采样,记录采样流量、时间、温度、气压,密封吸收瓶进、出口,避光运回实验室。

##### (3) 样品保存

采集好的样品应置于冰箱内 $3\sim 5^\circ\text{C}$ 保存,并于 $24\text{h}$ 内测定完毕。

#### 5. 步骤

##### (1) 标准曲线的绘制

按表5-4-3在 $25\text{ml}$ 具塞比色管中制备标准系列。

表5-4-3 亚硝酸钠标准系列

管号	0	1	2	3	4	5	6	7
标准溶液( $\text{ml}$ )	0	0.20	0.40	0.60	0.80	1.00	1.20	1.50
吸收液( $\text{ml}$ )	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0
水( $\text{ml}$ )	5.00	4.80	4.60	4.40	4.20	4.00	3.80	3.50
亚硝酸根含量( $\mu\text{g}$ )	0	2.00	4.00	6.00	8.00	10.0	12.0	15.0
亚硝酸根浓度( $\mu\text{g/ml}$ )	0	0.080	0.16	0.24	0.32	0.40	0.48	0.60

以上各管混匀后,避开直射阳光,放置 $15\text{min}$ ,在波长 $540\text{nm}$ 处,用 $1\text{cm}$ 比色皿,以水为参比液测定吸光度。以吸光度对亚硝酸根浓度( $\mu\text{g/ml}$ ),绘制标准曲线,并计算标准曲线的线性回归方程。

##### (2) 样品测定

采样后,分别取两个吸收瓶中的吸收液,于 $1\text{cm}$ 比色皿按绘制校准曲线相同条件测定吸光度,并同时测定空白吸收液的吸光度。

若样品溶液的吸光度超过测定上限,则取适量样品溶液,用空白吸收液作适当稀释后测定吸光度。

## 6. 计算

$$\text{氮氧化物}(\text{NO}_2, \text{mg/m}^3) = \frac{C' \cdot V_c}{0.72 \times V_{\text{nd}}} \times F$$

式中:  $C'$  ——样品溶液中亚硝酸根离子浓度,  $\mu\text{g/ml}$ , 可从标准曲线中获得, 或由回归方程计算;

$V_c$  ——样品溶液定容体积,  $\text{ml}$ ;

0.72 —— $\text{NO}_2$  (气) 转换为  $\text{NO}_2$  (液) 的系数;

$V_{\text{nd}}$  ——标准状态下气体的采样体积,  $\text{L}$ ;

$F$  ——样品溶液浓度高时的稀释倍数。

## 7. 说明

①吸收液应避免光且不能长时间暴露在空气中, 以防光照使吸收液显色或吸收空气中的氮氧化物而使空白值增高。

②氧化管适于在相对湿度为 30%~70% 时使用, 当空气中相对湿度大于 70% 时, 应勤换氧化管; 小于 30% 时, 则在使用前, 用经过水面的潮湿空气通过氧化管, 平衡 1h。在使用过程中, 应经常注意氧化管是否吸湿引起板结或变成绿色, 若板结会使采样系统阻力增大, 影响流量; 若变成绿色表示氧化管已失效。各支氧化管的阻力差别应不大于 1.33kPa。

③亚硝酸钠 (固体) 应妥善保存, 可分装成小瓶使用, 试剂瓶及小瓶的瓶口要密封, 防止空气及湿气侵入。

④吸收液若受三氯化铁污染, 溶液呈黄棕色, 该样品应报废。

⑤一般情况下, 本方法标准曲线的剩余标准偏差为 0.002~0.007, 对应的相关系数  $r$  为 0.9999~0.999, 截距  $a$  的范围为  $0.003 < |a| < 0.008$ 。

⑥绘制标准曲线, 向各管中加亚硝酸钠标准使用液时, 应以均匀、缓慢的速度加入, 曲线的线性较好。

⑦当管道相对湿度为常温时, 可不必将采样瓶放置于冰浴内采样。

## a. 精密度和准确度

五个实验室分析浓度为 0.210mg/L 的统一样品, 重复性标准偏差 0.0015mg/L; 重复性相对标准偏差 0.7%; 重复性 0.0042mg/L。再现性标准偏差 0.007mg/L; 再现性相对标准偏差 3.3%; 再现性 0.20mg/L。

五个实验室共同采集某固定源排气实际样品, 分别于实验室测定, 各实验室的测定精密度 (相对标准偏差) 分布于 5.8%~15.9% 之间。

五个实验室分别测定浓度为 0.210mg/L 的统一样品, 测定总均值的相对误差为 0.95%, 各实验室测定均值的相对误差分布于 0~4.5% 之间; 测定实际样品的加标回收率实验室均值分布于 88.4%~101% 之间。

## (二) 紫外分光光度法 (A)

### 1. 原理

将样品气体收集于一个盛有稀硫酸-过氧化氢吸收液的瓶中, 气样中的氮氧化物被氧化并被吸收, 生成  $\text{NO}_3^-$ , 于 210nm 处测定  $\text{NO}_3^-$  的吸光度。

当采样体积为 1L 时, 方法的氮氧化物检出限为  $10\text{mg}/\text{m}^3$ ; 定量测定的浓度下限为  $34\text{mg}/\text{m}^3$ ; 在不作稀释的情况下, 测定的浓度上限为  $1730\text{mg}/\text{m}^3$ 。

### 2. 仪器

1) 分光光度计: 具紫外部分和 1cm 石英比色皿。

2) 采样装置:

①采样管: 具有适当尺寸的硬质玻璃或聚四氟乙烯管料, 并备有可加热防止水气凝结的加温夹套。

②样品吸收瓶: 1L 或 2L 的圆底烧瓶, 其瓶口应与一三支三通磨口相接, 壁厚可承受一个大气压力。其外部具有泡沫塑料包壳, 尺寸如图 5-4-3 所示。

③玻璃一支三通阀: 可与样品吸收瓶磨口相接。

④负压表: 测量精度应可达到 0.5kPa 或更好; 最大量程达 90kPa 以上。在无法得到负压表的情况下, 可采用具有相同功效的 U 型管压力表。

⑤真空抽气泵: 能将样品吸收瓶抽真空至绝对压力等于或低于 10kPa。

⑥温度计: 可以从  $-5\sim 50^\circ\text{C}$  每间隔  $1^\circ\text{C}$  进行测量。

⑦连接管: 内衬聚四氟乙烯薄膜的硅橡胶管。

⑧玻璃棉。

⑨真空活塞油脂。

⑩玻璃三通阀。

### 3. 试剂

除非另有说明, 分析中均使用符合国家标准和分析纯试剂和蒸馏水。

①硫酸:  $\rho=1.84\text{g}/\text{ml}$ 。

②双氧水: 30%。

③硝酸钾: 基准试剂。

④3%过氧化氢溶液: 在 100ml 容量瓶中, 加入 10.0ml 双氧水, 用水稀释至标线。

⑤硝酸钾标准贮备液: 准确称取事先于  $105\sim 110^\circ\text{C}$  干燥 2h 的硝酸钾 2.196g, 溶解于水并转移至 1000ml 容量瓶中, 用水稀释至刻度。此溶液每毫升相当于  $\text{NO}_2$  1000 $\mu\text{g}$ 。

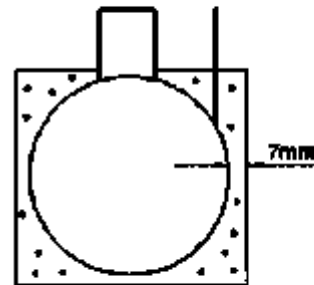


图 5-4-3 圆瓶、泡沫塑料外壳及温度计

(A) 本方法与 HJ/T42—1999 等效。



⑥硝酸钾标准使用液：准确吸取硝酸钾标准贮备液 10ml，至 1000ml 容量瓶中，用水稀释至刻度。此溶液每毫升相当于  $\text{NO}_2$  10 $\mu\text{g}$ 。

⑦吸收液：于 1000ml 容量瓶中加入约 500ml 水，缓慢加入 2.8ml 硫酸，再加入 6ml 3% 过氧化氢溶液，摇匀后用水稀释至刻度。该溶液应贮存于棕色瓶中，使用时避免阳光直射，存放于暗处，可使用一周。

#### 4. 采样

##### (1) 采样装置的连接

将二通和三通阀的活塞及与吸收瓶相接的磨口部分涂好真空活塞油脂，采样管头部塞进棉花玻璃棉，吸收瓶内装好 25.0ml 吸收液后，按图 5-4-4 连接。连接管要尽可能短，并应保证密封性和可靠性。

##### (2) 采样前的检查

采样前首先要检查采样管头部是否已塞好适量玻璃棉，各连接点是否稳妥，然后检查样品吸收瓶的密封性。启动泵抽真空至一定程度后，关闭二通阀活塞，观察负压表指针，若 1min 内负压下降不超过 1.3kPa 可进行采样，否则应检查漏气原因并重新连接。

##### (3) 样品采集

将吸收瓶内的真空度抽至 -70~-90kPa，旋转三通阀活塞，使吸收瓶关闭，采样管抽取排气筒内的气体清洗管道约 3min，再旋转三通阀活塞，使采样管内的气体迅速进入吸收瓶内。关闭吸收瓶，将吸收瓶连三通阀一起从采样装置中拆下，摇动 5min 后（注意避免阳光直射）带回实验室。

记录吸收瓶抽真空时和采样后的温度和大气压力。

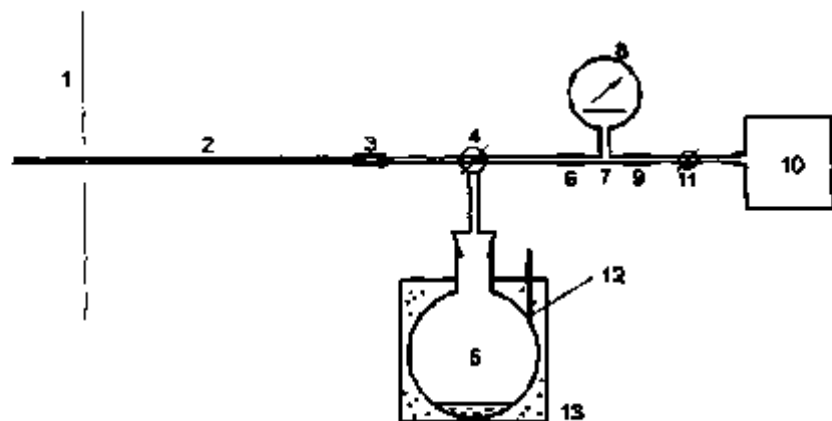


图 5-4-4 采样装置连接

1—排气筒；2—采样管；3、6、9—接头；4—三通阀；5—样品吸收瓶；7—三通；  
8—负压表；10—真空泵；11—二通阀；12—温度计；13—泡沫塑料壳

##### (4) 样品存放

将采好样的吸收瓶带回实验室，放置于阴暗处，时间不少于 16h。

### 5. 步骤

#### (1) 标准曲线的绘制

取五个 100ml 容量瓶, 分别加入 0.00、5.00、10.0、15.0 和 20.0ml 硝酸钾标准使用液, 向每只容量瓶加入 5.00ml 吸收液, 用水稀释至刻度。在紫外分光光度计 210nm 处, 以水为参比测定吸光度, 以吸光度对  $\text{NO}_2$  含量 ( $\mu\text{g}$ ) 绘制标准曲线, 并计算标准曲线的线性回归方程。

#### (2) 样品分析

带回实验室的样品放置 16h 以后, 再振荡 2min, 然后开启三通阀活塞并取下三通阀, 从每一个样品中准确吸取 5.00ml 溶液, 注入到 100ml 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 以下按绘制标准曲线相同步骤进行样品分析。

### 6. 计算

$$\text{氮氧化物}(\text{NO}_2, \text{mg}/\text{m}^3) = 5 \times \frac{W}{V_{\text{nd}}}$$

式中:  $W$ ——由标准曲线查得, 或由回归方程计算得到的氮氧化物 (以  $\text{NO}_2$  计) 质量,  $\mu\text{g}$ ;  
 $V_{\text{nd}}$ ——标准状态下干气的采样体积, L;  
 5——在吸收液体积为 25ml, 取其中 5ml 用于测定时的系数, 如果所取的测定体积有变化, 该系数亦应作相应变化。

### 7. 说明

对于浓度过高的样品, 可以在采样前降低吸收瓶的抽真空程度, 或减少取出进行分析的样品溶液体积, 对于浓度过低的样品, 可增加取出分析的样品溶液体积, 从而扩大测定范围, 但同时应注意使标准系列与样品溶液的基本组分相同。

### 8. 精密度和准确度

五个实验室分别测定氮氧化物浓度为  $367\text{mg}/\text{m}^3$  的统一样品, 测定重复性标准偏差为  $10\text{mg}/\text{m}^3$ ; 重复性相对标准偏差为 2.9%; 重复性为  $28\text{mg}/\text{m}^3$ 。测定的再现性标准偏差为  $11\text{mg}/\text{m}^3$ ; 再现性相对标准偏差为 3.3%; 再现性为  $32\text{mg}/\text{m}^3$ 。

五个实验室共同采集和分别测定某硝酸生产排放废气样品, 测定结果的相对标准偏差为 3.8%。

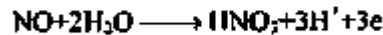
五个实验室分别测定氮氧化物浓度为  $367\text{mg}/\text{m}^3$  的统一样品, 测定总均值的相对误差为 4.9%; 各实验室测定均值的相对误差在 2.4%~6.8% 之间。

## (三) 定电位电解法 (B)

### 1. 原理

定电位电解传感器主要由电解槽、电解液和电极组成, 详见本章一 (二) 定电位电解法原理。

传感器的工作过程为,被测气体由进气孔通过渗透膜扩散到敏感电极表面,在敏感电极、电解液、对电极之间进行氧化反应,参比电极在传感器中不参加在被分析气体之中,用以为电解液中的工作电极提供恒定的电化学电位。被测气体通过渗透膜进入电解槽,传感器电解液中扩散吸收的一氧化氮发生如下的氧化反应:



与此同时产生对应的极限扩散电流  $i$ , 在一定范围内其大小与一氧化氮浓度成正比, 即:

$$i = \frac{Z \cdot F \cdot S \cdot D}{\delta} \times C$$

在一定工作条件下, 电子转移数  $Z$ 、法拉第常数  $F$ 、气体扩散面积  $S$ 、扩散常数  $D$  和扩散层厚度  $\delta$  均为常数, 因此, 电化学反应中流向工作电极的极限扩散电流  $i$  与被测的一氧化氮浓度  $C$  成正比。

被测气体中化学活性强的物质对定电位电解传感器的定量测定有干扰, 干扰情况参考表 5-4-4:

表 5-4-4 定电位电解传感器交叉反应参考数据 (%)

干扰气	CO	H <sub>2</sub> S	SO <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub>	Cl <sub>2</sub>	HCl	HCN
NO 传感器	0	0	<5	<10	0	<5	0

被测气体中的尘和水分容易在渗透膜表面凝集, 影响其透气性, 在使用本方法时应将被测气体中的尘和水分进行预处理。

本方法测定分辨下限:  $1.34\text{mg}/\text{m}^3$ ; 测定范围:  $1.34 \sim 5360\text{mg}/\text{m}^3$ 。

## 2. 仪器

### ①定电位电解法一氧化氮测试仪。

仪器技术指标:

测量量程上限:  $1340\text{mg}/\text{m}^3$ ;  $2680\text{mg}/\text{m}^3$ ;  $5360\text{mg}/\text{m}^3$ 。

测量分辨下限:  $1.34\text{mg}/\text{m}^3$ 。

稳定性 (3h): 零点漂移  $\leq \pm 0.2\% \text{F.S.}$ ; 量程漂移  $\leq \pm 2\% \text{F.S.}$ 。

示值误差:  $\leq \pm 5\%$ 。

重复性:  $\leq \pm 2\%$ 。

响应时间:  $\leq 60\text{s}$ 。

回复时间:  $\leq 60\text{s}$ 。

负载误差:  $\leq 5\%$ 。

### ②采样管及样气预处理器。

### ③不同浓度一氧化氮标准气体或一氧化氮配气系统。

## 3. 试剂

一氧化氮标准气体: 浓度为仪器量程的 50% 左右。

#### 4. 采样

##### (1) 采样前的准备

- ①仪器标定：与本章一（二）定电位电解法测定二氧化硫相同。
- ②仪器的校准：与本章一（二）定电位电解法测定二氧化硫相同。

##### (2) 连续自动采样

连接采样管与仪器进气孔，以仪器规定采样流量连续自动采样。

#### 5. 步骤

与本章一（二）定电位电解法测定二氧化硫相同。

#### 6. 计算

①~③示值误差、重复性误差和负载误差计算与本章一（二）定电位电解法测定二氧化硫相同。

④仪器对一氧化氮测试结果应以质量浓度表示，如果仪器显示一氧化氮值以 ppm 表示浓度时，应按下式换算为标准状态下的质量浓度：

$$\text{一氧化氮}(\text{NO}, \text{mg}/\text{m}^3) = 1.34C$$

当以二氧化氮表示时：二氧化氮( $\text{NO}_2, \text{mg}/\text{m}^3$ ) = 2.05C

式中：C——仪器指示浓度值，ppm；

1.34、2.05——单位换算系数。

#### 7. 说明

①~④见本章一（二）定电位电解法测定二氧化硫①~④。对烟道一氧化氮的测试，应选择抗负压能力大于烟道负压的仪器，否则会使仪器采样流量减小，测试浓度值将低于烟道一氧化氮实际浓度值。

⑤二氧化硫对一氧化氮产生正干扰，采样时，气体可先经过二氧化硫清洗液，再进入检测器测定，可排除二氧化硫对测定的干扰。

⑥二氧化硫清洗液配置方法：称取 35.0g 碳酸氢钾 ( $\text{KHCO}_3$ )，200g 碳酸钾 ( $\text{KCO}_3$ )，25.0g 亚硝酸钾 ( $\text{KNO}_2$ )，20.0g 硝酸钾 ( $\text{KNO}_3$ ) 溶于内装 400ml 蒸馏水的洗气瓶中。此清洗液可连续使用几十小时。若长时间在低温下测定，可用 3% 过氧化氢 ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) 溶液代替上述清洗液。

⑦一氧化氮和二氧化氮的响应值有差别，若使用一氧化氮标准气体标定仪器，在测定高浓度的二氧化氮废气时，必须附加一氧化氮转换装置，否则会产生显著的误差。燃料燃烧产生的氮氧化物主要成分为一氧化氮，其中二氧化氮一般不大于氮氧化物含量的 5%，因此，烟气中的氮氧化物可用本法测定。

⑧进入传感器的烟气温度不得大于 40℃。

#### (四) 非分散红外吸收法 (B)

##### 1. 原理

一氧化氮气体在红外波谱中具有选择性的吸收，尤其在 5.3 $\mu\text{m}$  处。采用相应的检测器，

检测红外波谱在这些波段能量的变化,根据朗伯-比尔定律就可测定样品中一氧化氮气体的浓度。

#### (1) 串联型气动检测器

见本章一(四)非分散红外吸收法测定二氧化硫。

#### (2) 气体滤波相关

仪器对同一待测气体使用两个完全相同的光学滤光片,其中一个滤光片上附有一个充满了高浓度待测气体的密闭气室参比室。测定过程中使滤光片+参比室与滤光片分别连续进入光路。当滤光片+参比室进入光路时,待测气体的吸收光谱,被参比室中的气体完全吸收,检测器测量的光能是被待测气体和干扰气体吸收后剩余的光能(参考信号)。当滤光片进入光路时,待测气体的吸收光谱的一部分被样气中的待测气体和干扰气体吸收,剩余的光能(测量信号)被检测,显然该光能大于滤光片+参比室进入光路时测得的光能,该光能的大小与待测气体的浓度成正比。由于干扰气体对测量信号和参考信号中只有同样的吸收,通过测量谱线和参考谱线相减,可以消除。

测量范围: 0~100%。检出限:  $6\text{mg}/\text{m}^3$ 。

### 2. 仪器

#### ① 非分散红外法一氧化氮气体分析仪。

仪器的技术指标见本章二(一)定电位电解法测定氮氧化物。

#### ② 采样管及样气处理器。

#### ③ 不同浓度一氧化氮标准气体或一氧化氮配气系统。

### 3. 试剂

#### ① 高纯氮气(纯度高于99.99%)。

#### ② 一氧化氮标准气体: 浓度为仪器满量程的50%左右。

### 4. 采样

同本章一(四)非分散红外吸收法测定二氧化硫。

### 5. 步骤

同本章一(四)非分散红外吸收法测定二氧化硫。

### 6. 计算

同本章二(一)定电位电解法测定氮氧化物。

### 7. 说明

#### ①~③同本章一(四)非分散红外吸收法测定二氧化硫。

#### ④仪器技术指标的检测和测定结果的计算同本章一(二)定电位电解法测定二氧化硫。

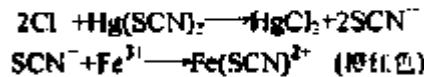
### 三、氯化氢

硝酸银容量法适用于测定高浓度氯化氢，方法简单易行；硫氰酸汞分光光度法灵敏度较高，此两方法均受硫化物、氰化物及其他卤化物的干扰。离子色谱法测定范围广、准确、选择性好，能同时测定多种阴离子。

#### (一) 硫氰酸汞分光光度法 (A)

##### 1. 原理

用稀氢氧化钠溶液吸收氯化氢 (HCl)，吸收溶液中的氯离子和硫氰酸汞反应，生成难电离的二氯化汞分子，置换出的硫氰酸根与三价铁离子反应生成橙红色硫氰酸铁络离子，根据颜色深浅，用分光光度法测定。反应式为：



在无组织排放样品分析中，当采气体积为 60L 时，氯化氢的检出限为  $0.05\text{mg}/\text{m}^3$ ，定量测定的浓度范围为  $0.16\sim 0.80\text{mg}/\text{m}^3$ ；在有组织排放样品分析中，当采气体积为 10L 时，氯化氢的检出限为  $0.9\text{mg}/\text{m}^3$ ，定量测定的浓度范围为  $3.0\sim 24\text{mg}/\text{m}^3$ 。

在本方法规定的显色条件下，当采气体积为 100L 时，氟化氢 (HF) 浓度高于  $0.2\text{mg}/\text{m}^3$ ，硫化氢 ( $\text{H}_2\text{S}$ ) 浓度高于  $0.1\text{mg}/\text{m}^3$ ，以及氰化氢 (HCN) 浓度高于  $0.1\text{mg}/\text{m}^3$  时，将对氯化氢的测定产生干扰。

##### 2. 仪器

- ① 分光光度计：具 1cm 比色皿。
- ② 具塞比色管：10ml。
- ③ 多孔玻璃板吸收瓶：50ml。
- ④ 多孔玻璃板吸收管：10ml。
- ⑤ 采样管：用硬质玻璃或氟树脂材质，具有适当尺寸的管料，并应附有可加热至  $120^\circ\text{C}$  以上的保温外套。
- ⑥ 引气管：用聚乙烯软管或聚四氟乙烯软管，头部装接一玻璃漏斗。
- ⑦ 滤膜夹：尺寸与滤膜相配。
- ⑧ 连接管：聚四氟乙烯软管或内衬聚四氟乙烯薄膜的硅橡胶管。
- ⑨ 烟气采样器。

##### 3. 试剂

除另有说明，分析时均使用符合国家标准的分析纯试剂和去离子水。

- ① 氢氧化钠。
- ② 硫氰酸汞。

(A) 本方法与 HJ/T 27—1999 等效。

③硫酸铁铵： $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 。

④氯化钾：优级纯，于  $110^\circ\text{C}$  烘干 2h。

⑤高氯酸： $\rho=1.76\text{g/ml}$ 。

⑥无水乙醇。

⑦硫氰酸汞-乙醇溶液  $C=0.04\text{g}/100\text{ml}$ ：称取 0.04g 硫氰酸汞，用无水乙醇配成 100ml 溶液，放置一周后将上清液吸至另一棕色细口瓶中备用。

⑧高氯酸溶液 (1+1.5)：用量筒量取高氯酸 50ml，缓慢倒入 75ml 水中，搅拌均匀后移入洗净的试剂瓶中。

⑨硫酸铁铵溶液  $C=3.0\text{g}/100\text{ml}$ ：称取 3.0g 硫酸铁铵，用高氯酸溶液溶解并稀释至 100ml，如混浊应过滤。

⑩氢氧化钠吸收液  $C(\text{NaOH})=0.05\text{mol/L}$ ：称取氢氧化钠 2.0g，溶于 1000ml 水中。

⑪氯化钾标准储备液  $C(\text{KCl})=1000\mu\text{g/ml}$ ：称取 2.045g 氯化钾，溶解于水，移入 1000ml 容量瓶中，用氢氧化钠吸收液稀释至刻度，摇匀。

⑫氯化钾标准使用液  $C(\text{KCl})=10.0\mu\text{g/ml}$ ：移取 10.0ml 氯化钾标准储备液于 1000ml 容量瓶中，用氢氧化钠吸收液稀释至刻度，摇匀。

⑬乙酸纤维微孔滤膜： $0.3\mu\text{m}$ 。

#### 4. 采样

##### (1) 有组织排放样品采集

①采样位置和采样点：按本篇第一章二、烟气采样方法(一)采样原则设置采样位置和采样点。

②连接采样装置：参照本篇第一章二、烟气采样方法(二)采样系统与装置中图 5-1-10，按采样管、滤膜夹、吸收瓶、流量计量装置、抽气泵的顺序连接好采样装置，并按本篇第一章二(三)采样步骤的要求检查采样系统的气密性和可靠性。

③采集样品：串联两支各装 25ml 氢氧化钠吸收液的多孔玻板吸收瓶，以  $0.5\text{L}/\text{min}$  流量，采样 5~30min。在采样过程中，根据排气温度和湿度调节采样管保温夹套温度，以避免水汽于吸收瓶之前凝结。

若排气中含有氯化物颗粒性物质，应在吸收瓶之前接装滤膜夹，否则可不装滤膜夹。

##### (2) 无组织排放样品采集

①采样位置和采样点：按本篇第一章(三)无组织排放源的采样原则，确定无组织排放监控点的位置，或按其他特定要求确定采样点。

②采样装置的连接：按引气管、滤膜夹、吸收管、流量计量装置和抽气泵的顺序连接好采样装置，其余同本节(1)有组织排放样品采集②。

③样品采集：将  $0.3\mu\text{m}$  滤膜装在滤膜夹内，后面串联两支各装 5ml 吸收液的吸收管以  $1\text{L}/\text{min}$  流量采气 30~60min。长时间采样，需适当加水补充水分蒸发。

##### (3) 样品保存

如果样品采集后不能当天测定，应将试样密封后置于冰箱  $3\sim 5^\circ\text{C}$  保存，保存期不超过 48h。

## 5. 步骤

## (1) 标准曲线的绘制

①标准系列的配制：取八支 10ml 干燥的具塞比色管按表 5-4-5 配制标准系列。

表 5-4-5 标准系列

管号	0	1	2	3	4	5	6	7
氯化钾标准使用液(ml)	0	0.20	0.40	0.60	0.80	1.00	1.50	2.00
吸收液(ml)	5.00	4.80	4.60	4.40	4.20	4.00	3.50	3.00
氯化氢含量(μg)	0	2.0	4.0	6.0	8.0	10.0	15.0	20.0

②显色：在上述各管中加 3.0% 硫酸铁铵溶液 2.00ml，混匀，加硫氰酸汞-乙醇溶液 1.00ml，混匀。在室温下放置 20~30min，用 1cm 比色皿，于波长 460nm 处，以水为参比，测定吸光度。

③将上述系列标准溶液测得的吸光度扣除试剂空白（零浓度）的吸光度，便得到校正吸光度。以校正吸光度对氯化氢含量（μg），绘制标准曲线，并计算标准曲线的线性回归方程。

## (2) 样品测定

①无组织排放样品的测定：采样后，将第一、二吸收管的样品溶液分别移入两支 10ml 干燥的具塞比色管中，用少量吸收液洗涤吸收管，洗涤液并入比色管，稀释至 10ml，摇匀。从各管吸取适量溶液于另两个比色管中，加吸收液至 5.00ml，以下步骤按上述②进行吸光度测定。

②有组织排放样品的测定：将样品溶液分别移入两支 50ml 容量瓶中，用少量吸收液洗涤吸收瓶，洗涤液并入容量瓶，然后用吸收液定容。摇匀后从各瓶吸取适量样品溶液，分别置于 10ml 干燥的具塞比色管中，加吸收液至 5.00ml，以下步骤按上述②进行吸光度测定。

## 6. 计算

$$\text{氯化氢(HCl, mg/m}^3\text{)} = \left( \frac{W_1}{V_1} + \frac{W_2}{V_2} \right) \times \frac{V_1}{V_m}$$

式中：W<sub>1</sub>、W<sub>2</sub>——分别为从第一、第二吸收管所取样品溶液中氯化氢含量，μg；

V<sub>1</sub>、V<sub>2</sub>——分别为测定时从第一、二吸收管中所取溶液的体积，ml；

V<sub>1</sub>——定容体积，ml；

V<sub>m</sub>——标准状况下干气的采样体积，L。

## 7. 说明

①由于分析时所用的试剂及去离子水均含有微量 Cl<sup>-</sup>，使试剂空白液吸光度较高。

②在采集无组织排放样品时，滤膜夹与第一吸收管、第二吸收管之间不可用乳胶管连接，应采用聚四氟乙烯或聚乙烯塑料管以内接外套法连接，即将塑料管插入滤膜夹出口及



吸收管管口，用聚四氟乙烯胶带缠好，接口处再套一小段硅橡胶管。

③在采集有组织排放样品时，采样管与第一吸收瓶、第二吸收瓶之间不可用乳胶管连接，应用聚乙烯管或用聚四氟乙烯塑料管以内接外套法连接，即将塑料管插入吸收瓶管口，用聚四氟乙烯胶带缠好后，外面再用一段硅橡胶管缠好管口。

④废气中含有固体氯化物颗粒时，应在第一吸收瓶之前增加滤膜。

用过的吸收瓶、具塞比色管、连接管等，将溶液倒出后，直接用去离子水洗涤，不要用自来水洗涤；在操作过程中应注意防尘，手指不要触摸吸收瓶管口、比色管管口处，以防氯化物沾污。

⑤采样分析时，样品溶液、标准溶液和空白溶液必须用同一批试剂同时操作，所加试剂量也要求准确。

⑥试剂空白液吸光度较高而且不够稳定时，应多次测定其吸光度，在获得稳定数值后，再绘制标准曲线及测定样品。

### 8. 精密度和准确度

五个实验室分别测定浓度为  $2.80\text{mg}/\text{m}^3$  的标准样品，测定重复性标准偏差为  $0.045\text{mg}/\text{m}^3$ ；重复性相对标准偏差为 1.6%；重复性为  $0.13\text{mg}/\text{m}^3$ 。测定的再现性标准偏差为  $0.060\text{mg}/\text{m}^3$ ；再现性相对标准偏差为 2.1%；再现性为  $0.17\text{mg}/\text{m}^3$ 。

五个实验室分别测定浓度为  $2.80\text{mg}/\text{m}^3$  的标准样品，测定结果的总均值为  $2.75\text{mg}/\text{m}^3$ ，总均值的相对误差及其置信区间范围为  $1.3\% \pm 1.4\%$ ；加标回收率的总均值及其置信区间为  $96.7\% \pm 5.4\%$ 。

## (二) 硝酸银容量法 (B)

### 1. 原理

氯化氢被氢氧化钠溶液吸收后，在中性条件下，以铬酸钾为指示剂，用硝酸银标准溶液滴定氯离子，生成氯化银沉淀，微过量的银离子与铬酸钾指示剂反应生成浅砖红色铬酸银沉淀，指示滴定终点，反应式如下：



(浅砖红色)

硫化物、氟化物、氯气及其它卤化物干扰测定，使结果偏高。

测定范围： $40\text{mg}/\text{m}^3$  以上。

### 2. 仪器

- ①多孔玻板吸收瓶：75ml。
- ②棕色酸式滴定管：10 或 25ml。
- ③白瓷皿：75ml。
- ④烟气采样器。

## 3. 试剂

①吸收液：氢氧化钠溶液  $C(\text{NaOH}) = 0.10\text{mol/L}$ 。

②铬酸钾指示剂：称取 5.0g 铬酸钾，溶解于少量水，逐滴加入硝酸银溶液至产生少量淡砖红色沉淀为止。放置过夜，过滤，弃去沉淀，滤液用水稀释至 100ml，贮存于棕色试剂瓶中。

③酚酞指示剂：称取 0.50g 酚酞，溶解于 (1+1) 乙醇 100ml。

④硝酸溶液  $C(\text{HNO}_3) = 0.10\text{mol/L}$ 。

⑤氯化钠标准溶液：用减量法称取 0.55~0.60g 氯化钠（优级纯，预先在瓷坩埚中，于 400~500℃灼烧至不再发出爆裂声，稍冷，移入称量瓶，称准至 0.1mg），溶解于水，移入 100ml 容量瓶中，用水稀释至标线，摇匀。按下式计算其浓度：

$$C(\text{NaCl}) = \frac{W \times 10}{58.44}$$

式中： $C(\text{NaCl})$ ——氯化钠标准溶液的浓度，mol/L；

$W$ ——氯化钠的量，g；

58.44——1mol 氯化钠的质量，g。

⑥硝酸银贮备溶液  $C(\text{AgNO}_3) = 0.10\text{mol/L}$ ：称取 17.0g 硝酸银，溶解于水，稀释至 100ml，贮于棕色细口瓶中。

标定：吸取氯化钠标准溶液 10.00ml，置于白瓷皿中，加 25ml 水，加铬酸钾指示剂 1.0ml，在玻璃不断搅拌下，用硝酸银贮备溶液滴定，至产生不消失的淡砖红色为止。记录硝酸银溶液体积 ( $V$ )。

另取 35ml 水，同法进行空白滴定，记录体积 ( $V_0$ )。按下式计算浓度：

$$C(\text{AgNO}_3) = \frac{C(\text{NaCl}) \times 10.00}{V - V_0}$$

式中： $C(\text{AgNO}_3)$ ——硝酸银贮备溶液浓度，mol/L；

$C(\text{NaCl})$ ——氯化钠标准溶液浓度，mol/L；

$V$ 、 $V_0$ ——分别为滴定氯化钠溶液、空白溶液所消耗硝酸银贮备溶液的体积，ml。

⑦硝酸银标准溶液  $C(\text{AgNO}_3) = 0.01\text{mol/L}$ ：吸取标定后的硝酸银贮备溶液 10.00ml，置于 100ml 容量瓶中，用水稀释至标线，混匀，贮于棕色细口瓶中。

## 4. 采样

按本篇第一章二、烟气采样方法（二）采样系统与装置，连接一支内装 30~50ml 吸收液的多孔玻板吸收瓶，以 0.5L/min 流量，采样 5~30min。

## 5. 步骤

①采样后，将样品溶液转入白瓷皿中，加酚酞指示剂 1 滴，滴加 0.10mol/L 硝酸溶液至红色刚刚消失。加铬酸钾指示剂 1.0ml，在不断搅拌下，用 0.01mol/L 硝酸银标准溶液滴定，至产生不消失的浅砖红色为止。

②另取同体积吸收液，同法进行空白滴定。

## 6. 计算

$$\text{氯化氢}(\text{HCl}, \text{mg}/\text{m}^3) = \frac{(V - V_0) \times C(\text{AgNO}_3) \times 36.46}{V_{\text{标}}} \times 1000$$

式中:  $V$ 、 $V_0$ ——分别为滴定样品溶液、空白溶液消耗的硝酸银标准溶液体积, ml;

$C(\text{AgNO}_3)$ ——硝酸银标准溶液的浓度, mol/L;

36.46——相当于 1L 1mol/L 硝酸银标准溶液 ( $\text{AgNO}_3$ ) 的氯化氢 (HCl) 的质量, g;

$V_{\text{标}}$ ——标准状态下干气的采样体积, L。

## 7. 说明

①废气中含有氯化氢气体、盐酸雾及含氯化物的颗粒物时, 本方法测定的是总氯离子含量, 不能分别测定三者的浓度。

②氯化氢浓度高时, 可串联两支吸收瓶采样, 将样品溶液合并, 定容后吸取适量溶液滴定。

③滴定时溶液应为中性或微碱性 (pH6.5~10.5)。在酸性溶液中,  $\text{CrO}_4^{2-}$  离子按下式反应而使浓度大大降低, 影响终点时  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  沉淀的生成。



在碱性溶液中  $\text{Ag}^+$  将形成  $\text{Ag}_2\text{O}$  沉淀。

④废气中有氯气 ( $\text{Cl}_2$ ) 共存时, 它与氢氧化钠反应生成等量的氯离子和次氯酸根离子, 用碘量法测定次氯酸根, 从总氯化物中减去其量, 即得氯化氢含量。

## (三) 离子色谱法 (B)

## 1. 原理

用氢氧化钾-碳酸钠混合溶液吸收氯化氢气体, 生成氯化钠, 用离子色谱法测定, 原理同第三篇第一章七、硫酸盐化速率 (三) 碱片-离子色谱法。

测定范围: 25~1000 $\text{mg}/\text{m}^3$ 。

## 2. 仪器

- ①多孔玻璃板吸收管: 10ml。
- ②聚四氟乙烯或聚乙烯塑料瓶。
- ③真空过滤装置。
- ④0.45 $\mu\text{m}$  乙酸纤维微孔滤膜。
- ⑤玻璃或聚乙烯注射器: 1ml。
- ⑥烟气采样器。
- ⑦离子色谱仪: 具电导检测器。

### 3. 试剂

①去离子水：电导小于  $1\mu\text{S}/\text{cm}$ ，凡进入离子色谱仪的水，需经过  $0.45\mu\text{m}$  微孔滤膜过滤。

②吸收液 ( $0.089\text{mol/L}$  氢氧化钾- $0.12\text{mol/L}$  碳酸钠溶液)：称取  $5.0\text{g}$  氢氧化钾和  $12.72\text{g}$  无水碳酸钠，溶解于水，稀释至  $1000\text{ml}$ ，用  $0.45\mu\text{m}$  微孔滤膜过滤后使用。

③淋洗液 ( $0.00178\text{mol/L}$  氢氧化钾- $0.0024\text{mol/L}$  碳酸钠溶液)：由 1 份吸收液加 49 份水配制。

④氯化钾标准储备溶液：称取  $2.103\text{g}$  氯化钾 (优级纯，于  $110^\circ\text{C}$  烘干  $2\text{h}$ )，溶解于淋洗液，移入  $1000\text{ml}$  容量瓶中，用淋洗液稀释至标线，摇匀，此溶液每毫升相当于含  $1000\mu\text{g}$  氯离子。

⑤氯化钾标准溶液：吸取  $10.00\text{ml}$  氯化钾标准储备溶液，置于  $100\text{ml}$  容量瓶中，用淋洗液稀释至标线，摇匀，此溶液每毫升相当于含  $100\mu\text{g}$  氯离子。

以上试剂均贮于塑料瓶中。

### 4. 采样

按本篇第一章二、烟气采样方法 (二) 采样系统与装置，串联两支各装  $5.0\text{ml}$  吸收液的多孔玻板吸收管，以  $0.5\text{L}/\text{min}$  流量，采样  $15\sim 30\text{min}$ 。

### 5. 步骤

#### (1) 色谱条件

淋洗液： $0.00178\text{mol/L}$  氢氧化钾- $0.0024\text{mol/L}$  碳酸钠溶液。

流速： $3\text{ml}/\text{min}$ ；进样体积： $100\mu\text{l}$ ；记录纸速： $4\text{mm}/\text{min}$ 。

柱温：室温 (不低于  $18^\circ\text{C}$ )  $\pm 0.5^\circ\text{C}$ 。

#### (2) 标准曲线的绘制

取六支  $50\text{ml}$  具塞比色管，按表 5-4-6 配制标准系列。

表 5-4-6 氯化钾标准系列

管号	0	1	2	3	4	5
氯化钾标准溶液(ml)	0	0.25	0.50	1.00	2.00	3.00
淋洗液(ml)	50.00	49.75	49.50	49.00	48.00	47.00
氯离子浓度( $\mu\text{g}/\text{ml}$ )	0	0.50	1.00	2.00	4.00	6.00

各管混匀后，注入离子色谱仪，测量峰高及保留时间。以峰高对氯离子浓度 ( $\mu\text{g}/\text{ml}$ )，绘制标准曲线。

#### (3) 样品测定

采样后，将两个吸收管中的样品溶液分别移入  $50\text{ml}$  具塞比色管中，用水稀释至标线，摇匀。分别吸取  $10.00\text{ml}$  上述样品溶液，置于另一  $50\text{ml}$  具塞比色管中，用水稀释至标线，摇匀。用  $0.45\mu\text{m}$  微孔滤膜抽气过滤后，在与绘制标准曲线相同条件下测定。

## 6. 计算

$$\begin{aligned} \text{氯化氢(HCl, mg/m}^3\text{)} &= \frac{(C_1 + C_2) \times V_1}{V_{nd}} \times \frac{50.0}{10.00} \times \frac{36.45}{35.45} \\ &= \frac{(C_1 + C_2) \times V_1}{V_{nd}} \times 5.14 \end{aligned}$$

式中:  $C_1$ 、 $C_2$ ——分别为稀释后的第一、二管样品溶液中氯离子浓度,  $\mu\text{g/ml}$ ;

$V_1$ ——稀释后样品溶液体积, ml;

36.45——1mol 氯化氢分子的质量, g;

35.45——1mol 氯离子的质量, g;

$V_{nd}$ ——标准状态下干气的采样体积, L。

用外标法定量时,  $C_1$ 、 $C_2$ 由下式计算:

$$C_1(\text{或 } C_2) = K h_1(\text{或 } h_2)$$

式中:  $C_1$ 、 $C_2$ ——同上;

$h_1$ 、 $h_2$ ——分别为稀释后的第一、二管样品溶液峰高, mm;

$K$ ——校正因子, 即标准溶液中氯离子浓度与峰高的比值,  $\mu\text{g}/(\text{ml} \cdot \text{mm})$ 。

## 7. 说明

①~②同本节(一)硫氰酸汞分光光度法说明①~②。

③吸收液浓度是淋洗液浓度的 50 倍, 故样品溶液在测定前须稀释 50 倍, 使其中氢氧化钾、碳酸钠浓度与淋洗液相近, 当浓度相差大时, 测定误差大。

当废气中氯化氢浓度低时, 吸收液可配浓度低一些, 测定时稀释至与淋洗液浓度相近。

④用外标法定量时, 所用标准溶液浓度应与被测样品溶液浓度相近, 否则测定误差较大。

⑤离子色谱图见第三篇第一章七、硫酸盐化速率(二)碱片-离子色谱法中离子色谱图。

## 四、硫酸雾

铬酸钡分光光度法适用于中、低浓度硫酸雾的测定, 方法所用仪器简单, 易于推广使用。离子色谱法测定范围广, 并能同时测定多种阴离子, 两种方法测定的都是硫酸根离子, 不能分别测定硫酸雾及颗粒物中的可溶性硫酸盐。

## (一) 铬酸钡分光光度法 (B)

## 1. 原理

用玻璃纤维滤筒进行等速采样, 用水浸取, 除去阳离子后, 样品溶液中硫酸根离子测定原理同第三篇第一章七、硫酸盐化速率(二)碱片-铬酸钡分光光度法。

## 2. 干扰及消除

样品中有钙、锶、镁、钡、钍等金属阳离子共存时对测定有干扰, 通过阳离子树脂柱

交换处理后可除去干扰。

测定范围：5~120mg/m<sup>3</sup>。

### 3. 仪器

- ①酸式滴定管：25ml。
- ②玻璃漏斗：直径60mm。
- ③中速定量滤纸。
- ④玻璃棉。
- ⑤电炉或电热板。
- ⑥烟尘采样器。
- ⑦过氧乙烯滤膜、中速定量滤纸、慢速定量滤纸。
- ⑧紫外或近紫外分光光度计。

### 4. 试剂

- ①玻璃纤维滤筒。
- ②阳离子交换树脂（732型等均可）200g。
- ③氢氧化铵溶液 C(NH<sub>4</sub>OH) = 6.0mol/L：量取160ml浓氨水，用水稀释至400ml。
- ④氯化钙-氨溶液：称取1.1g氯化钙，用少量1mol/L盐酸溶液溶解后，加6.0mol/L氢氧化铵溶液至400ml。若浑浊应过滤。
- ⑤酸性铬酸钼悬浊液：称取0.50g铬酸钼于200ml含有0.42ml浓盐酸和14.7ml冰乙酸的水中，得悬浊液。贮存于聚乙烯塑料瓶中，使用前充分摇匀。
- ⑥硫酸钾标准溶液：称取1.778g硫酸钾（优级纯，105~110℃烘干2h），溶解于水，移入1000ml容量瓶中，用水稀释至标线，摇匀，此溶液每毫升相当于含1000μg硫酸。临用时，用水稀释成每毫升含100.0μg硫酸的标准溶液。
- ⑦偶氮胂Ⅲ指示剂：称取0.40g偶氮胂Ⅲ，溶解于100ml水中，放置过夜后取上清液贮于棕色瓶中，在冷暗处保存，可使用一个月。

### 5. 采样

按本篇第一章三、颗粒物采样方法，用玻璃纤维滤筒，等速采样5~30min。

### 6. 步骤

#### (1) 样品溶液的制备

将采样后的滤筒撕碎放入250ml锥形瓶中，加100ml水浸没，瓶口上放一玻璃漏斗，于电炉或电热板上加热近沸，约30min后取下，冷却后将浸出液用中速定量滤纸滤入250ml容量瓶中，用20~30ml水洗涤锥形瓶及滤筒残渣3~4次，洗涤液并入容量瓶中，用pH试纸试验，加1.0或0.10mol/L氢氧化钠溶液中和至溶液pH7~9，再用水稀释至标线。

#### (2) 空白滤筒溶液的制备

另取与采样用同批滤筒2~3个，撕碎放入250ml锥形瓶中，同上法制备空白滤筒溶液。

#### (3) 阳离子树脂柱的制备及样品处理

①将 25ml 酸式滴定管洗净，在底层加入 5~10mm 高的玻璃棉，再放入经洗净处理好的阳离子交换树脂，高度 150~200mm，水面应略高于树脂，防止气泡进入而降低柱效，先用去离子水洗涤一下，在上口端放一小玻璃漏斗，下端放 1 个 50ml 小烧杯，即可自上端加入样品溶液进行交换处理，最初流出的 30ml 溶液弃去不用，然后将滤液收集在称量瓶中待测。

②同法处理空白滤筒溶液。

#### (4) 标准曲线的绘制

取八支 25ml 具塞比色管，按表 5-4-7 配制标准系列。

表 5-4-7 硫酸钾标准系列

管号	0	1	2	3	4	5	6	7
硫酸钾标准溶液(ml)	0	0.50	1.00	2.00	3.00	4.00	5.00	6.00
水(ml)	10.00	9.50	9.00	8.00	7.00	6.00	5.00	4.00
硫酸含量(μg)	0	50	100	200	300	400	500	600

向各管中分别加入钼酸铵悬液 2.0ml，混匀，再加氯化钙-氨溶液 1.00ml 混匀，加 95%乙醇 10.0ml，混匀，立即放入 15℃ 以下冷水中冷却 10min，取出用一层慢速定量滤纸（上层）和一层过氯乙烯滤膜（下层）过滤（或用两层慢速定量滤纸过滤），弃去 2~3ml 初滤液，然后将滤液收集在比色管中，于波长 372（或 370）nm 处，用 1cm 比色皿，以水为参比，测定吸光度，以吸光度对硫酸含量（μg），绘制标准曲线。

#### (5) 样品测定

吸取适量经处理的样品溶液（浓度低时取 10.00ml，浓度高时，取 2~5ml），置于 25ml 具塞比色管中，加水至 10.00ml，以下步骤同标准曲线的绘制。

另取经处理的空白滤筒溶液 10.00ml，同法测定，计算出每个滤筒所含硫酸的量（μg）。

### 7. 计算

$$\text{硫酸雾}(\text{H}_2\text{SO}_4, \text{mg}/\text{m}^3) = \left[ \frac{W \times V_1}{V_2} - d \right] \times \frac{1}{V_{\text{标}}}$$

式中：W——测定时所取样品溶液中硫酸含量，μg；

$V_1$ ——样品溶液总体积，ml；

$V_2$ ——测定时所取样品溶液体积，ml；

d——每个空白滤筒所含硫酸的量，μg；

$V_{\text{标}}$ ——标准状态下干气的采样体积，L。

### 8. 说明

①实验表明，当硫酸雾浓度高、含湿量大时，须进行等速采样，例如硫酸雾浓度在 100~400mg/m<sup>3</sup> 范围内，烟气含湿量在 25% 以上，采样速度（采样嘴流速）超过烟道气流速 30% 时，所得结果比等速采样时偏低 20%，和烟尘等速采样规律一致，在经多级净化之后，硫酸雾浓度在 10mg/m<sup>3</sup> 以下，烟气含湿量在 20% 以下时，等速采样与以二倍于烟气流速的流

速采样, 所得结果无明显差异。在已知排气中硫酸雾和含湿量都不高时, 以 15~25L/min 流量恒流采样即可。因样品中硫酸浓度不高, 可用分光光度法或离子色谱法测定。

②实验表明, 在滤筒后串联两个内装吸收液的冲击式吸收瓶采集硫酸雾, 一般情况下吸收液中均检不出硫酸。当烟气中硫酸雾在  $1000\text{mg}/\text{m}^3$  以上, 含湿量在 30% 以上时, 采取强制冷却收集冷凝水进行测定的方法, 水中硫酸雾的含量, 最高时相当于  $23\text{mg}/\text{m}^3$ , 这时滤筒的阻留效率在 98% 左右。浓度低, 含湿量低时, 阻留效率高, 一般在 99% 以上, 低浓度时接近 100%。因此, 在高浓度、高温、高湿度情况下, 采样时可采取强制冷却收集冷凝水测定和滤筒阻留量相加的办法, 提高采样效率。在一般情况下, 单用超细玻璃纤维滤筒阻留, 可达到较好的效果, 而不必用其他滤料多级嵌套。

③在溶液中加入氯化钙-氟溶液、乙醇, 并在冷水浴中冷却 10min, 可降低硫酸钡及铬酸钡的溶解度, 使方法的重现性好, 试剂空白值低而且稳定。

④在测定吸光度前, 采用上层用慢速定量滤纸、下层用过氧乙烯滤膜过滤, 速度快、效果好、试剂空白值低, 方法重现性好。也可采用  $0.45\mu\text{m}$  微孔滤膜抽气过滤。

⑤铬酸钡的制备方法见第一篇第一章七、硫酸盐化速率(二)碱片-铬酸钡分光光度法试剂④。

⑥在本法中, 不可往样品溶液中加入酚酞指示剂, 可用 pH 试纸试验, 用氢氧化钠中和样品溶液至 pH7~9 后定容至 250ml。因酚酞在氢氧化钠溶液中为红色, 妨碍分光光度法测定铬酸根离子。

## (二) 离子色谱法(B)

### 1. 原理

用玻璃纤维滤筒进行等速采样, 用水浸取, 除去阳离子后, 用离子色谱法测定硫酸根离子。原理同第一篇第一章七、硫酸盐化速率(三)碱片-离子色谱法。

### 2. 干扰及消除

样品中有钙、镁、铁、铝、钒、铜、铁等金属阳离子共存时对测定有干扰, 通过阳离子树脂柱交换处理后可除去干扰。

测定范围:  $0.3\sim 500\text{mg}/\text{m}^3$ 。

### 3. 仪器

①~⑥同本节(一)铬酸钡分光光度法①~⑥。

⑦抽气过滤装置及  $0.45\mu\text{m}$  微孔滤膜。

⑧玻璃或聚乙烯塑料注射器: 1ml。

⑨离子色谱仪, 具电导检测器。

### 4. 试剂

①~②同本节(一)铬酸钡分光光度法①~②。

③去离子水电导小于  $1\mu\text{S}/\text{cm}$ 。凡进入离子色谱仪的水, 须经过  $0.45\mu\text{m}$  微孔滤膜过滤。



④淋洗贮备液，碳酸钠溶液  $C(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0.400 \text{ mol/L}$ ：称取 21.198g 无水碳酸钠（优级纯），溶解于水，移入 500ml 容量瓶中，用水稀释至标线，摇匀。

⑤淋洗液，碳酸钠溶液  $C(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0.00400 \text{ mol/L}$ ：临用时，用水将贮备液稀释 100 倍。

⑥硫酸钾标准溶液：称取 1.814g 硫酸钾（优级纯，105~110℃烘 2h），溶解于水，移入 1000ml 容量瓶中，用水稀释至标线，摇匀。此溶液每毫升含 1000 $\mu\text{g}$  硫酸根离子。临用时，用淋洗液（0.004mol/L 碳酸钠溶液）稀释成每毫升含 100.0 $\mu\text{g}$  硫酸根离子的中间贮备液，然后吸取 25.00ml 此溶液，置于 100ml 容量瓶中，用 0.004mol/L 碳酸钠溶液稀释至标线，摇匀。此溶液为每毫升含 25.0 $\mu\text{g}$  硫酸根离子的标准使用溶液。

⑦再生液：按仪器使用说明书规定的方法配制。

## 5. 采样

同本节（一）铬酸钡分光光度法。

## 6. 步骤

样品溶液的制备、空白滤筒溶液的制备、阴离子树脂柱的制备及样品处理，同本节（一）铬酸钡分光光度法 6. 步骤（1）~（3）。

### （1）色谱条件

淋洗液：0.004mol/L 碳酸钠溶液；流速：2ml/min；纸速：4mm/min；柱温：室温（不高于 18℃） $\pm 0.5^\circ\text{C}$ ；进样体积：100 $\mu\text{l}$ 。

### （2）标准曲线的绘制

取六个 10ml 容量瓶，按表 5-4-8 配制标准系列。

表 5-4-8 硫酸钾标准系列

瓶号	0	1	2	3	4	5
25.0 $\mu\text{g/ml}$ 标准使用液(ml)	0	2.00	4.00	6.00	8.00	10.00
硫酸根离子浓度( $\mu\text{g/ml}$ )	0	5.0	10.0	15.0	20.0	25.0

用淋洗液稀释至 10ml 标线，摇匀，注入离子色谱仪，测量保留时间和峰高。以峰高对硫酸根离子浓度（ $\mu\text{g/ml}$ ），绘制标准曲线。

### （6）样品测定

将样品溶液用 0.45 $\mu\text{m}$  微孔滤膜抽气过滤，滤液注入离子色谱仪，在与绘制标准曲线相同的条件下测定。

用 0.45 $\mu\text{m}$  微孔滤膜抽气过滤空白滤筒溶液，同法测定，计算出每个空白滤筒所含硫酸根离子的量（ $\mu\text{g}$ ）。

## 7. 计算

$$\text{硫酸根}(\text{H}_2\text{SO}_4, \text{mg/m}^3) = \frac{C \cdot V_t - d}{V_d} \times \frac{98.08}{96.06}$$

式中：C——样品溶液中硫酸根离子浓度， $\mu\text{g/ml}$ ；

$V_t$ ——样品溶液总体积，ml；

$d$ ——每个空白滤筒所含硫酸根离子的量,  $\mu\text{g}$ ;

98.08——1mol  $\text{H}_2\text{SO}_4$  分子的质量, g;

96.06——1mol 硫酸根离子的质量, g;

$V_{nd}$ ——标准状态下干气的采样体积, L。

当用外标法定量时,  $C$  由下式计算:

$$C = K \cdot h$$

式中:  $K$ ——校正因子, 即标准溶液中硫酸根离子浓度与峰高的比值,  $\mu\text{g}/(\text{ml} \cdot \text{mm})$ ;

$h$ ——样品溶液峰高, mm。

### 8. 说明

①~②同本节(一)铬酸钡分光光度法说明①~②。

③用外标法定量时, 所用标准溶液浓度应与被测样品溶液浓度相近, 否则测定误差较大。

## 五、氟化物

烟气中氟化物以气态和尘态两种形式存在。气态氟多以氟化氢、四氟化硅等形式出现, 尘态氟多以尘粒状和雾滴状出现, 其中包括水溶性氟、酸性氟和难溶性氟。用于测定烟气中氟化物的方法主要有氟离子选择电极法、氟试剂分光光度法, 氟试剂分光光度法灵敏度、精密度较好, 但干扰因素多, 测定范围窄; 氟离子选择电极法具有快速、灵敏、适用范围宽、方法简便、准确、选择性好等优点。

### (一) 离子选择电极法 (A)

#### 1. 原理

使用滤筒、氢氧化钠溶液采集尘氟及气态氟, 加盐酸溶液处理后制备成样品溶液, 用氟离子选择电极测定。氟离子电极在含氟离子的溶液中, 当溶液的总离子强度为定值而且足够大时, 其电极电位与溶液中氟离子活度的对数呈线性关系, 通过绘制标准曲线, 从测得的电位值得到氟离子的含量。

检出限: 当采样体积为 150L 时, 为  $6 \times 10^{-2} \text{mg}/\text{m}^3$ ; 测定范围:  $1 \sim 1000 \text{mg}/\text{m}^3$ 。

#### 2. 仪器

- ① 烟尘采样器。
- ② 烟气采样器。
- ③ 氟离子选择电极。
- ④ 饱和甘汞电极。
- ⑤ 磁力搅拌器, 用聚乙烯或聚四氟乙烯包裹的搅拌子。
- ⑥ 离子活度计或精密酸度计 (精度  $\pm 0.1 \text{mV}$ )。

(A) 本方法与 HJT 67-2001 等效。

- ⑦小型超声波清洗器。
- ⑧多孔玻板吸收瓶：75ml。
- ⑨聚乙烯塑料杯：50、150ml。
- ⑩大型冲击式吸收瓶：250ml。
- ⑪玻璃纤维滤筒。

### 3. 试剂

除另有说明外，所用试剂均为分析纯试剂，所用水为去离子水。

- ①盐酸 (HCl)： $\rho=1.18\text{g/ml}$ 。
- ②吸收液，氢氧化钠溶液 C (NaOH) = 0.3mol/L：将氢氧化钠 12g 溶于水，并稀释至 1000ml。
- ③0.10%溴甲酚绿指示剂：称取 100mg 溴甲酚绿于研钵中，加少量 (1+4) 乙醇，研细，用 (1+4) 乙醇配成 100ml 溶液。
- ④盐酸溶液 C (HCl) = 0.25mol/L：取 21.0ml 盐酸用水稀释至 1000ml。
- ⑤盐酸溶液 C (HCl) = 1.0mol/L：取 84.0ml 盐酸用水稀释至 1000ml。
- ⑥氢氧化钠溶液 C (NaOH) = 1.0mol/L：将氢氧化钠 40g 溶于水并稀释至 1000ml。
- ⑦总离子强度缓冲溶液 (TISAB)：称取 59.0g 柠檬酸钠 ( $\text{Na}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )、20.0g 硝酸钾，置于 1000ml 烧杯中，加 300ml 水溶解，加溴甲酚绿指示剂 1ml，用浓盐酸溶液 (约 11ml) 调节至溶液刚好转变为蓝绿色为止，此时溶液的 pH 为 5.5 (也可在酸度计上，用盐酸、氢氧化钠溶液调节至 pH5.5)，移入 1000ml 容量瓶，用水稀释至标线，摇匀。
- ⑧氟化钠标准储备溶液：称取 2.210g 氟化钠 (优级纯，经 110℃ 烘 2h 放置在干燥器中冷却至室温)，溶解于水，移入 1000ml 容量瓶中，用水稀释至标线，摇匀，贮存于聚乙烯塑料瓶中。在冰箱内保存，临时时放至室温再用。此溶液每毫升含 1000 $\mu\text{g}$  氟。
- ⑨氟化钠标准溶液：临时时将氟化钠标准储备溶液用水稀释成每毫升含 2.5 $\mu\text{g}$ 、5.0 $\mu\text{g}$ 、10.0 $\mu\text{g}$ 、25.0 $\mu\text{g}$ 、50.0 $\mu\text{g}$  和 100.0 $\mu\text{g}$  氟的标准溶液。

以上试剂均应贮存于聚乙烯塑料瓶中。

### 4. 采样

#### (1) 样品采集

当烟气中共存尘氟和气态氟时，需按照本篇第一章三、颗粒物采样方法进行等速采样。在加热式滤筒采样管的出口，串联三个装有 75ml 吸收液的大型冲击式吸收瓶，分别捕集尘氟和气态氟。

当烟气中不含尘氟，只存在气态氟时，可按照本篇第一章二、烟气采样方法 (二) 采样系统与装置，串联两个装有 50ml 吸收液的多孔玻板吸收瓶，以 0.5~2L/min 的流量采样 5~20min。

采样管与吸收瓶之间的连接管，选用聚四氟乙烯管，并应尽量短。

注：连接管也可使用聚乙烯塑料管和氟橡胶管。

#### (2) 样品保存

采样结束后，将滤筒取出，放入干燥洁净的器皿中，并按采样要求，做好记录。吸收

瓶中的样品全部转移至 250ml 容量瓶中，并用少量水洗涤一次吸收瓶，洗涤液并入容量瓶，稀释至标线，再转移至聚乙烯瓶中，编号做好记录。采样管与连接管先用 50ml 吸收液洗涤，再用 400ml 水冲洗，全部并入另一聚乙烯瓶中，编号做好记录。

## 5. 步骤

### 1) 标准曲线的绘制

取六支 50ml 塑料杯，按表 5-4-9 配制标准系列。

在塑料杯中各放一根饮芯搅拌子，加入三滴溴甲酚绿指示剂，用 1.0mol/L 盐酸溶液调节 pH 值，使溶液刚刚变为蓝绿色为止（此时溶液的 pH 值为 5.5 左右），加入总离子强度缓冲液 10.0ml，加水使总体积为 40.0ml，置于磁力搅拌器上，插入氟电极和饱和甘汞电极，从低到高浓度顺序测定，每个样品搅拌 5min 以上，待读数稳定后（即每分钟电极电位变化小于 1mV），停止搅拌，静置 1min，读取毫伏数，用半对数坐标纸，以等距离坐标表示毫伏数，对数坐标表示氟含量（ $\mu\text{g}$ ），绘制标准曲线，或将氟含量取对数后，用最小二乘法计算标准曲线的回归方程式。

表 5-4-9 氟标准系列

杯号	1	2	3	4	5	6
F <sup>-</sup> 标准溶液( $\mu\text{g}/\text{ml}$ )	2.5	5.0	10.0	25.0	50.0	100.0
取标准溶液量(ml)	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
F <sup>-</sup> 含量( $\mu\text{g}$ )	5	10	20	50	100	200

电极的实际斜率：温度在 20~25℃ 之间，氟离子浓度每改变 10 倍，电极电位变化 58mV  $\pm$  2mV。

### 2) 样品测定

#### (1) 气氟样品测定

① 吸收瓶中样品的测定：根据浓度大小吸取适量（5~15ml）样品溶液于 50ml 聚乙烯杯中，放一根搅拌子，加入三滴溴甲酚绿指示剂，边搅拌边用 10ml 滴定管或刻度吸管滴加 1.0mol/L 盐酸或氢氧化钠溶液，使溶液刚转变为蓝绿色为止（此时溶液 pH 值为 5.5 左右），再加入 10ml 总离子强度缓冲液，加水使总体积为 40.0ml，以下步骤同标准曲线的绘制，读取毫伏值后，可在标准曲线上查出相应的氟含量（ $\mu\text{g}$ ），或根据回归方程计算氟含量。

② 采样管及其连接管冲洗液的测定：将冲洗液定容后，按与吸收瓶中样品相同方法测定。

③ 空白溶液的测定：移取与样品等量的氢氧化钠吸收液于 50ml 聚乙烯烧杯中，加入 0.5ml 氟化钠标准溶液（10.0 $\mu\text{g}/\text{ml}$ ），测定同①，计算出的氟含量应减去 5 $\mu\text{g}$ 。

#### (2) 尘氟样品测定

将玻璃纤维滤筒剪碎，置于 150ml 聚乙烯杯中，加 0.25mol/L 盐酸溶液 50ml，用玻璃棒将滤筒搅碎，在超声波清洗器中提取处理 30min，用定性滤纸将溶液滤入 100ml 容量瓶中，用水洗涤聚乙烯杯及滤筒残渣 5~6 次，洗涤液并入容量瓶中，用水稀释至标线，摇匀，为样品溶液。以下步骤同气氟样品溶液的测定。

另取一空白滤筒，同法处理，制备空白滤筒溶液，按气氟样品溶液测定方法进行测定，计算出空白滤筒的氟含量（ $\mu\text{g}$ ）。

## 6. 计算

## (1) 气态氟或尘氟浓度

$$\text{氟}(F, \text{mg}/\text{m}^3) = \frac{W - W_0}{V_{\text{标}}} \times \frac{V_1}{V_2}$$

式中:  $W$ ——测定时所取样品溶液中氟含量,  $\mu\text{g}$ ;

$W_0$ ——吸收液或空白滤筒氟含量,  $\mu\text{g}$ ;

$V_1$ ——样品溶液总体积,  $\text{ml}$ ;

$V_2$ ——测定时所取样品溶液体积,  $\text{ml}$ ;

$V_{\text{标}}$ ——标准状态下干气的采样体积,  $\text{L}$ 。

## (2) 总氟浓度

$$F_{\text{总}} = F_{\text{气}} + F_{\text{尘}}$$

## 7. 说明

①当采集温度低、含湿量大的烟气时, 玻璃纤维滤筒能吸收较多的气态氟, 如测定的是总氟, 将不影响测定结果, 否则滤料应采用吸附性小的合成纤维, 不然, 气态氟测定结果偏低, 尘氟测定结果偏高。

②总采气量, 可按表 5-4-10 推算。

表 5-4-10 氟总采气量推算表

预计氟浓度( $\text{mg}/\text{m}^3$ )	1	10	100	1000
采样量(L)	500	100~200	10~30	10

③ $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 等离子能与  $\text{F}^-$  形成络合物, 使测定结果偏低, 当样品中干扰离子含量不高时, 用柠檬酸钠作总离子强度缓冲液, 能起到较好的掩蔽作用。

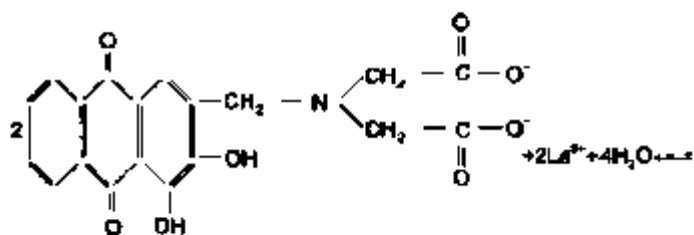
④绘制标准曲线的温度应与测定样品时的温度接近, 相差应不超过  $\pm 2^\circ\text{C}$ 。

⑤本方法适用于大气固定污染源有组织排放氟化物的测定, 不能测定碳氟化物, 如氟利昂。

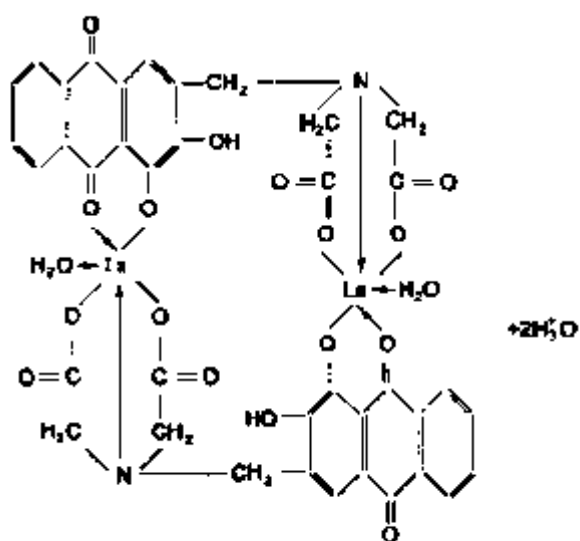
## (二) 氟试剂分光光度法 (B)

## 1. 原理

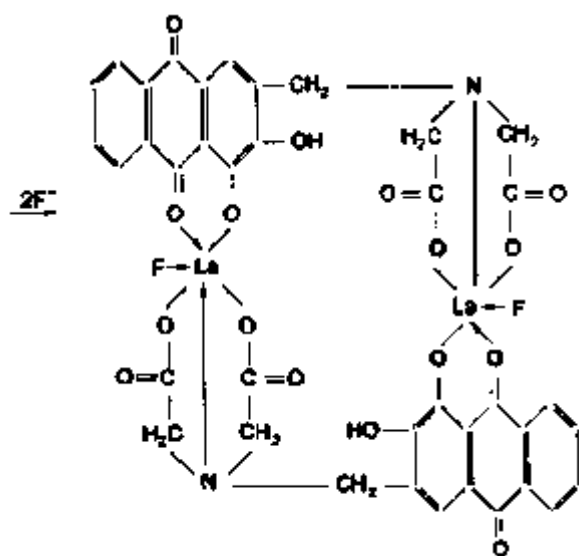
使用滤筒及氢氧化钠溶液采集尘氟及气态氟, 经水蒸气蒸馏处理后制备成样品溶液。氟试剂 (茜素络合酮) 在  $\text{pH}4.3$  溶液中, 与硝酸铜反应生成红色的铜-茜素络合酮螯合物, 此螯合物在一定酸度、有乙酸根离子存在的条件下, 能与氟离子形成蓝色的三元铜-氟-茜素络合物前螯合物, 根据颜色深浅, 用分光光度法测定, 反应式如下:



(茜素錯合物)



(紅色銅-茜素錯合物)



(藍色銅-氟-茜素錯合物)

測定範圍:  $0.1 \sim 50 \text{mg/m}^3$ .

## 2. 仪器

- ①多孔玻板吸收瓶：75ml。
- ②具塞比色管：10ml。
- ③聚乙烯塑料瓶。
- ④聚乙烯塑料杯。
- ⑤水蒸气蒸馏装置：见图 5-4-5。

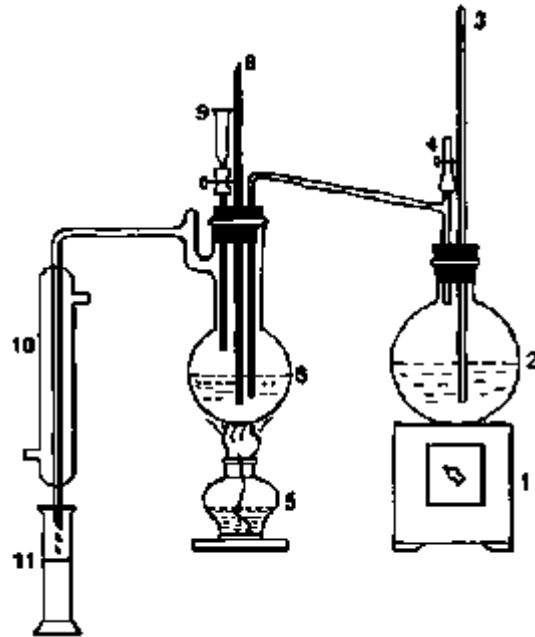


图 5-4-5 水蒸气蒸馏装置

- 1—电炉；2—2000~3000ml 圆底烧瓶；3—安全袋；4—三通管；5—酒精灯；  
6—250ml 蒸馏瓶；7—水蒸气导管；8—温度计；9—小漏斗；10—冷凝器；11—100ml 量筒

- ⑥烟尘采样器。
- ⑦烟气采样器。
- ⑧大型冲击式吸收瓶：250ml。
- ⑨玻璃纤维滤筒或合成纤维滤筒。

## 3. 试剂

除另有说明外，所用试剂均为分析纯试剂，所用水为去离子水。

- ①吸收液：0.10mol/L 氢氧化钠溶液。
- ②1.0%高锰酸钾溶液。
- ③(1+1) 硫酸溶液。
- ④乙酸钠溶液：20%、1.0mol/L。
- ⑤盐酸溶液：1+1、1.0mol/L。

⑥ 10%氢氧化钠溶液。

⑦ 乙酸-乙酸钠缓冲液 (pH4.2±0.1): 称取 42.0g 无水乙酸钠, 溶解于 400ml 水中, 移入 500ml 容量瓶, 加 50.0ml 冰乙酸, 用水稀释至标线, 摇匀。

⑧ 内酮。

⑨ 氟试剂溶液: 称取 0.433g 氟试剂 (茜素络合酮, 3-甲基胺-茜素-二乙酸, 简称 ALC,  $C_{14}H_7O_4 \cdot CH_2N(CH_2COOH)_2$ ), 于 500ml 烧杯中, 加水 70~80ml, 滴加 10% 氢氧化钠溶液使其溶解, 再加 20% 乙酸钠溶液 2.5ml, 加水约 350ml, 用 (1+1) 盐酸溶液及 1.0mol/L 盐酸溶液调节溶液 pH 至 4.5 左右 (使用精密 pH 试纸), 此时溶液由深紫色变为橙红色, 移入 500ml 容量瓶, 用水稀释至标线, 摇匀, 放置过夜, 过滤后备用。

⑩ 硝酸镧溶液: 称取 0.5413g 硝酸镧 ( $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ), 溶解于少量 1.0mol/L 盐酸溶液, 加水至 400ml, 用 1.0mol/L 乙酸钠溶液调节至 pH4.5, 移入 500ml 容量瓶中, 用水稀释至标线, 摇匀。

⑪ 氟化钠标准储备溶液: 同 (一) 离子选择电极法。

⑫ 氟化钠标准溶液: 临用前将氟化钠标准储备溶液用水稀释成每毫升含 10.0 $\mu$ g 氟的标准溶液。

#### 4. 采样

同本节 (一) 离子选择电极法。

#### 5. 步骤

##### (1) 标准曲线的绘制

取七支 10ml 具塞比色管, 按表 5-4-11 配制标准系列。

表 5-4-11 氟化钠标准系列

管号	0	1	2	3	4	5	6
标准溶液(ml)	0	0.10	0.30	0.50	0.70	1.00	1.50
氟含量( $\mu$ g)	0	1.0	3.0	5.0	7.0	10.0	15.0

向各管加水至约 5ml, 加乙酸-乙酸钠缓冲溶液 0.50ml, 摇匀, 加内酮 0.50ml, 氟试剂溶液 0.50ml, 摇匀, 再加硝酸镧溶液 0.50ml, 用水稀释至 10ml 标线, 摇匀, 放置 40min, 在波长 620nm 处, 用 1cm 比色皿, 以水为参比, 测定吸光度, 以吸光度对氟含量 ( $\mu$ g), 绘制标准曲线。

##### (2) 样品处理

① 将玻璃纤维滤筒剪碎与吸收了气态氟的吸收液一起放入 250ml 蒸馏瓶中, 加 1.0% 高锰酸钾溶液 20ml 和 (1+1) 硫酸溶液 40ml 及数粒玻璃珠, 加热至试样温度升至 138℃ 时, 通入水蒸气, 保持温度在 135~140℃ 进行蒸馏 (此时严格控制温度, 如温度超过 140℃ 可将电炉关闭), 蒸馏 30min 左右, 馏出液约为 200ml, 切断蒸汽发生瓶电源, 并将蒸馏瓶上的塞子拔开, 以防止倒流, 取下馏出液, 用酸或碱调 pH 为 7 左右, 移入 250ml 容量瓶中, 用水稀释至标线, 摇匀, 作为样品溶液。

② 另取一空白滤筒, 与吸收液一起放入 250ml 蒸馏瓶中, 同法处理, 制备空白滤筒溶



液。

### (3) 样品测定

①样品溶液测定：取适量样品溶液于 10ml 具塞比色管中，用水稀释至 5ml 左右，以下同标准曲线的绘制。

②空白溶液测定：另取与样品溶液等量的空白滤筒溶液，同法测定，计算出空白滤筒的氟含量 ( $\mu\text{g}$ )。

## 5. 计算

气态氟或气、尘氟浓度：

$$\text{氟}(P, \text{mg}/\text{m}^3) = \frac{W - W_0}{V_{nd}} \times \frac{V_1}{V_2}$$

式中： $W$ ——测定时所取样品溶液中氟含量， $\mu\text{g}$ ；

$W_0$ ——空白滤筒氟含量， $\mu\text{g}$ ；

$V_1$ ——样品溶液总体积，ml；

$V_2$ ——测定时所取样品溶液体积，ml；

$V_{nd}$ ——标准状态下干气的采样体积，L。

## 7. 说明

①~②同本节（一）离子选择电极法说明①~②。

③加入缓冲溶液使 pH 值保持在 4.3~4.8，显色稳定，若加得过多，不利于显色，使吸光度偏低。

④加入丙酮可提高显色灵敏度。

⑤当采集不含尘氟的样品时，可以不经蒸馏，直接测定。

# 六、氟气

## （一）甲基橙分光光度法（A）

### 1. 原理

氟气指固定污染源有组织排放和无组织排放的游离氟。

含溴化钾、甲基橙的酸性溶液和氟气反应。氟气将溴离子氧化成溴，溴能在酸性溶液中将甲基橙溶液的红色减褪，用分光光度法测定其褪色的程度来确定氟气的含量。

当采集无组织排放样品体积为 30L 时，方法的检出限为  $0.03\text{mg}/\text{m}^3$ ，定量测定的浓度范围为  $0.086\sim 3.3\text{mg}/\text{m}^3$ 。当采集有组织排气样品体积为 5.0L 时，方法的检出限为  $0.2\text{mg}/\text{m}^3$ ，定量测定的浓度范围为  $0.52\sim 20\text{mg}/\text{m}^3$ 。

游离溴有和氟相同的反应而产生正干扰，微量二氧化硫对测定有明显负干扰。

(A) 本方法与 HJ/T 30—1999 等效。

## 2. 仪器

- ①分光光度计：具 1cm 比色皿。
- ②多孔玻璃板吸收管：25ml。
- ③采样管：以硬质玻璃、氟树脂或聚乙烯树脂为材质，具有适当尺寸的管料的采样管。
- ④引气管：聚四氟乙烯或聚乙烯软管，头部装接一玻璃漏斗。
- ⑤连接管：聚四氟乙烯软管或内衬聚四氟乙烯薄膜的硅橡胶管。
- ⑥烟气采样器。

## 3. 试剂

除非另有说明，分析过程中均使用符合国家标准和分析纯试剂和蒸馏水。

- ①浓硫酸： $\rho=1.84\text{g/ml}$ 。
- ②甲基橙。
- ③溴化钾。
- ④溴酸钾：基准试剂。
- ⑤硫酸溶液 (1+6)：量取 100ml 浓硫酸，缓慢地、边倒边搅拌加入到 600ml 水中。
- ⑥甲基橙吸收贮备液：称取 0.1000g 甲基橙，溶解于 100ml 40~50℃ 的水中，冷却至室温，加无水乙醇 20ml，移入 1000ml 容量瓶中，加水稀释至刻度，混匀。此溶液放置暗处可保存半年。
- ⑦甲基橙吸收使用液：用吸管移取甲基橙吸收贮备液 250ml，置于 1000ml 容量瓶中，加入 500ml (1+6) 硫酸溶液，再加入 5.0g 溴化钾，溶解后用水稀释至刻度，混匀。
- ⑧溴酸钾标准贮备液  $C(1/6\text{KBrO}_3)=1.41\times 10^{-1}\text{mol/L}$ ：称取 1.9627 溴酸钾，用少量水溶解，移入 500ml 容量瓶中，加水稀释至刻度，混匀。此溴酸钾标准贮备液每毫升相当于 5.00mg 氧。放置暗处，可保存半年。
- ⑨溴酸钾标准使用液  $C(1/6\text{KBrO}_3)=1.41\times 10^{-3}\text{mol/L}$ ：用吸管移取溴酸钾标准贮备液 10ml，移入 1000ml 容量瓶中，加水稀释至刻度，混匀。此溴酸钾标准使用液每毫升相当于 50.0 $\mu\text{g}$  氧。

## 4. 采样

### (1) 有组织排放样品采集

①~②采样位置和采样点，采样装置的连接，分别同本章三（一）硫氰酸汞分光光度法 4（1）①~②。

③样品采集：将采样管头部塞适量玻璃棉后，插入排气筒采样点，用两支串联，内装 10.0ml 甲基橙吸收液的多孔玻璃板吸收管，以 0.2L/min 的流量采样。当吸收液颜色有明显褪色时，即可停止采样。如不褪色，采样时间选择 60min。

### (2) 无组织排放样品采集

①采样位置和采样点，②采样装置的连接，分别同本章三（一）硫氰酸汞分光光度法 4（2）①~②。

③样品采集：串联两支内装 10.0ml 甲基橙吸收液的多孔玻璃板吸收管，以 0.6L/min 的流

量采样。当甲基橙吸收液颜色明显减褪时，即可停止采样。如不褪色，采样时间选择 60min。

### (3) 样品的保存

采样后，将两管样品溶液全部转移到 100ml 容量瓶中，用水洗涤吸收管，合并转移到此容量瓶中，用水稀释至标线，混匀，待测定。该样品显色完成后溶液颜色稳定，常温下至少可保存 15d。

## 5. 步骤

### (1) 标准曲线的绘制

取七个 100ml 容量瓶，各加入 20.0ml 甲基橙吸收液，并按次序分别移入溴酸钾标准使用溶液 0.00、0.20、0.40、0.80、1.20、1.60、2.00ml（即相当于含氯量为 0、10、20、40、60、80、100 $\mu\text{g}$ ），用水稀释至刻度，混匀。放置 40min 后，用 1cm 比色皿，在波长 507nm 处，以水为参比，测定吸光度。以吸光度对氯含量（ $\mu\text{g}$ ）绘制校准曲线，并计算得到标准曲线的线性回归方程。

### (2) 样品测定

采样后转移到 100ml 容量瓶中的溶液，放置 40min 后，用 1cm 比色皿，在波长 507nm 处，以水为参比，测定吸光度。

## 6. 计算

测得样品吸光度后，在标准曲线上读取其对应的氯含量（ $\mu\text{g}$ ）；或根据回归直线方程计算求得氯含量（ $\mu\text{g}$ ）。

$$\text{氯}(\text{Cl}_2, \text{mg}/\text{m}^3) = \frac{W}{V_{\text{标}}}$$

式中， $W$ ——样品溶液中测得的氯含量， $\mu\text{g}$ ；

$V_{\text{标}}$ ——标准状态下干气的采样体积，L。

## 7. 说明

①温度低于 20 $^{\circ}\text{C}$  时，标准曲线绘制和样品测定都必须延长反应显色时间。或将反应后的吸收液置于 20~30 $^{\circ}\text{C}$  恒温水浴中 40min。

②在现场采样时，如氯气浓度较高，则操作人员应在上风向并戴好防毒口罩操作，严防氯气中毒。

③本方法适用于测定固定污染源有组织排放和无组织排放的氯气。

## 8. 精密度和准确度

五个实验室对浓度为 3.70 $\text{mg}/\text{m}^3$  的统一样品分别进行测定，其精密度数据见表 5-4-12。

表 5-4-12 精密度

统一样品浓度测定平均值( $\text{mg}/\text{m}^3$ )	3.68	再现性标准偏差( $\text{mg}/\text{m}^3$ )	0.19
重复性标准偏差( $\text{mg}/\text{m}^3$ )	0.064	再现性相对标准偏差(%)	5.3%
重复性相对标准偏差(%)	1.7%	再现性( $\text{mg}/\text{m}^3$ )	0.54
重复性( $\text{mg}/\text{m}^3$ )	0.18		

五个实验室同时对某企业的有组织排气和环境空气进行采样和分析的结果表明：有组织排气的采样分析结果相对标准偏差为 11%；环境空气采样分析结果相对标准偏差为 23%。

五个实验室对浓度为  $3.70\text{mg}/\text{m}^3$  的统一样品分别进行加标回收率测定，得到回收率区间为 98.8%~103.5%。

五个实验室同时对某企业的排气和环境空气进行采样测定实际样品的加标回收率，回收率分布于 91.0%~97.5% 之间。

## (二) 碘量法 (B)

### 1. 原理

氯被氢氧化钠溶液吸收，生成次氯酸钠，用盐酸酸化，释放出游离氯，反应式如下：



游离氯再氧化碘化钾生成碘，用硫代硫酸钠标准溶液滴定，计算出氯的量。



测定范围： $35\text{mg}/\text{m}^3$  以上。

### 2. 仪器

- ①多孔玻璃板吸收瓶：125ml。
- ②碘量瓶：250ml。
- ③棕色酸式滴定管：10 或 25ml。
- ④烟气采样器。

### 3. 试剂

- ①吸收液：称取 4.0g 氢氧化钠，溶解于水，稀释至 1000ml。
- ②~⑤同本章一、二氧化硫 (一) 碘量法，试剂③~⑤。
- ⑥硫代硫酸钠溶液  $C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0.01\text{mol/L}$ ：吸取 50.00ml 标定过的 0.1mol/L 硫代硫酸钠溶液，置于 500ml 容量瓶中，用新煮沸并已冷却的水稀释至标线，摇匀。
- ⑦ (2+1) 盐酸溶液。
- ⑧碘化钾。

### 4. 采样

见本篇第一章二、烟气采样方法 (二) 采样系统与装置，串联两个多孔玻璃板吸收瓶，瓶中各装 30~40ml 吸收液，以 0.5~1L/min 流量，采样 5~10min。

### 5. 步骤

①采样后，将第二个瓶的吸收液全部倒入第一个吸收瓶中，用吸收液洗涤第二个吸收瓶 1~2 次，将洗涤液并入第一个吸收瓶中，加吸收液至 100ml 标线，混匀。吸取 25.00ml

于碘量瓶中,加等体积水,加入 2.0g 碘化钾,待溶解后,加 (2+1) 盐酸溶液 5.0ml, 震荡、混匀,于暗处放置 5min。用 0.01mol/L 硫代硫酸钠标准溶液滴定至淡黄色,加入 0.2% 淀粉溶液 5ml,继续滴定至蓝色恰好消失为止,记录消耗量 ( $V$ )。

②另取 25ml 吸收液,加等体积水,同法进行空白滴定,记录消耗量 ( $V_0$ )。

### 6. 计算

$$\text{氯}(\text{Cl}_2, \text{mg/m}^3) = \frac{(V - V_0) \times C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \times 35.5}{V_{\text{nd}}} \times \frac{V_1}{V_2} \times 1000$$

式中:  $V$ 、 $V_0$ ——分别为滴定样品溶液、空白溶液所消耗硫代硫酸钠标准溶液的体积, ml;

$C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ ——硫代硫酸钠标准溶液浓度, mol/L;

35.5——相当于 1L 1mol/L 硫代硫酸钠标准溶液 ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) 的氯 ( $1/2\text{Cl}_2$ ) 的质量,

g;

$V_1$ ——样品溶液总体积, ml;

$V_2$ ——滴定时所取样品溶液体积, ml;

$V_{\text{nd}}$ ——标准状态下干气的采样体积, L。

### 7. 说明

①废气中含氯化氢时测定不受干扰,如含有氧化性及还原性气体有干扰。

②氯气在有水蒸气存在时,生成盐酸和次氯酸,具有很强的腐蚀性,因此采样管应采用玻璃或聚四氟乙烯塑料制作。

## 七、氟化氢

### 异烟酸-吡唑林酮分光光度法 (A)

#### 1. 原理

见第三篇第一章九、氟化氢异烟酸-吡唑林酮分光光度法。

在氟化氢无组织排放的空气样品分析中,当采样体积为 30L 时,方法的检出限为  $2 \times 10^{-3} \text{mg/m}^3$ ,定量测定的浓度范围为  $0.0050 \sim 0.17 \text{mg/m}^3$ 。在有组织排放样品分析中,当采样体积为 5L 时,方法的检出限为  $0.09 \text{mg/m}^3$ ,定量测定浓度范围为  $0.29 \sim 8.8 \text{mg/m}^3$ 。硫化氢和氧化剂 (如  $\text{Cl}_2$ ) 存在对测定有干扰。

#### 2. 仪器

①分光光度计:具 1cm 比色皿。

②具塞比色管: 25ml。

③棕色酸式滴定管: 25ml。

(A) 本方法与 HJ/T 28—1999 等效。

- ④多孔玻板吸收瓶：125ml。
- ⑤多孔玻板吸收管：10~25ml。
- ⑥采样管：材质为不锈钢、硬质玻璃或聚四氟乙烯，直径为6~8mm，并具有可加热至120℃以上的保温夹套。
- ⑦引气管：聚四氟乙烯软管或聚乙烯软管，头部装接一玻璃漏斗。
- ⑧连接管：硅橡胶管或内衬聚四氟乙烯薄膜的乳胶管。
- ⑨烟气采样器。

### 3. 试剂

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准的分析纯试剂。

- ①符合二级实验用水质量指标的纯水。
  - ②氢氧化钠。
  - ③冰乙酸。
  - ④氯化钠。
  - ⑤硝酸银。
  - ⑥氯化钾。
  - ⑦无水磷酸二氢钾。
  - ⑧无水磷酸氢二钠。
  - ⑨铬酸钾。
  - ⑩氯胺T。
  - ⑪试银灵（对二甲胺基亚苄基罗丹宁）。
  - ⑫异烟酸。
  - ⑬吡啶酮。
  - ⑭N, N'-二甲基甲酰胺。
  - ⑮2%氢氧化钠溶液：取2g氢氧化钠溶于少量水中，转移至100ml容量瓶中，用水稀释至标线。
  - ⑯0.1%氢氧化钠溶液：取0.1g氢氧化钠溶于少量水中，转移至100ml容量瓶中，用水稀释至标线。
  - ⑰氢氧化钠吸收液(A)  $C(\text{NaOH})=0.05\text{mol/L}$ ：取2g氢氧化钠溶于适量水中，转移至1000ml容量瓶中，用水稀释至标线。
  - ⑱氢氧化钠吸收液(B)  $C(\text{NaOH})=0.1\text{mol/L}$ ：取4g氢氧化钠溶于适量水中，转移至1000ml容量瓶中，用水稀释至标线。
  - ⑲0.6%乙酸溶液：移取冰乙酸3.0ml于500ml容量瓶中，用水稀释至标线。
  - ⑳氯化钠标准溶液  $C(\text{NaCl})=0.0200\text{mol/L}$ ：将氯化钠置于瓷坩埚内，经400~500℃灼烧至无爆裂声后，于干燥器内冷却。称取1.169g氯化钠于烧杯中，用水溶解，移入1000ml容量瓶中，并稀释至标线，混匀。
  - ㉑硝酸银标准溶液：称取3.4g硝酸银溶于水并稀释至1000ml，贮于棕色细口瓶中。
- 标定：吸收氯化钠标准溶液10.00ml，置于150ml锥形瓶中，加水50ml及4~5滴铬

酸钾指示剂,用硝酸银标准溶液滴定,直至溶液由黄色变成浅砖红色,记下读数(V)。平行测定所消耗硝酸银标准溶液体积之差应不大于0.04ml。

取水60ml,同法做空白滴定。按下式计算硝酸银标准溶液的浓度:

$$C(\text{AgNO}_3) = \frac{C(\text{NaCl}) \times 10.00}{V - V_0}$$

式中:  $C(\text{AgNO}_3)$  ——硝酸银标准溶液的浓度, mol/L;

$C(\text{NaCl})$  ——氯化钠标准溶液的浓度, mol/L;

$V, V_0$  ——分别为滴定氯化钠标准溶液、空白溶液时消耗硝酸银标准溶液体积, ml。

② 氰化钾标准贮备液: 称取 0.25g 氰化钾(注意: 剧毒), 溶解于 0.1% 氢氧化钠溶液中, 并用 0.1% 氢氧化钠溶液稀释至 100ml, 混匀后避光贮存于棕色细口瓶中。该溶液每毫升约相当于 1.0mg 氰化氢。

标定方法, 吸取 10.00ml 氰化钾贮备液, 置于 150ml 锥形瓶中, 加 50ml 水和 2% 氢氧化钠溶液 1.0ml, 加 2~3 滴试银灵指示剂, 用硝酸银标准溶液滴定至溶液由淡黄色变为橙红色, 记录消耗硝酸银标准溶液体积(V)。平行测定所消耗硝酸银标准溶液体积之差应不超过 0.04ml。

另取水 60ml, 同法做空白滴定, 记录消耗硝酸银标准溶液体积( $V_0$ )。

$$C = \frac{C(\text{AgNO}_3) \times (V - V_0) \times 54.04}{10.00}$$

式中:  $C$  ——氰化钾贮备液中相当于氰化氢的浓度, mg/ml;

$C(\text{AgNO}_3)$  ——硝酸银标准溶液的浓度, mol/L;

$V, V_0$  ——分别为滴定氰化钾贮备液、空白溶液所消耗硝酸银标准溶液体积, ml;

10.00 ——氰化钾贮备液的体积, ml;

54.04 ——相当于 1L 1mol/L 硝酸银标准溶液的氰化氢(HCN)质量, g。

③ 氰化钾标准溶液  $C(\text{HCN}) = 10.0\mu\text{g/ml}$ : 准确吸取一定体积氰化钾标准贮备液于 100ml 容量瓶中, 用 0.1mol/L 氢氧化钠溶液稀释到标线, 贮于冰箱(2~5℃)保存可稳定 5d。

④ 氰化钾标准使用液  $C(\text{HCN}) = 1.00\mu\text{g/ml}$ : 临用前吸取 10.0 $\mu\text{g/ml}$  氰化钾标准溶液 10.0ml 于 100ml 容量瓶中, 用 0.1mol/L 氢氧化钠溶液稀释至标线。

⑤ 磷酸盐缓冲溶液 pH=7.00: 称取 34.0g 无水磷酸二氢钾和 35.5g 无水磷酸氢二钠溶解于水, 移入 1000ml 容量瓶中, 用水稀释至标线。

⑥ 铬酸钾指示剂: 称取 10.0g 铬酸钾溶解于少量水, 滴加硝酸银标准溶液至产生少量浅砖红色沉淀为止。放置过夜, 过滤, 滤液用水稀释至 100ml, 待用。

⑦ 0.1% 酚酞指示剂: 称取 0.1g 酚酞, 溶于 95% 乙醇中, 稀释至 100ml。若混浊应过滤。

⑧ 氯胺 T 溶液: 称取 0.50g 氯胺 T ( $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NClNa} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , Chloramine-T) 溶解于水, 稀释至 50ml, 贮存于棕色细口瓶中, 贮于冰箱可使用 3d。

⑨ 试银灵指示剂: 称取 0.02g 试银灵(对二甲氨基亚苄基罗丹宁, Paradimethylaminobenzalrhodanine) 溶于 100ml 丙酮中, 贮存于棕色细口瓶, 于暗处可稳定 1 个月。

⑩ 异烟酸溶液: 称取 3.0g 异烟酸( $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ , Iso-Nicotinic acid) 溶解于 2% 氢氧化钠溶液中, 溶解后, 加水稀释至 200ml。

⑪ 吡唑啉酮溶液: 称取 0.50g 吡唑啉酮(3-甲基-1-苯基-5-吡唑啉酮,  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{ON}_2$ ,

3-methyl-1-phenyl-5-pyrazolone) 溶解于 40.0ml N, N'-二甲基甲酰胺[HCON(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, N, N'-dimethylformamide]中。

② 异烟酸-吡唑啉酮溶液：临用前，将异烟酸溶液和吡唑啉酮溶液按 5:1 体积混合，贮于棕色试剂瓶中。

#### 4. 采样

##### (1) 有组织排放样品采集

①、②同本章六(一)甲基橙分光光度法 4. 采样(1) ①~②。

③ 样品采集：串联两支内装有 20ml 0.1mol/L 氢氧化钠吸收液(B) 的 125ml 多孔玻板吸收瓶，并将它接入采样系统中。将采样管头部塞适量无碱玻璃棉，伸入排气筒采样点，以 0.5L/min 流量采样 10~30min，记录采样流量、时间、温度、气压等，密封吸收瓶进出口，避光运回实验室。

##### (2) 无组织排放样品采集

①、②同本章六(一)甲基橙分光光度法 4. 采样(2) ①~②。

③ 样品采集：用装有氢氧化钠吸收液(A) 5ml 的多孔玻板吸收管，以 0.5L/min 流量，采样 30~60min，记录采样流量、时间、温度、气压等，密封吸收管进、出口，避光运回实验室。

##### (3) 样品保存

如果样品采集后不能当天测定，应将试样密封后置于 2~5℃ 下保存，保存期不超过 48h。在采样、运输和贮存过程中应避免日光照射。

#### 5. 步骤

##### (1) 标准曲线的绘制

取八支 25ml 具塞比色管，按表 5-4-13 配制标准系列。

表 5-4-13 氰化钾标准系列

管号	0	1	2	3	4	5	6	7
氰化钾标准使用液(ml)	0.00	0.20	0.50	1.00	2.00	3.00	4.00	5.00
0.1mol/L 氢氧化钠吸收液(ml)	5.00	4.80	4.50	4.00	3.00	2.00	1.00	0.00
氰化钾含量(μg)	0.00	0.20	0.50	1.00	2.00	3.00	4.00	5.00

向每管各加 1 滴 0.1% 酚酞指示剂，边摇动边逐滴加入 0.6% 乙酸溶液至刚好褪色为止，加磷酸盐缓冲液 5.00ml，摇匀，再加氰胺 T 溶液 0.2ml，立即盖好瓶塞，轻轻摇动，放置 5min，加异烟酸-吡唑啉酮溶液 5.00ml，立即盖好瓶塞，摇匀，用水稀释至标线，摇匀，在 25~35℃ 放置 40min，于波长 638nm 处，用 1cm 比色皿，以水为参比，测定吸光度，以吸光度对氰化钾含量(μg) 绘制标准曲线，并计算其线性回归方程。

##### (2) 样品测定

① 无组织排放样品测定：采样后，将样品移入 25ml 具塞比色管中，用少量水洗涤吸收管两次，洗涤液合并于具塞比色管中，使总体积不超过 10ml，然后加 0.1% 酚酞指示剂 1 滴，以下操作同标准曲线的绘制。



②有组织排放样品测定：采样后，将第一和第二吸收瓶中的吸收液转入 50ml 容量瓶中，用少量水分别洗涤第一和第二吸收瓶，洗涤液并入 50ml 容量瓶中，最后用水稀释至标线，摇匀。吸取 5.00ml 样品溶液于 25ml 具塞比色管中，以下步骤同标准曲线的绘制。

### 8. 计算

$$\text{氰化氢(HCN, mg/m}^3\text{)} = \frac{W}{V_{\text{标}}} \times \frac{V_1}{V_2}$$

式中：W——测定时所取样品溶液中氰化氢含量， $\mu\text{g}$ ；

$V_1$ ——样品溶液总体积，ml；

$V_2$ ——测定时所取样品溶液体积，ml；

$V_{\text{标}}$ ——标准状态下气体的采样体积，L。

注：对无组织排放样品， $V_1=V_2$ ， $V_{\text{标}}$ 为标准状态下采样体积(L)。

### 7. 说明

①氰化氢是易挥发的有毒物质，在操作过程中，除了加试剂时，比色管盖应盖严。

②绘制标准曲线和样品测定时的温度之差应不超过 3℃。

③如能获得硝酸银基准试剂，可用直接法配制硝酸银标准溶液，免去标定步骤。

④为降低试剂空白值，实验中以选用无色的 N, N'-二甲基甲酰胺为宜。

⑤含氰化钾的废液应加三价铁盐或漂白粉处理后排放。

⑥氧化剂（如  $\text{Cl}_2$ ）和硫化氢存在对测定有干扰，按 9. 检验试样中氧化剂和硫化氢及消除干扰的方法检查试样并消除干扰。

⑦采集有组织排放的人员必须两人以上，并戴好防毒面具才能进入现场采样。

### 8. 精密度和准确度

五个实验室测定 HCN 浓度为  $0.37\text{mg/m}^3$  的统一样品，测定的重复性标准偏差为  $0.01\text{mg/m}^3$ ；重复性相对标准偏差为 3.1%；重复性为  $0.030\text{mg/m}^3$ 。测定的再现性标准偏差为  $0.016\text{mg/m}^3$ ；再现性相对标准偏差为 4.1%；再现性为  $0.040\text{mg/m}^3$ 。

五个实验室测定实际样品的相对标准偏差于 0.81%~11%之间。

五个实验室分别测定浓度为  $0.37\text{mg/m}^3$  的统一样品，测定总均值的相对误差为 2.9%；各实验室测定均值的相对误差于  $\pm 5.4\%$  之间。

五个实验室测定统一样品的加标回收率于 93.2%~103%之间；测定实际样品的加标回收率于 90.1%~102%之间。

### 9. 检验试样中氧化剂和硫化物及消除干扰的方法

①检验试样中是否存在氧化剂（如有效氯），可取 1 滴试样滴在淀粉-碘化钾试纸上，若变蓝说明氧化剂存在。若有显著量的氧化剂存在，氰化氢的测定不能进行。若氧化剂存在量小，可向样品溶液中加入一定量的亚硫酸钠溶液消除其干扰。具体做法是：量取两份相同体积的同一样品，向其中一份样品中投入淀粉-碘化钾试纸 1~3 片，加硫酸酸化，用亚硫酸钠溶液滴定至淀粉-碘化钾试纸由蓝色变至无色为止，记录用量。另一份样品，不加

试纸和硫酸，仅加上述同量的亚硫酸钠溶液，并将此溶液进行钡化氢测定。

②检验试样中是否存在硫化物，可取1滴试样滴在乙酸铅试纸上，若变黑，说明有硫化物存在。若试样中含有少量硫化物，可用预蒸馏的方法予以去除，蒸馏前加入2ml 0.02mol/L 硝酸银溶液。

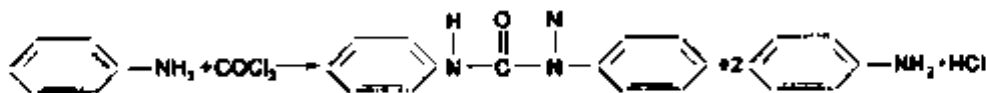
## 八、光气

当排放筒光气浓度达每立方米几十克甚至几百克的情况下，采用碘量法测定；经净化处理后的废气在50mg/m<sup>3</sup>时，可采用紫外分光光度法。后者也适用于车间或环境空气中光气的测定。

### (一) 苯胺紫外分光光度法(A)

#### 1. 原理

含光气(COCl<sub>2</sub>)的气体流经装有硫代硫酸钠和无水碳酸钠的双联玻璃球，以除去氯、二氧化氯、氯等干扰气，而后被苯胺溶液吸收，生成1,3-二苯基脲，用溶剂在酸性条件下萃取，在波长257nm处测定吸光度，其值与光气含量成正比。反应式如下：



在无组织排放样品分析中，当采样体积为60L时，光气的检出限为0.02mg/m<sup>3</sup>，定量测定的浓度范围为0.06~1.0mg/m<sup>3</sup>。

在有组织排放样品分析中，当采样体积为15L时，光气的检出限为0.4mg/m<sup>3</sup>，定量测定的浓度范围为1.2~20mg/m<sup>3</sup>。

在本方法规定的条件下，氯气浓度大于1600mg/m<sup>3</sup>时对光气测定有干扰。

#### 2. 仪器

①紫外分光光度计：具1cm石英比色皿。

②多孔玻璃板吸收瓶：125ml。

③多孔玻璃板吸收管：10ml。

④具塞比色管：25ml。

⑤双联玻璃球管（见前图5-4-2）。

⑥采样管：用适当尺寸的硬质玻璃或氟树脂材质的管料，并具有可加热型（20℃以上）的保温夹套。

⑦引气管：聚氯乙稀或聚四氟乙稀软管，头部接装一玻璃漏斗。

⑧连接管：聚四氟乙稀软管或硅橡胶管。

(A) 本方法与HJ/T 31--1999等效。

⑨ 无碱玻璃棉或脱脂棉。

⑩ 烟气采样器。

### 3. 试剂

除非另有说明，分析中均使用符合国家标准的分析纯试剂和去离子水。

① 硫酸： $\rho=1.84\text{g/ml}$ 。

② 甲醇。

③ 硫代硫酸钠。

④ 无水碳酸钠。

⑤ 苯胺：常压蒸馏，收集 183~184℃ 的馏分。

⑥ 正己烷：在 1000ml 分液漏斗中，按正己烷与浓硫酸 50+3 (V/V) 的比例，将浓硫酸缓慢加入试剂中，上塞，倒置分液漏斗，用力振荡数分钟（注意经常放气），静置分层后弃去浓硫酸，再重复上述步骤，直至弃去的浓硫酸为浅色止。酸洗结束后再用去离子水水洗，步骤同上，直至弃去的去离子水 pH 为 7 左右，然后进行蒸馏，收集 68~69℃ 的馏分。

⑦ 二氯甲烷：以同⑥的步骤进行酸洗和水洗，然后进行常压蒸馏，收集 39~40℃ 的馏分。

⑧ 异戊醇：常压蒸馏，收集 129~130℃ 的馏分。

⑨ 混合萃取剂：取正己烷、二氯甲烷、异戊醇，按 1+1+0.2 (V/V/V) 比例混合配制。

⑩ 硫酸溶液 (1+1)：用量筒量取 250ml 浓硫酸，缓慢地倒入（边搅拌）250ml 水中。

⑪ 吸收液：称取新蒸馏的苯胺 0.25g，溶解于 1000ml 水中，此溶液置于冰箱中可保存一个月。

⑫ 1, 3-二苯基脲标准贮备液，相当于 100.0 $\mu\text{g}$  (光气) /ml：称取 127.5mg 1, 3-二苯基脲，溶于甲醇，移入 500ml 容量瓶，用甲醇稀释至刻度。

⑬ 1, 3-二苯基脲标准使用液，相当于 1.00 $\mu\text{g}$  (光气) /ml：临用时，吸取标准贮备液 1.00ml，于 100ml 容量瓶中，用吸收液稀释至刻度。

### 4. 采样

(1) 有组织排放样品采集

①、② 同本章六 (一) 甲基橙分光光度法 4. 采样 (1) ①~②。

③ 样品采集：串联两支内装 50ml 吸收液的多孔玻板吸收瓶，以 0.3~0.5L/min 的流量采气 3~5L。

(2) 无组织排放样品采集

①、② 同本章六 (一) 甲基橙分光光度法 4. 采样 (2) ①~②。

③ 样品采集：串联两支多孔玻板吸收管，内各装 10ml 吸收液，以 0.5~1.0L/min 的流量采气 30~60L。

(3) 样品保存

无组织排放和有组织排放样品，均应于 3~5℃ 冷藏，并于 12h 内测定完毕。

### 5. 步骤

(1) 标准曲线的绘制

①标准系列的配制：按表 5-4-14 在 25ml 具塞比色管中制备标准系列。

表 5-4-14 标准系列

管号	0	1	2	3	4	5	6
标准溶液(ml)	0	0.20	0.50	1.00	2.00	5.00	10.0
吸收液(ml)	10.0	9.80	9.50	9.00	8.00	5.00	0.00
相当光气含量(μg)	0	0.20	0.50	1.00	2.00	5.00	10.0

②萃取和测定：以上各管分别加入 (1+1) 硫酸溶液 1.00ml，混匀后加入混合萃取剂 10.0ml，振摇 1.5min，静置分层后将上层有机相澄清液移入 1cm 石英比色皿中，在波长 257nm 处，以混合萃取剂为参比，测定吸光度。以扣除空白值后的吸光度对光气含量 (μg) 绘制标准曲线，并计算标准曲线的线性回归方程。

#### (2) 样品测定

①无组织排放样品测定：采样后分别将两个 U 型多孔玻板吸收管中的溶液移入 25ml 具塞比色管中，用少量吸收液洗涤吸收管，洗涤液并入比色管中，定容至 25.0ml，分取 10.0ml 样品溶液进行测定，以下步骤同标准曲线绘制。

②有组织排放样品测定：采样后第二级吸收瓶中吸收液倒入第一级吸收瓶中，用吸收液洗涤第二级吸收瓶，洗涤液并入第一级吸收瓶中，定容至 125ml，摇匀，分取一定量样品（视浓度高低而定）测定，以下步骤同标准曲线绘制。

#### 6. 计算

测得样品吸光度后，在标准曲线上读取对应的光气含量 (μg)；或根据回归直线方程计算得出光气含量 (μg)。

$$\text{光气}(\text{COCl}_2, \text{mg}/\text{m}^3) = \frac{W}{V_{\text{nd}}} \times \frac{V_1}{V_2}$$

式中：W——测定时所取样品溶液中光气含量，μg；

$V_1$ ——样品溶液总体积，ml；

$V_2$ ——分析时所分取的样品溶液体积，ml；

$V_{\text{nd}}$ ——标准状态下干气的采样体积，L。

注：对无组织排放样品， $V_{\text{nd}}$  为标准状态下采样体积 (L)。

#### 7. 说明

①在现场采样时，如排气管道处于正压且浓度较高时，应于采样孔装防喷阀门，操作人员应在上风向并佩戴防毒口罩操作，严防光气中毒。

②当氯气浓度大于 1600mg/m<sup>3</sup> 时，对光气测定产生正干扰，为消除干扰，应于吸收管（瓶）前装一双联玻璃球管，两球内分别加入 10g 硫代硫酸钠和 5g 无水碳酸钠，玻璃球管两端分别用无碱玻璃棉塞住，中间用无碱玻璃棉隔开。

③分析步骤中萃取时，为使有机相与水相分离更完全，可在振摇后将上层有机相移入 10ml 离心管中，以 2000r/min 离心分离 2min 后取上清液比色。

### 8. 精密度和准确度

五个实验室分别测定浓度为 4.00mg/L 的统一样品, 测定的重复性标准偏差为 0.096mg/L; 重复性相对标准偏差为 2.4%; 重复性为 0.27mg/L。再现性标准偏差为 0.11mg/L; 再现性相对标准偏差为 2.8%; 再现性为 0.31mg/L。

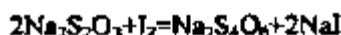
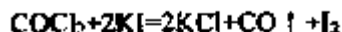
五个实验室分别测定浓度为 4.00mg/L 的统一样品, 各实验室测定均值的相对误差于 0.5%~2.2%之间; 平均相对误差为 1.5%。

五个实验室分别对若干个无组织排放样品于实验室进行加标回收率测定, 加标回收率分布于 94.0%~104%之间; 有组织排放样品的加标回收率分布于 100%~102%之间。

## (二) 碘量法 (B)

### 1. 原理

光气被吸收在碘化钾-丙酮溶液中, 与碘化钾反应生成氯化钾、一氧化碳和碘 ( $I_2$ )。用硫代硫酸钠标准溶液滴定碘含量, 计算光气浓度。反应式如下:



废气中如有氯气存在会影响测定, 可在吸收瓶前串联一个装有数十克干燥的硫代硫酸钠的 U 形吸湿管, 把氯气还原为氯离子, 可排除干扰。

采用 0.02mol/L 硫代硫酸钠标准溶液滴定样品溶液, 当采样体积为 20L 时, 测定范围为 50~2500mg/m<sup>3</sup>。

### 2. 仪器

- ①多孔玻板吸收瓶: 125ml。
- ②棕色酸式滴定管: 25ml。
- ③碘量瓶: 250ml。
- ④100ml 甘油注射器或 100ml 注射器 (最好带活瓣或单向阀门)。
- ⑤采样管 (引气管): 不锈钢管  $\phi 6 \sim 8$ mm 或聚四氟乙烯管  $\phi 4 \sim 6$ mm。
- ⑥U 形吸湿管: 内装 20g 固体硫代硫酸钠 (干燥)。
- ⑦烟气采样器。

### 3. 试剂

除非另有说明, 分析中均使用符合国家标准的分析纯试剂和去离子水。

①吸收液: 称取 10g 碘化钾于坩埚中, 文火灼热去水后, 放入 500ml 无水丙酮 (C.P.) 中, 避光密封过夜即可使用。如有未溶解的碘化钾, 可取上清液使用。

②碘酸钾标准溶液 C ( $1/6 KIO_3$ ) = 0.1000 mol/L: 称取 3.567g 碘酸钾 ( $KIO_3$ , 110℃烘干 2h), 溶解于水, 移入 1000ml 容量瓶中, 用水稀释至标线, 摇匀。

③硫代硫酸钠贮备溶液 C ( $Na_2S_2O_3$ ) = 0.10mol/L: 称取 25.0g 硫代硫酸钠 ( $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ ), 溶解于新煮沸并已冷却的 1000ml 水中, 并加入 0.20g 无水碳酸钠

( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )，贮于棕色瓶中。用后标定其浓度，如有混浊应过滤。

标定方法：吸取 0.1000mol/L 碘酸钾溶液 20.00ml，置于 250ml 碘量瓶中，加 50ml 新煮沸并已冷却的水，加 1.0g 碘化钾，振荡至完全溶解后，加 1.2mol/L 盐酸 10ml，立刻盖好，摇匀。在暗处放置 5min 后，用 0.10mol/L 硫代硫酸钠贮备溶液滴定至淡黄色，再加 2ml 新配制的 0.2% 淀粉溶液，继续滴定至蓝色刚好消失，记录所用硫代硫酸钠贮备溶液的体积 ( $V$ )。

$$C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = \frac{0.1000 \times 20.00}{V}$$

式中： $C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ ——硫代硫酸钠贮备溶液浓度，mol/L；

$V$ ——滴定消耗硫代硫酸钠贮备溶液的体积，ml。

④硫代硫酸钠标准溶液  $C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0.0200\text{mol/L}$ ：取经准确标定的上述硫代硫酸钠贮备溶液 100.0ml，置于 500ml 容量瓶中，用新煮沸并已冷却的水稀释至标线，贮于棕色瓶内，保存于暗处。

#### 4. 采样

依照本篇第一章一、采样位置与采样点的布设原则，最好在管道负压段设采样孔，如必须在正压管段开孔，孔口应焊接防喷装置，避免取样时光气喷出中毒。

①用 100ml 甘油注射器或 100ml 注射器取样，适用于光气浓度在  $10000\text{mg/m}^3$  以上的排气管道。采样时，将自采样孔中伸入至管道中心附近的不锈钢管或聚四氟乙烯管与装有 20g 硫代硫酸钠的吸湿管连接，再与甘油注射器或 100ml 注射器连接，抽气三次洗涤注射器和采样管后抽气样 100ml 以上。取下注射器使筒内压力与大气压平衡后定容至 100ml (排出多余气体)，在 10~15s 内将气样注入装有 50~100ml 吸收液的多孔玻板吸收瓶中，再抽取清洁空气洗涤注射器 2~3 次，洗涤气也注入吸收液中。如光气浓度较低时，可多取 1~2 支注射器气样，重复以上步骤，使吸收液呈棕黄色即可。

②用烟气采样器取样，适用于光气浓度不高的排气管道，串联两支各装有 50ml 吸收液的吸收瓶，按本篇第一章二、烟气采样方法 (二) 采样系统与装置中图 5-1-10 连接，吸收瓶前端应连接吸湿管，以  $0.5\text{L/min}$  流量采样。烟气或气温高时，吸收瓶应放入冷水浴中，以防止碘 ( $\text{I}_2$ ) 及丙酮挥发，记录采样时间、流量及流量计前的温度和压力，至吸收液呈黄色或棕色时停止采样。

#### 5. 步骤

①用注射器采样后注入吸收瓶时，将样品溶液移入碘量瓶，用吸收液冲洗多孔玻板吸收瓶，洗涤液与样品溶液合并混匀，避光待测。

②用烟气采样器采样时，采样后将第一级吸收瓶的吸收液转入碘量瓶中，再用第二级吸收瓶中的吸收液洗涤第一瓶后转入碘量瓶，再用少量吸收液洗涤两个吸收瓶，洗涤液也一并转入碘量瓶中摇匀，避光待测。

③当光气浓度特别高时，可将样品溶液定容后，吸取适量溶液滴定。

④避开直射光以  $0.0200\text{mol/L}$  硫代硫酸钠标准溶液滴定至黄色刚刚褪去即为终点。开始滴定时，不必过分用力摇，以防止碘 ( $\text{I}_2$ ) 的挥发及充氧使碘离子氧化。室温高于  $30^\circ\text{C}$  时，可将碘量瓶放入冷水浴中降温，以防止滴定过程中碘 ( $\text{I}_2$ ) 的挥发。

⑤另取与样品溶液同体积的吸收液，同法作空白滴定。

### 6. 计算

$$\text{光气}(\text{COCl}_2, \text{mg/m}^3) = \frac{(V - V_0) \cdot C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \times 49.5 \times 1000}{V_{\text{标}}}$$

式中：V、V<sub>0</sub>——分别为滴定样品溶液、空白溶液所消耗硫代硫酸钠标准溶液的体积，ml；

C(Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)——硫代硫酸钠标准溶液浓度，mol/L；

49.5——相当于 1L 1mol/L 硫代硫酸钠标准溶液 (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 的光气 (1/2COCl<sub>2</sub>) 的质量，g；

V<sub>标</sub>——标准状态下干气的采样体积，L。

### 7. 说明

①在现场监测中如遇在正压管段取样且浓度较高时，操作人员应在上风向并佩戴防毒口罩，防止光气中毒。

②采样后样品应避光并尽快测定，以防止碘 (I<sub>2</sub>) 的挥发、碘化钾的氧化。

③U 型吸湿管中装约 20g 硫代硫酸钠 (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 5H<sub>2</sub>O)，若表面有湿存水，可通入干燥、清洁空气使其干燥。

④光气浓度不太高时，采样流量不要超过 1L/min，并且不要超过 30min，避免碘挥发损失造成结果偏低。

⑤配制好的碘化钾-丙酮吸收液应密封贮于棕色瓶中避光保存，防止吸收空气中水分，水能分解光气，光照能促使碘离子氧化成碘 (I<sub>2</sub>)，使吸收液变黄，降低测定的准确度。

## 九、沥青烟

### 重量法 (A)

#### 1. 原理

沥青烟是指沥青及沥青制品生产和加工过程中形成的液态烃类颗粒物质和少量气态烃类物质的混合烟雾。在本方法中指用重量为 1.1±0.1g 的 3<sup>#</sup>玻璃纤维滤筒所能捕集到的颗粒状液态烃类物质。

方法原理为将排气筒中的沥青烟收集于已恒重的玻璃纤维滤筒中，除去水分后，由采样前后玻璃纤维滤筒的增量计算沥青烟的浓度。若沥青烟气中含有显著的固体颗粒物，则将采样后的玻璃纤维滤筒用环己烷提取。

沥青烟的检出限为 5.1mg，定量测定范围为 17.0~2000mg。

(A) 本方法与 HJ/T 45—1999 等效。





③启动滤筒保温系统：将滤筒夹加热捕虫接通 220V 电源，打开温控开关，使滤筒夹升温至  $42^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$ ，指示灯闪亮。

④检查：检查采样系统所有仪器的连接和功能是否正常，并按本篇第一章三、颗粒物采样方法（三）采样步骤中有关规定，对采样系统进行检测。

### （3）采样

①将采样管的采样嘴、前弯管部分伸入烟道开孔，滤筒夹和冷却夹套应处于烟道开孔之外，维持滤筒夹保温系统的温度为  $42^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$  进行采样。

②当沥青烟气温度大于或等于  $150^{\circ}\text{C}$  时，应启用冷却装置，当沥青烟气温度低于  $150^{\circ}\text{C}$  时不用冷却装置。调节冷却水流速度使沥青烟气进入滤筒夹时不低于  $40^{\circ}\text{C}$ 。

③采样步骤按本篇第一章三、颗粒物采样方法（三）采样步骤进行操作。

④采样完毕后，取出采样嘴和前弯管，将其外部所沾烟垢擦净，把 3<sup>#</sup>玻璃纤维滤筒收入带编号的样品盒中，将采样嘴、前弯管和采样管一并带回实验室分析。

## 6. 步骤

### （1）滤筒的称重

将采样后的滤筒放入干燥器内平衡 24h 后，用天平称至恒重。称重要求同 5. 采样（2）

①。记录滤筒的增重为  $\Delta W_1$ 。

### （2）采样管的洗涤

当沥青烟浓度较高时，采样管会被残留少量沥青烟，用环己烷洗涤包括采样嘴、前弯管和采样管各部分，将洗涤液合并置于已称重的烧杯中，盖上海纸，使其在室温常压下自然蒸发。待环己烷蒸发完后，将烧杯移至干燥器中 24h，至恒重，记下烧杯的增重  $\Delta W_2$ 。

## 7. 计算

$$\text{沥青烟}(\text{mg}/\text{m}^3) = \frac{\Delta W_1 + \Delta W_2}{V_{\text{标}}} \times 1000$$

式中： $\Delta W_1$ 、 $\Delta W_2$ ——分别为滤筒、采样管洗涤液中沥青烟重量，mg；

$V_{\text{标}}$ ——标准状态下干气的采样体积，L。

## 8. 说明

①沥青烟含多种有毒物质，故采样和分析人员要注意自身防护的操作安全。样品的收集和处理要有专用工具和器皿；测试完毕后的样品要专门收集，予以销毁。衣服用品要彻底清洗，以防二次污染。

②沥青烟样品具有一定的挥发性，样品应及时处理和分析。样品保存要有专用干燥器，采有样品的和未经使用的滤筒、烧杯等要分开放置在不同的干燥器中，以防相互沾污。

③采样管采集浓度高的沥青烟样品后，应用环己烷或其它溶剂彻底清洗后，方可重复使用。

④若沥青烟气中夹带的尘粒较多，应将采样后的滤筒经环己烷提取后，进行沥青烟含量测定，测定步骤见下述 10。

⑤由于市售 3<sup>#</sup>玻璃纤维滤筒质量参差不齐，应注意选用重量为  $1.1 \pm 0.1\text{g}$ ，口径为

25mm, 长度 70mm, 质地紧密、均匀的产品。

### 9. 精密度

五个实验室分别测定沥青烟含量为 98.4mg 的统一样品, 测定的重复性标准偏差为 1.2mg, 重复性相对标准偏差为 1.2%, 重复性为 3.5mg; 测定的再现性标准偏差为 1.5mg, 再现性相对标准偏差为 1.5%, 再现性为 4.2mg。

五个实验室同时采集和测定沥青烟浓度为 137~232mg/m<sup>3</sup> 的 10 个沥青烟实际样品, 相对标准偏差于 13.2%~15.8% 之间。

### 10. 环己烷提取后测定沥青烟的操作步骤

将采样并恒重后的滤筒用 100~120 目尼龙筛布包裹 (注意: 滤筒不要剪碎), 放入索氏提取器提取管中, 高度要低于提取器虹吸部位。倒入适量环己烷使没过提取器虹吸管, 产生虹吸后再加入 40ml 左右, 接妥冷凝装置, 开启电热锅加热, 使提取器中环己烷液滴冷却速度为 0.5~1 滴/s。待虹吸回流 8~10 次后, 接收瓶中沥青烟-环己烷溶液在 40ml 左右, 停止加热, 冷却接收瓶, 将接收瓶提取液移至已恒重的 100ml 烧杯中 (将提取管中环己烷虹吸至回收瓶中, 滤筒弃去), 并用环己烷洗涤接收瓶三次, 每次 5ml, 洗涤液与烧杯中提取液合并, 总体积为 60ml 左右, 将烧杯用滤纸盖好, 在室温常压下自然蒸发, 环己烷蒸发完后, 把烧杯置于干燥器中 24h, 称至恒重。记录烧杯的增重  $\Delta W_{\Delta}$  (应有  $\Delta W_{\Delta} \approx \Delta W_1$ ), 准确至 0.1mg。同时取同批滤筒进行空白试验, 空白试验值  $< \pm 1\text{mg}$  时, 校正值可以忽略不计。

## 十、硫化氢

排放废气中仅含有硫化氢时, 常用碘量法测定其浓度。若废气中除含有硫化氢外, 还有二氧化硫或其他还原性物质存在时, 宜用甲基蓝分光光度法测定, 该法具有灵敏度高、选择性好的优点。气相色谱法灵敏度、选择性好、干扰物质少。

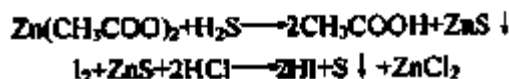
### (一) 气相色谱法 (A)

见第六篇第五章七、有机硫化物。

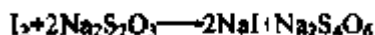
### (二) 碘量法 (B)

#### 1. 原理

用乙酸锌溶液采集硫化氢, 生成硫化锌沉淀, 在酸性溶液中, 加过量碘溶液氧化硫化锌, 剩余的碘用硫代硫酸钠标准溶液滴定。反应式如下:



(A) 本方法与 GB/T 14678-93 等效。



本方法易受其它氧化、还原性气体的干扰。

测定范围： $3mg/m^3$  以上。

## 2. 仪器

- ①大型气泡吸收管：10ml。
- ②棕色酸式滴定管：25ml。
- ③无分度吸管：25ml。
- ④碘量瓶：150ml。
- ⑤烟气采样器。

## 3. 试剂

除非另有说明，分析中均使用符合国家标准的分析纯试剂和去离子水。

- ①盐酸溶液：1+1。
- ②吸收液：称取 10.0g 硫酸锌 ( $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ )，溶解于水，加冰乙酸 5.0ml，加水稀释至 500ml。
- ③碘贮备液  $C(I_2) = 0.10mol/L$ ：见本章一（一）碘量法试剂⑦。
- ④碘溶液  $C(I_2) = 0.0050mol/L$ ：吸取 0.10mol/L 碘贮备液 10.00ml 于 200ml 容量瓶中，用水稀释至标线，混匀。
- ⑤硫代硫酸钠溶液  $C(Na_2S_2O_3) = 0.10mol/L$ ：见本章一（一）碘量法试剂⑥。
- ⑥硫代硫酸钠标准溶液  $C(Na_2S_2O_3) = 0.005mol/L$ ：吸取标定好的 0.10mol/L 硫代硫酸钠溶液 25.00ml 于 500ml 容量瓶中，用新煮沸并已冷却的水稀释到标线，混匀。
- ⑦0.5%淀粉溶液：称取 0.5g 可溶性淀粉于小烧杯，用少量水调成糊状，倒入 100ml 沸水中，继续煮沸至溶液澄清。

## 4. 采样

见本章第一章二、烟气采样方法（二）采样系统与装置，按图 5-1-10 串联一支内装 10ml 吸收液的大型气泡吸收管，以 0.5L/min 流量，采样 30~60min。气样温度高时，将吸收管置于冷水浴中。

## 5. 步骤

①采样后，将吸收液移入 150ml 碘量瓶中，用少量吸收液洗涤吸收管后并入碘量瓶。加等体积的水、0.0050mol/L 碘溶液 25.00ml 和 (1+1) 盐酸溶液 4.0ml；盖塞，摇匀，置暗处 5min。用 0.005mol/L 硫代硫酸钠标准溶液滴定至淡黄色，加 0.5%淀粉溶液 2ml，继续滴定至蓝色恰好消失，记录消耗量 ( $V$ )。

②另取吸收液 10ml，加等体积的水，同法做空白滴定，记录消耗量 ( $V_0$ )。

## 6. 计算

$$\text{硫化氢}(\text{H}_2\text{S}, \text{mg}/\text{m}^3) = \frac{(V_0 - V) \cdot C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \times 17.0}{V_{\text{ad}}} \times 1000$$

式中:  $V$ 、 $V_0$ ——分别为滴定样品溶液、空白溶液消耗硫代硫酸钠标准溶液的体积, ml;

$C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ ——硫代硫酸钠标准溶液的浓度, mol/L;

$V_{\text{ad}}$ ——标准状态下干气的采样体积, L;

17.0——相当于 1L 1mol/L 硫代硫酸钠标准溶液 ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) 的硫化氢 ( $1/2 \text{H}_2\text{S}$ ) 的质量, g。

## 7. 说明

①碘量法只适用于无其他氧化、还原性物质共存时硫化氢的测定, 当有其他氧化、还原性物质如二氧化硫共存时, 宜采用亚甲基蓝分光光度法测定。

②废气中硫化氢浓度很高时, 宜以 0.2~0.3L/min 流量采样。

## (三) 亚甲基蓝分光光度法 (B)

## 1. 原理

见第三篇第一章十一、硫化氢 (二) 亚甲基蓝分光光度法。

10 倍于硫化氢浓度的二氧化硫共存时不干扰硫化氢的测定。

测定范围:  $0.01 \sim 10 \text{mg}/\text{m}^3$ 。

## 2. 仪器

①~②、④同第三篇第一章十一、硫化氢 (二) 亚甲基蓝分光光度法仪器①~②、④。

③烟气采样器。

## 3. 试剂

同第三篇第一章十一、硫化氢 (二) 亚甲基蓝分光光度法试剂。

## 4. 采样

同本节 (二) 碘量法。当硫化氢浓度高时, 可串连两支各内装 10ml 吸收液的大型气泡吸收管, 以 0.5L/min 流量, 采样 20~40min。

## 5. 步骤

## (1) 标准曲线的绘制

同第三篇第一章十一、硫化氢 (二) 亚甲基蓝分光光度法。

## (2) 样品测定

采样后, 加入吸收液使样品溶液体积为 10.0ml, 以下步骤同标准曲线的绘制。

## 6. 计算

$$\text{硫化氢}(\text{H}_2\text{S}, \text{mg}/\text{m}^3) = \frac{W_1 + W_2}{V_{\text{标}}}$$

式中： $W_1$ 、 $W_2$ ——分别为第一、二级吸收管中硫化氢的含量， $\mu\text{g}$ ；

$V_{\text{标}}$ ——标准状态下干气的采样体积，L。

## 7. 说明

①~④同第一篇第一章十一、硫化氢（二）亚甲基蓝分光光度法说明①~④。

⑤若样品溶液中二氧化硫浓度超过  $10\mu\text{g}/\text{ml}$  时，需多加几滴三氯化铁溶液，显色后放置 1h 再测定吸光度，以排除其干扰，此时过剩三价铁离子的黄色，需多加几滴磷酸钒二铵溶液除去。

## 十一、一氧化碳

非分散红外吸收法、定电位电解法，操作简单，灵敏度高，适于低浓度一氧化碳的测定。奥氏气体分析器具有仪器结构简单，测定范围广，能够同时测定二氧化碳、氧的含量等优点，适合于高浓度一氧化碳的测定。检气管法是一种快速简便方法，但精度较低。

## (一) 非分散红外吸收法 (A)

## 1. 原理

一氧化碳 (CO) 对  $4.67\mu\text{m}$ 、 $4.72\mu\text{m}$  二波长处的红外辐射具有选择性吸收，在一定波长范围内，吸收值与一氧化碳的浓度呈线性关系（遵循朗伯-比尔定律），根据吸收值确定样品中一氧化碳的浓度。

方法检出限为  $20\text{mg}/\text{m}^3$ ，定量测定的浓度范围为  $60\sim 15\times 10^4\text{mg}/\text{m}^3$ 。

## 2. 仪器

## (1) 非分散红外气体分析仪

抗干扰：对  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$  分别具有 2000:1 和 1000:1 或更好的抗干扰性；

精确度：±3% 满量程；

量程：0~50000 $\text{mg}/\text{m}^3$ 。

## (2) 采样仪器

①采样管：用不锈钢、硬质玻璃或聚四氟乙烯材质的管料，其头部塞有适当量的玻璃棉。

②抽气泵：密封隔膜泵或具有同等效果的其它泵。

③采气袋：铝箔复合薄膜气袋。

④连接管：硅橡胶管，口径与其连接部件相配。

⑤弹簧夹。

(A) 本方法与 HJ/T 44—1999 等效。

### (3) 除湿装置

一般情况下采用气体吸收瓶中填装玻璃棉，依靠烟气冷却凝结水分除湿；若烟气温度高，含湿量大，需采用冷凝器除湿。

### 3. 试剂

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准的分析纯试剂。

- ①CO 标准气体：其浓度应达到仪器满量程的 90%~100%，用来校正仪器。
- ②变色硅胶。
- ③玻璃棉。

### 4. 采样

#### (1) 采样位置和采样点

按本篇第一章一、采样位置与采样点有关部分执行。

#### (2) 采样时间和频次

同本章九、沥青烟 5. 采样中采样时间和频次。

#### (3) 采样系统的连接

按照不同的采样和测定方式，采用下面几种方式连接采样系统。

①当排气筒口径 $<0.4\text{m}$ 时，可将仪器探头直接插入排气筒采集样品和测定，见图 5-4-7。

②当排气筒口径较大（ $>0.4\text{m}$ ）时，应使用适当尺寸的采样管仍按图 5-4-7 所示连接装置。

③当用采气袋集气后，带回实验室测定时，按图 5-4-8 所示连接采样装置。

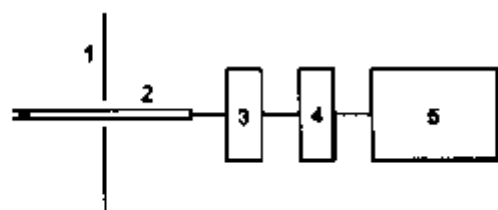


图 5-4-7 采样系统示意图

- 1—排气筒；2—探头；3—抽气泵；  
4—除湿装置；5—测定仪器

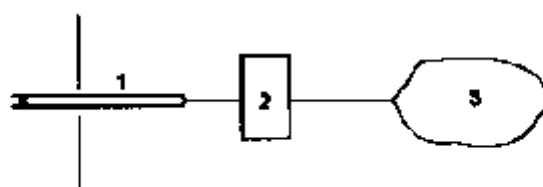


图 5-4-8 采样装置连接示意图

- 1—采样管；2—抽气泵；3—气袋

#### (4) 样品采集

①把采样管头部插入排气筒采样点位置，用排气筒中的气体清洗采样管 2~3 次，即可直接通入仪器进行测定（仪器自身带有抽气泵）。

②如果使用铝箔复合薄膜袋采样，按图 5-4-8 把待测烟气引入采气袋，用烟气清洗 3 次，然后采满气袋，用弹簧夹夹住入口。

③根据烟气温度和含湿量大小，选用不同的除湿装置。

#### (5) 样品的保存

采集到气袋中的样品应尽快分析，室温下保存最长不超过 36h。

## 5. 步骤

### (1) 仪器的调零

通常以环境空气为零气, 开启仪器泵电源开关, 此时抽取的是环境空气, 可视为零点校正气。如果环境中一氧化碳浓度大于待测样品浓度的1%时, 需用纯氮气校零。

### (2) 仪器的校正

以一定浓度的标准气体为基准, 对仪器的各量程范围进行校正, 校正气体浓度应选择在校量程的90%~100%范围内。

### (3) 样品的测定

按图5-4-7装配好实验装置, 保证所有部位连接牢固, 不漏气。把采样管插入烟道采样点位, 开动抽气泵, 用烟气清洗采样管道, 然后开始采样, 记录分析仪读数。

用气袋采集的样品, 可将其直接接入仪器进气口, 开启仪器泵电源, 将气袋中的样品气抽入仪器即可进行测定。

## 6. 计算

如仪器指示值为ppm时, 按下式换算成质量浓度:

$$\text{一氧化碳(CO, mg/m}^3\text{)} = 1.25C$$

式中: C——仪器指示值, ppm;

1.25——换算系数。

## 7. 说明

①采样时如采样位置的负压较大时, 需接大功率泵, 仪器本身泵关闭。

②采样时注意安全, 对一氧化碳浓度较高的采样点, 采样开孔应安装防喷装置, 采样人员要站在上风处, 防止一氧化碳中毒。

③室温下的饱和水蒸气对测定无干扰, 但更高的含湿量对测定有正干扰, 需采取适当的除湿措施。

## 8. 精密度和准确度

五个实验室分析一氧化碳浓度 $4.38 \times 10^3 \text{ mg/m}^3$ 的统一样品, 重复性标准偏差 $11 \text{ mg/m}^3$ ; 重复性相对标准偏差0.25%; 重复性 $31 \text{ mg/m}^3$ ; 再现性标准偏差 $16 \text{ mg/m}^3$ ; 再现性相对标准偏差为0.36%; 再现性 $45 \text{ mg/m}^3$ 。测定结果的平均相对误差为0.3%; 各实验室测定结果的相对误差于0~0.6%之间。

在实际样品分析中, 以在线分析测定两个点的CO浓度, 每个点进行6次平行测定的相对标准偏差分别为2.3%和0; 用气袋采集四个点的样品, 每个点平行采集6袋气样, 然后测定CO浓度的相对标准偏差于0.69%~5.0%之间。

## (二) 定电位电解法 (B)

### 1. 原理

定电位电解传感器主要由电解槽、电解液和电极组成。详见第三章第一章五(三)定电位电解法测定一氧化碳原理。

本方法测定分辨下限： $1.25\text{mg}/\text{m}^3$ ；测定范围： $1.25\sim 5000\text{mg}/\text{m}^3$ 。

### 2. 仪器

①定电位电解法一氧化碳测试仪。

仪器技术指标：

测量量程上限： $1250\text{mg}/\text{m}^3$ ； $2500\text{mg}/\text{m}^3$ ； $5000\text{mg}/\text{m}^3$ 。

测量分辨下限： $1.25\text{mg}/\text{m}^3$ 。

稳定性(3h)：零点漂移 $\leq \pm 0.2\% \text{F.S.}$ ；量程漂移 $\leq \pm 1\% \text{F.S.}$ 。

示值误差： $\leq \pm 5\%$ 。

重复性： $\leq \pm 2\%$ 。

响应时间： $\leq 60\text{s}$ 。

回复时间： $\leq 60\text{s}$ 。

负载误差： $\leq 5\%$ 。

②采样管及样气预处理器。

③不同浓度一氧化碳标准气体或一氧化碳配气系统。

### 3. 试剂

一氧化碳标准气体，浓度为仪器量程的50%左右。

### 4. 采样

(1) 采样前准备

1) 仪器标定：与本章一(二)定电位电解法测定二氧化硫相同。

2) 仪器的校准：与本章一(二)定电位电解法测定二氧化硫相同。

### 5. 步骤

与本章一(二)定电位电解法测定二氧化硫相同。

### 6. 计算

①~③示值误差、重复性误差和负载误差计算同本章一(二)定电位电解法测定二氧化硫。

④仪器对一氧化碳测试的结果，应以质量浓度表示。如果仪器显示一氧化碳值以ppm表示浓度时，应按下式换算为标准状态下的质量浓度：

$$\text{一氧化碳}(\text{CO}, \text{mg}/\text{m}^3) = 1.25C$$



式中：C——仪器指示值，ppm；

1.25——换算系数。

### 7. 说明

见本章一（二）定电位电解法测定二氧化硫 7. 说明①~⑤。

### （三）奥氏气体分析器法（A）

#### 1. 原理

利用吸收液吸收烟气中的某一成分，根据吸收前、后烟气体积的变化，计算该成分在烟气中所占体积的百分数。

测定范围：0.5%以上。

#### 2. 仪器

①球胆或铝箔袋。

②弹簧夹。

③双联球或电磁泵。

④直径6mm，用不锈钢、聚四氟乙烯或玻璃制作的采样管，进口带有烟尘过滤装置。

⑤奥氏气体分析器（或半自动气体分析器）见图5-4-9。

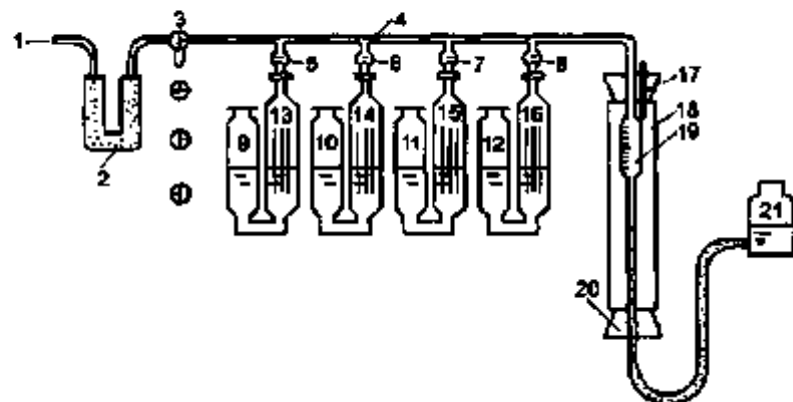


图5-4-9 奥氏气体分析器

1—进气管；2—干燥管；3—三通旋塞；4—梳形管；5—8—旋塞；9—12—缓冲瓶；  
13—16—吸收瓶；17—温度计；18—水套管；19—量气管；20—胶袋；21—水准瓶

#### 3. 试剂

除非另有说明，分析中均使用符合国家标准的分析纯试剂和去离子水。

①二氧化碳吸收液：将75.0g氢氧化钾溶于150.0ml水中，取该溶液装入吸收瓶16中。

②氧吸收液：称取20.0g焦性没食子酸，溶解于40.0ml温水中，55.0g氢氧化钾溶于

（A）本方法与GB/T 16157—1996等效。

110ml 水中。取两种溶液的混合溶液 150.0ml 装入吸收瓶 15 内。为了使溶液与空气隔绝，防止氧化，在缓冲瓶 11 中加入少量液体石蜡。

③一氧化碳吸收液：称取 250.0g 氯化铵，溶解于 750ml 水中，过滤到有铜丝或铜片的 1000ml 细口瓶中，再加 200.0g 氯化亚铜，将瓶口封严，放数日至溶液褪色。使用时，量取此液 140ml，加浓氨水 60ml，混匀，再取 150.0ml 溶液装入吸收瓶 14 中。

④封闭液：含 5% 硫酸的氯化钠饱和溶液，约 500ml 加 1ml 甲基橙指示液，取 150.0ml 溶液装入吸收瓶 13 中，其余溶液装入水准瓶 21 内。

#### 4. 采样

将采样管插入烟道靠近中心位置，用双联球或电磁泵将烟气抽入铝箔袋或球胆中，用烟气反复洗涤三次，最后，采集 500~700ml 烟气。

#### 5. 步骤

##### (1) 检查仪器的气密性

①逐次升、降水准瓶，使各吸收瓶中吸收液液面升到旋转塞 5、6、7、8 的标线处，关闭旋塞，升、降水准瓶，每次操作各停 2~3min，各吸收瓶中吸收液液面不得下降（由于量气管内外的压差，容许有少量的波动）。

②将三通旋塞 3 联通大气，升、降水准瓶，使量气管液面位于 50ml 标线处，关闭三通旋塞 3，升、降水准瓶，量气管液面经 2~3min 不发生变化。

##### (2) 样品测定

①取样：将三通旋塞连通大气，升高水准瓶，使量气管液面至 100ml 标线处。然后将采集气样的贮气袋接到进气管上，打开三通旋塞，使气样进入取样系统，降低水准瓶，使量气管液面降至零标线处。然后，抬高水准瓶通过三通旋塞排入大气，反复操作 2~3 次，冲洗整个系统，再将气样通过三通旋塞进入量气管，取烟气样品 100ml，使量气管液面和水准瓶液面对准量气管零刻度标线处，以保持量气管内外的压力平衡，迅速关闭三通旋塞。如果气样温度高，要冷却 2~3min，再对准零刻度标线，然后再关闭三通旋塞。

②测定：稍升高水准瓶，再打开二氧化碳吸收瓶旋塞 8，使气样全部进入吸收瓶吸收，再降低水准瓶，气体又回到量气管。如此反复 4~5 次，待吸收完全后，降低水准瓶，使吸收瓶液面重新回到旋塞下标线处，关闭旋塞 8，对准量气管与水准液面，读数。再打开旋塞 8，使量气管中气样再通过二氧化碳吸收液吸收 2~3 次，关闭旋塞 8，读数，如果两次读数相等，即表示吸收完全，记下量气管体积。用吸收瓶 15、14、13 分别吸收气体中的氧、一氧化碳和吸收过程中放出的氮气。操作方法同二氧化碳测定。

分析完毕，将水准瓶抬高，打开旋塞 3 排出仪器中的气体，关闭旋塞后再降低水准瓶，以免吸入空气。

#### 6. 计算

①烟气中二氧化碳、氧、一氧化碳和氮气的体积百分数分别为：

$$\text{二氧化碳}(\text{CO}_2, \%) = (V_0 - V_1)\%$$

$$\text{氧}(\text{O}_2, \%) = (V_1 - V_2)\%$$

$$\text{一氧化碳}(\text{CO}, \%) = (V_2 - V_3)\%$$

$$\text{氮}(\text{N}_2, \%) = V_3\%$$

式中:  $V_0$ ——量气管取所测烟气体积, 100ml;

$V_1$ 、 $V_2$ 、 $V_3$ ——分别经  $\text{CO}_2$ 、 $\text{O}_2$ 、 $\text{CO}$  吸收液后烟气体积剩余量, ml。

②一氧化碳质量浓度按下式计算:

$$\text{一氧化碳}(\text{CO}, \text{mg}/\text{m}^3) = (V_2 - V_1) \times 1.25 \times 10000$$

式中:  $(V_2 - V_1)$  ——一氧化碳体积百分数, %;

1.25——一氧化碳的换算系数, 即  $28.01/22.4$ 。

③二氧化碳、氧和氮的计算同上, 其换算系数分别为 1.96、1.43 和 1.25。

### 7. 说明

①由于氧的吸收液既能吸收氧也能吸收二氧化碳, 因此, 必须按二氧化碳、氧、一氧化碳吸收顺序操作。

②在吸收过程中, 要特别注意勿使吸收液和封闭液窜入梳形管中。

③各旋塞和三通旋塞用时须涂少量凡士林, 以保持润滑和严密。二氧化碳、氧气等吸收液为强碱性溶液, 不使用时, 旋塞和管口要用纸条隔开。

④当烟气中一氧化碳含量低于 0.5% 时, 不宜用此法。

## (四) 检气管法 (B)

### 1. 原理

一氧化碳将五氧化二碘还原成游离碘, 碘与三氧化硫作用, 生成绿色络合物, 根据变色长度, 确定一氧化碳含量。反应式如下:



测定范围:  $20\text{mg}/\text{m}^3$  以上。

### 2. 仪器

- ①检气管。
- ②100 ml 注射器。
- ③聚乙烯塑料采气袋或球胆。
- ④双联球或电磁泵。
- ⑤秒表。

### 3. 采样

同奥氏气体分析器吸收法。亦可用注射器直接采样, 采样时首先用气样冲洗注射器三次, 然后再正式采样。

#### 4. 步骤

- ①将注射器用气样冲洗三次，然后准确量取 100ml 气样。
- ②用剪刀将检气管两端剪断。
- ③用细胶管连接注射器和检气管进气端，按说明书要求的速度，均匀地将气样通过过滤管注入检气管中。
- ④记下测定现场温度，3min 后在检气管的刻度上直接读出一氧化碳浓度。

#### 5. 说明

①检气管变色长度与温度和注入样品气的速度有关，测定时应严格按照说明书的要求进行操作。

②二氧化碳、二氧化硫不干扰测定。硫化氢和浓度为 0.1% 以下的乙烯，通过保护胶后对测定无影响或影响很小，一氧化氮可使指示胶变色，可用铬酸-硫酸浸泡过的硅胶制成的过滤管除去。

③如果检气管存放时间较长或规定的检测范围满足不了测试要求时，使用前应重新标定。标定方法：先制备 0.05% 一氧化碳气体。取 5 支检气管，用 100ml 注射器分别抽取 0、10、25、50 和 100ml 0.05% 一氧化碳气体，用不含一氧化碳的空气稀释成 100ml，则一氧化碳浓度分别为 0、62.5、156.2、312.5 和 625.0  $\text{mg}/\text{m}^3$ 。将上述气体以一定速度分别注入 5 个检气管中，3 min 后量其变色长度，以浓度 ( $\text{mg}/\text{m}^3$ ) 对变色长度 (mm) 绘制标准曲线，根据标准曲线取整数浓度的变色柱长度，制作浓度标尺，供现场使用。

## 十二、氨

### (一) 次氯酸钠-水杨酸分光光度法 (B)

见第三篇第一章八、氨 (一) 次氯酸钠-水杨酸分光光度法。

### (二) 氨气敏电极法 (B)

#### 1. 原理

氨气敏电极为一复合电极，以 pH 玻璃电极为指示电极，银-氯化银电极为参比电极。此电极放置于盛有 0.1mol/L 氯化铵内充液的塑料套管中，管底用一张微孔疏水透气膜与试液隔开，并使透气膜与 pH 玻璃电极间有一层很薄的液膜。当测定由磷酸吸收液吸收大气中的氨时，加入强碱，使铵盐转化为氨，氨气通过透气膜进入氯化铵内充液层中，使  $\text{NH}_4^+ + \text{NH}_3 + \text{H}^+$  的反应向左移动，引起氢离子浓度改变，由 pH 玻璃电极测得其变化。在恒定的离子强度下，测得的电极电位与氨浓度的对数呈线性关系。由此，可从测得的电位值确定样品中氨的含量。

挥发性胺对本方法产生正干扰；汞和银因同氨络合力强而产生负干扰；当溶液中离子浓度高时影响测定。

检出限:  $0.09\mu\text{g}/10\text{ml}$ ; 最低检出浓度: 采样体积  $30\text{L}$ , 样品溶液总体积  $10\text{ml}$  时, 为  $0.030\text{mg}/\text{m}^3$ 。测量范围:  $10\text{ml}$  吸收液中  $0.5\sim 1700\mu\text{g}/\text{ml}$ 。

## 2. 仪器

- ①氨气敏电极。
- ②离子计: 精确至  $0.2\text{mV}$ 。
- ③磁力搅拌器。
- ④聚四氟乙烯包裹的搅拌子。
- ⑤多孔玻板吸收瓶:  $75\text{ml}$ 。
- ⑥容量瓶:  $50\text{ml}$ 。
- ⑦烟气采样器。

## 3. 试剂

除另有说明外, 所用试剂均为分析纯试剂, 所用水均为无氨水。

①无氨水: 向  $1000\text{ml}$  一次蒸馏水中加  $0.1\text{ml}$  硫酸 ( $\rho=1.84\text{g}/\text{ml}$ ), 在全玻璃蒸馏装置中进行重蒸馏, 弃去  $50\text{ml}$  初馏液, 于具塞磨口的玻璃瓶中接取其余馏出液, 密封, 保存。或将一次蒸馏水通过强酸性阳离子交换树脂柱, 其流出液收集在具塞磨口玻璃瓶中。

②氯化铵电极内充液  $C(\text{NH}_4\text{Cl})=0.1\text{mol}/\text{L}$ : 称取  $0.535\text{g}$  氯化铵 ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ), 用水稀释至  $100\text{ml}$ 。

③氢氧化钠  $C(\text{NaOH})=5\text{mol}/\text{L}$ : 称取  $20\text{g}$  氢氧化钠 ( $\text{NaOH}$ ), 用水稀释至  $100\text{ml}$ 。

④乙二胺四乙酸二钠盐  $C(\text{Na}_2\text{-EDTA})=0.5\text{mol}/\text{L}$ : 称取  $18.6\text{g}$  乙二胺四乙酸二钠盐 ( $\text{Na}_2\text{-EDTA}$ ), 溶解于热水, 冷却后用水稀释至  $100\text{ml}$ 。

⑤碱性缓冲液: 吸取  $5\text{mol}/\text{L}$  氢氧化钠和  $0.5\text{mol}/\text{L}$   $\text{Na}_2\text{-EDTA}$  各  $100\text{ml}$ , 配成混合液, 混匀, 贮于聚乙烯瓶中。

⑥硫酸溶液  $C(\text{H}_2\text{SO}_4)=0.05\text{mol}/\text{L}$ : 吸取  $2.8\text{ml}$  硫酸 ( $\rho=1.84\text{g}/\text{ml}$ ) 缓慢加入  $1000\text{ml}$  水中, 搅拌均匀, 作为氨吸收液。

⑦氨标准贮备液: 准确称取  $3.1410\text{g}$  经  $105^\circ\text{C}$  干燥  $2\text{h}$  的优级纯氯化铵 ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ), 溶于水, 移入  $1000\text{ml}$  容量瓶中, 用水稀释至标线, 此溶液相当于含氨  $1.00\text{mg}/\text{ml}$ 。

⑧氨标准使用液: 临用时, 吸取氨标准贮备液  $5.00\text{ml}$  于  $100\text{ml}$  容量瓶中, 用水稀释至标线, 此溶液相当于含氨  $50.0\mu\text{g}/\text{ml}$ 。

## 4. 采样

### (1) 样品采集

见本篇第一章二、烟气采样方法(二)采样系统与装置, 按图 5-1-10 将一个内装  $50\text{ml}$  吸收液的多孔玻板吸收瓶连接到采样系统中, 根据排气中氨的浓度调节采样器流量计的流量, 采样流量范围一般为  $0.2\sim 1.0\text{L}/\text{min}$ , 采样体积为  $2.0\sim 30.0\text{L}$ 。

### (2) 样品保存

采集好的样品, 应尽快分析。必要时于  $2\sim 5^\circ\text{C}$  冷藏, 可贮存一周。

### 5. 步骤

1) 仪器和电极的准备: 按测定仪器及电极使用说明书进行仪器调试和电极组装。

①电极的活化: 使用前将氨气敏复合电极按操作说明书把塑料套管内的玻璃电极取出, 在蒸馏水中浸泡 24h 左右。

②气透膜的组装: 若复合电极的气透膜破裂或使用过久, 按说明书操作更换新膜。即将一片新膜放在装膜段外套管上口部, 对准口径并放好胶垫圈, 再用内套管对准垫圈和口均匀压入外套管内, 装好膜把上下段接口旋紧后, 可用纯水或内充液试漏, 若不漏则按电极说明书装入适量内充液, 再将玻璃电极按原方式装好并固定锁紧电极备用。

2) 标准曲线的绘制: 取六个 25ml 烧杯, 按表 5-4-15 配制标准系列。

在烧杯中各放入一个搅棒子, 浸入电极后加入 1.0ml 碱性缓冲液, 边搅并边观察, 电位值  $E$  在 1min 内变化不超过 1mV 时, 即可读数。在半对数坐标纸上以对数坐标表示氨浓度 ( $\mu\text{g/ml}$ ), 以等距坐标表示电位值 (mV), 绘制标准曲线。或以氨浓度的对数  $\log C$  对电位值  $E$ , 建立回归方程, 即:  $Y = bX + a$  (式中  $X = \log C$ ,  $Y = E$ , 零点不参与回归)。标准曲线应在测定样品的同时绘制。也可根据实际样品浓度在线性范围  $0.5 \sim 1700 \mu\text{g/ml}$  内配制标准系列, 但不得少于五个浓度点。

表 5-4-15 氨标准系列

杯号	0	1	2	3	4	5
氨标准使用液(ml)	0	0.10	0.20	1.00	2.00	5.00
水(ml)	10.00	9.90	9.80	9.00	8.00	5.00
氨含量( $\mu\text{g}$ )	0	5.00	10.0	50.0	100.0	250.0
氨浓度( $\mu\text{g/ml}$ )	0	0.50	1.00	5.00	10.0	25.0

3) 样品测定: 采样后将样品溶液移入 50ml 容量瓶中, 用少量吸收液洗涤吸收瓶, 洗涤液并入容量瓶, 用吸收液稀释至标线, 摇匀, 此溶液为样品溶液。吸取 10.0ml 样品溶液于 25ml 烧杯中, 以下步骤同标准曲线的绘制。读取毫伏值后, 可在标准曲线上查出相应的氨浓度 ( $\mu\text{g/ml}$ )。或根据回归方程, 计算出氨浓度的对数值  $\log C$ , 再取其反对数, 即为氨浓度 ( $\mu\text{g/ml}$ )。

4) 空白溶液测定: 用吸收液代替样品溶液, 按绘制标准曲线步骤进行测定。

### 6. 计算

$$\text{氨}(\text{NH}_3, \text{mg/m}^3) = \frac{(C - C_0) \times 50}{V_{\text{标}}}$$

式中:  $C$ ——样品溶液中氨浓度,  $\mu\text{g/ml}$ ;

$C_0$ ——全程空白溶液中氨浓度,  $\mu\text{g/ml}$ ;

50——样品溶液体积, ml;

$V_{\text{标}}$ ——标准状态下干气的采样体积, L。

### 7. 说明

①电极的组装及活化至关重要，玻璃电极与气透膜间的压紧程度要适中，不能过紧或过松，以保证测试时的电位值保持稳定。

②气透膜不能有丝毫破损，以防内充液泄漏。

③标准曲线斜率尽量接近理论值（25℃，59.16mV），若出现斜率偏低较多（<50mV），应重新换膜，活化电极后再使用。

④测试低浓度样品时，电极的组装尤为重要，内充液要新鲜，气透膜要保证透气性良好，否则测量准确度较差。

⑤测试前，应将电极用无氨水洗至电接说明书要求的电位值。

⑥测试样品或标准系列应由低浓度至高浓度的顺序测定。

⑦本方法适用于有组织和无组织排放废气中氨的测定。

### 8. 精密度和准确度

六个实验室分析含 1.834mg/L 的氨统一标准样品，重复性标准偏差 0.10mg/L，相对标准偏差 5.5%；再现性标准偏差 0.16mg/L，相对标准偏差 8.0%；加标回收率 94.5%~122.9%。

## 第五章 烟气污染物排放连续监测

### 一、概述

烟气排放连续监测是指对固定污染源排放的污染物浓度和排放量进行连续地、实时地跟踪测定，每个固定污染源（锅炉、工业炉窑、焚烧炉等）的测定时间不得小于总运行时间的75%，在每小时测定时间不得低于45min。

烟气排放连续监测系统（CEMS）是指连续测定固定污染源排放烟气中污染物浓度和排放率的全部设备。

烟气CEMS是由采样、测试、数据采集和处理三个子系统组成的监测体系。采样子系统采集、输送烟气或使测试系统与烟气隔离或滤去烟气中的颗粒物；测试子系统检测污染物、显示物理量或污染物浓度；数据采集、处理子系统采集并处理数据，控制自动操作、显示和打印各种参数、图表并通过数据、图文传输系统传输至管理部门。

烟气CEMS分为颗粒物、气态污染物和烟气参数连续监测系统。

测定颗粒物的仪器主要有不透明度测尘仪、近红外或激光散射测尘仪、 $\beta$ 射线测尘仪和光闪探测尘仪等。颗粒物的颜色、粒径的大小、分布、排气中的水分呈水滴或雾状对采用光学原理的测尘仪测定颗粒物有干扰，而 $\beta$ 射线吸收法测定颗粒物受颗粒物的颜色、粒径的大小、分布的干扰较小。将一根探针插入烟道或管道的电荷法（交流或直流）测尘仪是检测布袋泄漏的装置，对排气的流速、颗粒物的粒径、颗粒物的性质（如：颗粒物所带的电荷和组成）和排气的含湿量的变化很敏感，因此多用于布袋除尘器检漏报警。监测颗粒物排放时，要建立CEMS显示物理量与手工采样过滤称重法的专一经验关系式，将CEMS显示物理量转换为标准状况下干烟气中颗粒物的质量浓度。

气态污染物排放连续监测目前分为三类：

#### （1）完全抽气法

将经过粗滤、加热、保温（ $\geq 120^{\circ}\text{C}$ ）、快速冷凝除湿（或脱水管除湿）、细滤的烟气或在紧靠烟道（或管道）壁对烟气进行处理后（不加热、保温）送入仪器中测量烟气中污染物的原始浓度。

#### （2）稀释抽气法

将经过过滤的烟气与稀释气体按一定的比例混合，典型的稀释比为1:100，稀释后的气体送入测定环境大气的仪器中测量。



### (3) 直接测量法

无须抽气而直接将测量探头插入烟道或由光源发射一束光穿过(或部分穿过)烟道(或管道)进行测量。

测量气态污染物方法原理为:二氧化硫主要有非分散红外吸收法、紫外吸收法、荧光法、定电位电解法;氮氧化物主要有紫外吸收法、非分散红外吸收法、化学发光法、定电位电解法;一氧化碳、二氧化碳为红外吸收法。

监测污染物浓度、排放率和排放总量时,还要用相应的方法测定烟气参数。如烟气温度可用热电偶或热电阻法测量,烟气含湿量用红外吸收法或电容式湿度传感器法测定,也可用测定烟气除湿前和除湿后的含氧量的方法或冷凝法、重量法、干湿球温度计法确定;压力传感器测量烟气静压及绝对压力;皮托管流量计或热平衡流量计、超声波流量计、靶式流量计等测量排气流速及流量。

排放烟气连续监测系统要安装在能代表污染物排放的位置上,主要性能指标应符合国家发布技术标准的要求并经确认后,提供的数据才被认可,对运行中的系统要定期进行校正、维护、保养和检查,质量保证和质量控制工作要贯穿到监测全过程的始终,才能保证监测数据的准确性、可靠性和系统连续正常地运行。

连续排放监测的重点项目是烟尘、粉尘、二氧化硫、氮氧化物;重点行业是火电行业、冶金行业、建材行业、化工行业;重点污染源是全国18000家重点工业污染源;重点区域是二氧化硫、酸雨控制区及环境质量不达标的城市和区域。

## 二、安装要求

### 1. 颗粒物 CEMS 的安装和测定位置

颗粒物 CEMS 应安装在能反映颗粒物排放状况的有代表性的位置上,具体的安装要求如下:

位于所有颗粒物控制设备下游;光学原理的颗粒物 CEMS 所在测定位置没有水滴和水雾;便于日常维护,安装位置易于接近,有足够的空间,便于清洁光学镜头、检查和调整光路准直、检测仪器性能和更换部件等。

安装位置应避开烟道弯头和断面急剧变化的部位,设置在距弯头、阀门、变径管下游方向不小于4倍直径,和距上述部件上游方向不小于2倍直径处。对矩形烟道,其当量直径 $D=2AB/(A+B)$ ,式中 $A$ 、 $B$ 为边长,当安装位置不能满足上述要求时,应尽可能选择在气流相对稳定的断面,但安装位置前管段的长度必须大于后管段的长度。

在烟道或管道断面某一点上(或沿着等于或小于断面直径10%的路径上)进行点测量的 CEMS 的测定点位应符合下列条件之一:离烟道(或管道)壁的距离不小于烟道(或管道)直径的30%;位于或接近烟道(或管道)断面的中心区。

在沿着大于烟道(或管道)断面直径10%的路径上进行线测量的 CEMS 的测定点位应符合下列条件之一:中心位于或接近烟道(或管道)断面的中心区;所在区域离烟道(或管道)壁的距离不小于烟道(或管道)直径的30%;测量线长度大于或等于烟道(或管道)断面直径或矩形烟道(或管道)的边长。

## 2. 气态污染物 CEMS 的安装和测定位置

要求位于气态污染物混合均匀的位置,该处测得的气态污染物浓度或排放率能代表固定污染源的排放。便于日常维护,安装位置易于接近,有足够的空间,便于清洁光学镜头、检查和调整光路准直、检测仪器性能和更换部件等。

安装位置应设置在距最近的控制装置、产生污染物和污染物浓度或排放率可能发生变化部位下游不小于两倍烟道(或管道)直径,离烟气排口或控制装置上游不小于 0.5 倍烟道(或管道)直径。

点测量 CEMS 的测定点位应符合下列条件之一:离烟道(或管道)壁距离不小于 1m;位于或接近烟道(或管道)断面中心区。

线测量 CEMS 的测定点位应符合下列条件之一:离烟道(或管道)壁距离不小于 1m;中心位于或接近烟道(或管道)断面的中心区;测量线长度大于或等于烟道(或管道)断面直径或矩形烟道(或管道)的边长。

## 3. 烟气有关参数连续测量系统的安装和测定位置

安装位置尽可能与颗粒物和气态污染物 CEMS 安装位置接近,但不得影响颗粒物和气态污染物 CEMS 的测定。

点测量烟气参数连续测量系统测定点位应符合下列条件之一:离烟道(或管道)壁距离不小于 1m;位于或接近烟道(或管道)中心区。

线测量烟气参数连续测量系统测定点位应符合下列条件之一:离烟道(或管道)壁距离不小于 1m;中心位于或接近烟道(或管道)断面的中心区;测量线长度大于或等于烟道(或管道)断面直径或矩形烟道(或管道)的边长。

由于要定期地检测 CEMS 的性能,因此应尽可能将 CEMS 安装在手工采样孔的上游。

# 三、烟气参数的测定

## (一) 烟气温度测定

由烟气 CEMS 配置的热电偶或热电阻温度传感器连续测定,温度的示值偏差不大于  $\pm 3^{\circ}\text{C}$ 。

## (二) 烟气含湿量测定

### 1. 连续测定法

由非分散红外测定仪、湿度传感器连续测定烟气含湿量或由烟气 CEMS 配置的氧传感器连续测定烟气除湿前和除湿后氧的含量,计算烟气含湿量。

### 2. 手工测定方法

按本篇第二章二选用重量法、冷凝法或干燥球法中的任一种方法测定,取平均值输入 CEMS。

### (三) 烟气成分测定

#### 氧和二氧化碳测定

- ①氧：由氧分析仪连续测定烟气中的 $O_2$ ，仪器测定范围 $0\% \sim \leq 25\%$ ，分辨率 $0.01\%$ ；
- ②二氧化碳：非分散红外分析仪连续测定烟气中的 $CO_2$ ，仪器测定范围 $5\% \sim 20\%$ ，分辨率 $0.01\%$ 。

### (四) 烟气压力测定

由 CEMS 配置的皮托管和微压差传感器及压差传感器连续测定烟气动压和静压。动压微压差传感器测定范围  $0 \sim 1000Pa$  或  $0 \sim 2000Pa$ ，分辨率应不大于  $2Pa$ ，精密度应不低于  $2\%$ ；静压压差传感器测量范围  $0 \sim \pm 10kPa$ ，分辨率应不大于  $10Pa$ ，精密度应不低于  $4\%$ 。其余技术指标同本篇第一章三（二）5（2）。

### (五) 烟气流速和流量的测定

#### 1. 皮托管法

##### (1) 原理

同本篇第二章四。

##### (2) 仪器

- ①烟气 CEMS 配置的皮托管流速测量系统。
- ②由皮托管和微压差计组成的流速测定仪或自动跟踪烟尘采样器。

##### (3) 测定方法

①按本章二、3 中的规定选定测量点位，将烟气 CEMS 配置的流速测量系统的皮托管固定在烟道（或管道）壁的一侧并连接好测量系统，连续测量断面上一点的烟气流速。

②按本篇第一章一（一）、（二）节采样位置和采样点的规定，在选定的测量位置和各测点上，用流速测定仪或自动跟踪烟尘采样器测定各点的动压，计算各测点的平均流速和测定横断面烟气的平均流速。

##### (4) 计算

$$\bar{V}_s = K_v \cdot \bar{V}_p \cdot F_p / F_s$$

式中： $K_v$ ——速度场系数；

$\bar{V}_p$ ——测定断面某一固定点（或测量线）上的湿排气平均流速， $m/s$ ；

$\bar{V}_s$ ——测定断面的湿排气平均流速， $m/s$ ；

$F_p$ ——流速连续测量系统测定的固定点（或测量线）所在断面的面积， $m^2$ ；

$F_s$ ——流速测定仪所测量断面的面积， $m^2$ 。

##### (5) 说明

①速度场系数是指通过烟道（或管道）断面烟气的平均流速与相同时间区间通过同一断面（或非同一断面）中某一固定点（或测量线）的烟气平均流速的比值。

②测定烟道（或管道）截面一点（或测量线上）烟气流速测量系统，需要用手上方法（皮托管法或其他方法）进行校准，建立烟道（或管道）截面一点的流速与烟道（或管道）

截面流速的关系，即利用速度场系数将测壁点（或测量线）上的平均流速转换为测量断面烟气的平均流速。

⑤皮托管通常是测定烟道或管道截面一点的流速，它的改进型为均匀探头皮托管，亦称阿牛巴皮托管，皮托管上开有4个或4个以上的孔，管上开孔位置与烟道横截面上一系列等面积测区的中心相对应，使管上的开孔面对气流，测出烟道截面直径线的平均全压，由位于全压孔后面，孔位与烟道截面中心位置对应的测孔测烟气静压。因为安装在不同的烟道（烟道尺寸不同），管上开孔的位置是不同的，所以在设计探头前必须准确确定烟道的直径。如果要安装两个探头，必须互相垂直，测出的流速更准确。S型皮托管测定低的气流流速比较困难，通常用于测定5m/s以上的气流。

④为防止易结块的颗粒物、酸气及水滴可能使系统发生故障，需要采用高压反吹技术定期反吹皮托管。气源为压缩空气，压力为4~7kg/cm<sup>2</sup>，反吹时间周期视烟气中颗粒物的特性和浓度而定，一般为15min~8h，反吹持续时间为5~10s。反吹时，必须注意防止反吹气体冷却探头，造成酸和其他气体冷凝。

## 2. 热传感法（热导法）

### （1）原理

基于热从一个加热体传输到流动的气体，主要由两个热传感器组成，一个加热，另一个不加热，即速度传感器加热，温度传感器不加热。当流动的烟气使加热传感器变冷时，增加通过传感器的电流，使保持恒温，增加的电流相当于传感器热损失，未加热的传感器用于补偿烟气温度的变化。增加的电流越多，烟气流速越高，增加的电流越少，烟气流速越低。

### （2）仪器

- ①烟气CEMS配置的热传感流速测量系统。
- ②由皮托管和微压差计组成的流速测定仪或自动跟踪烟尘采样器。

### （3）测定方法

①将烟气CEMS配置的热传感流速测量系统安装在烟道或管道壁一侧并连接好测量系统，连续测量断面上一点的烟气流速。测量点位同1.皮托管法。

②同1.皮托管法（3）测定方法②。

### （4）计算

同1.皮托管法（4）。

### （5）说明

①热传感器探头置于烟道中，较易受到污染，因此要及时清除沉积在热传感器上的烟尘。

②热传感流速测量系统直接测定烟气的质量流量（kg/h）而不是体积流量（m<sup>3</sup>/h），但可用烟气的密度换算成体积流量。烟气的密度与烟气的组成有关，烟气的含氧量、CO<sub>2</sub>等的变化对仪器的校正会产生一定的影响。

③热传感流速测量系统测定烟气流速（流量）时，不需要知道烟气的压力和温度，可以使用多组热传感探头测定烟道或管道截面的平均流量。当用一个传感器时，仍需要手工方法（皮托管法或其它方法）进行校准，利用速度场系数确定烟气流速。

### 3. 超声波法

#### (1) 原理

通过测量超声波顺气流方向和逆气流方向传播的时间，计算气流的流速。

#### (2) 仪器

- ① 烟气 CEMS 配置的超声波流速测量系统。
- ② 由皮托管和微压差计组成的流速测定仪或自动跟踪烟尘采样器。

#### (3) 测定方法

① 将烟气 CEMS 配置的超声波流速测量系统安装在烟肉（烟道或管道）壁两侧并连接好测量系统。连续测量断面测量线上的烟气流速度。安装位置示意图见图 5-5-1。

② 同 1. 皮托管法 (3) 测定方法②。

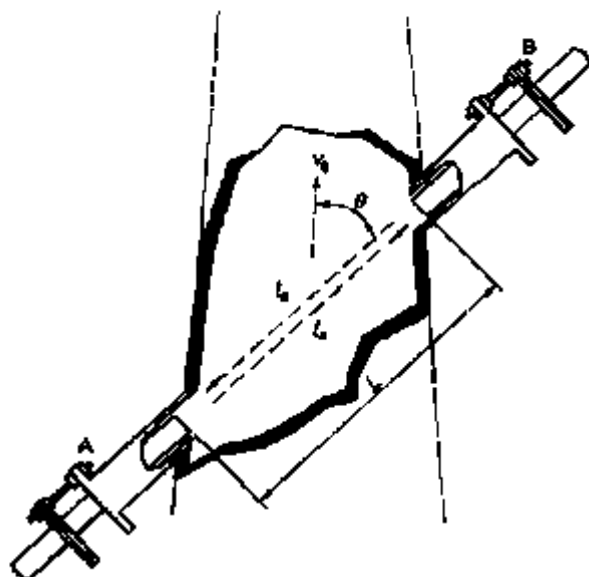


图 5-5-1 超声波流速测量系统安装位置示意图

#### (4) 计算

按下式计算烟气流速：

$$\bar{V}_s = \frac{l}{2 \cos \theta} \left( \frac{1}{t_A} - \frac{1}{t_B} \right)$$

式中： $\bar{V}_s$ ——烟气流速；

$l$ —— $A$  与  $B$  的距离；

$\theta$ ——烟道与  $AB$  间距离  $l$  的夹角；

$t_A$ ——声脉冲从  $A$  传到  $B$  的时间（顺气流方向）；

$t_B$ ——声脉冲从  $B$  传到  $A$  的时间（逆气流方向）。

#### (5) 说明

① 超声波法测定元件不直接与烟气接触，但安装精度要求高，价格较贵。

②仪器产生的超声脉冲频率为 50kHz, 在烟道两侧各安装一台接收/发射器, 典型的夹角为 45°。

③超声波测量烟气流速不受密度、温度、压力的影响。

④由于仪器为跨烟道系统, 不易受到腐蚀和颗粒物堆积的影响, 但颗粒物仍会开脏发射/接收器, 因此直接用清洁空气进行吹扫。

⑤当超声波流速测量系统安装在矩形烟道上时, 需将所测断面的线平均流速用速度场系数转换为测量断面烟气的平均流速。

#### 4. 靶式流量计法

##### (1) 原理

在烟道(或管道)中垂直于烟气方向上安装一圆型的靶, 气流经过时由于受阻而冲击靶, 靶上所受的作用力与烟气流速之间存在着一定关系。因此通过力矩转换的方式测出靶上所受的动压, 计算气流的流速。

##### (2) 仪器

①烟气 CEMS 配置的靶式流量计流速测量系统。

②由皮托管和微压差计组成的流速测定仪或自动跟踪烟尘采样器。

##### (3) 测定方法

①将烟气 CEMS 配置的靶式流量计流速测量系统安装在水平烟道(或管道)壁一侧并连接好测量系统, 连续测量断面上一点的烟气流速, 测量点位同 1.皮托管法。

②同 1.皮托管法(3)测定方法②。

##### (4) 计算

同 1.皮托管法(4)。

##### (5) 说明

①靶式流量计流速测量系统适合测量水平烟道(或管道)内烟气的流速。

②要防止圆型靶的外沿沉积烟尘而改变靶的面积和重量, 要及时消除外沿积尘。

#### 5. 光闪烁法

##### (1) 原理

基于烟道(或管道)中烟气的紊流带以涡流形式存在, 在不同的涡流中, 气体的温度不一样, 某些较热、某些较冷, 此种温度差即可表示出气流的强度。

当气流温度改变时, 它的密度也改变, 同时也改变了对光的折射率, 当光穿过冷热不同的涡流时, 由于折射率不同, 光波相位起了不规则的改变, 就像隔着火炉看对面的景物, 会发生扭曲的现象一样, 不同相位光波干涉的结果, 也引起光强度的闪烁, 像星光闪烁, 其实也就是受到大气紊流的干扰所致。当一束圆形的光, 经过紊流的干扰后, 即形成不规则的明暗区, 并随时闪烁, 可用光学仪器测量这种闪烁, 从而推算出光源发射器与接收器之间气流的平均流速。

##### (2) 仪器

①烟气 CEMS 配置的光闪烁流速测量系统。

②由皮托管和微压差计组成的流速测定仪或自动跟踪烟尘采样器。

### (3) 测定方法

①将烟气 CEMS 配置的光闪烁流速测量系统安装在烟肉（或烟道，或管道）壁两侧并连接好测量系统。连续测量断面测量线上的烟气流速度。

②同 1. 皮托管法 (3) 测定方法②。

### (4) 计算

同 1. 皮托管法 (4)。

### (5) 说明

①为防止烟尘污染与烟气接触的光学窗，要在光学窗处形成空气幕，并定期进行预防性维护，清洗光学器件。

②引起光信号强度减低的因素有：光源（发光二极管）老化、接收单元灵敏度下降、光学件内部的灰尘和（或）介于发射装置和接收单元之间光径内的大颗粒物等。由于仪器安装在烟道上，安装位置的振动造成仪器光路准直的变化是必须注意的问题。通过提供自动增益补偿外界因素引起的损失，由仪器的自检功能检测性能下降并以标识予以显示。

## 四、烟尘的测定

### (一) 不透明度法

#### 1. 原理

当一束光通过含有颗粒物的烟气时，其光强因烟气中颗粒物对光的吸收和散射作用而减弱。由不透明度测尘仪测定参比光强  $I_0$  和光束通过烟气后的光强  $I$ ，由  $I/I_0$  的比值，即光穿过介质的透过率定量烟尘的浓度。

#### 2. 仪器

- ①不透明度颗粒物 CEMS。
- ②烟尘采样器。
- ③烟气温度、压力、含湿量、烟气成分和流速测量装置。
- ④玻璃纤维滤筒或刚玉滤筒。
- ⑤空盒大气压力计：测量范围 80~106.5kPa，最小分度值不大于 0.1kPa。
- ⑥天平：感量 0.1mg。

#### 3. 测定方法

①将不透明度颗粒物 CEMS 安装在烟道（或管道）壁两侧并连接好测量系统。连续测量断面测量线上烟气的透明度。

②手工采样按本篇第一章（一）、（二）采样位置和采样点的规定，在选定的测量位置和各测点上，用装有已知重量的滤筒的烟尘采样器，按等速采样的原则从各点上抽取一定体积的含尘烟气，根据滤筒在采样前后的重量差和采气体积，计算烟尘浓度。

③建立颗粒物 CEMS 显示物质量与手工采样测量烟尘浓度的相关曲线，将 CEMS 显示

物理量转换为标准状态下干烟气中烟尘的质量浓度。

#### 4. 计算

手工采样烟尘浓度的计算按本篇第一章四（一）排放浓度有关部分进行。CEMS 经手工采样法校准后，按编制的程序经过计算，自动显示和打印标准状态下干烟气中烟尘的质量浓度、折算浓度和排放速率。

一元线性回归方程：

$$\hat{Y} = a + bx$$

相关系数：

$$r = \frac{S_{xy}}{\sqrt{S_{xx} S_{yy}}}$$

回归线精密度：

$$S = \sqrt{\frac{S_{yy}}{n-2} \left[ 1 - \frac{S_{xy}^2}{S_{xx} S_{yy}} \right]}$$

回归线 95%置信水平双侧置信区间：

$$Y = \hat{Y} \pm t_{\alpha/2, n-2} S \sqrt{\frac{1}{n} + \frac{(x - \bar{x})^2}{S_{xx}}}$$

回归线 95%置信水平双侧允许区间：

$$Y = \hat{Y} \pm k_1 S$$

式中： $\bar{x} = \frac{1}{n} \sum x_i$ ； $\bar{y} = \frac{1}{n} \sum y_i$ ； $n$  数据点的个数； $S_{xy} = \sum x_i y_i - (\sum x_i)(\sum y_i)/n$

$$S_{xx} = \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2/n； \quad S_{yy} = \sum y_i^2 - (\sum y_i)^2/n。$$

$$k_1 = u_{\alpha} \times v_f, \quad f = n - 2$$

$$v_f = \frac{n}{1 + \frac{n \times (x - \bar{x})^2}{S_{xx}}}, \quad v_f \geq 2$$

#### 5. 说明

①建立校准曲线期间，生产设备、治理设施应正常运行，在低、中、高生产能力或调节颗粒物控制装置改变颗粒物排放浓度条件下进行测试。手工方法与 CEMS 同步进行，CEMS 每分钟记录一次显示值，取与手工方法同时时间区间显示值的平均值与手工方法测定值组成数据对，至少获得 15 个数据对，但必须报告所有的数据对，包括舍去的数据对。以 CEMS 显示值为横坐标（ $X$ ），手工方法测定烟尘的质量浓度为纵坐标（ $Y$ ），由最小二乘法建立两变量之间的关系，相关系数应 $\geq 0.85$ ；置信区间：95%的置信水平区间应落在由距校准曲线为颗粒物最高允许排放浓度 $\pm 10\%$ 的两条直线组成的区间内；允许区间：允许区



间应具有 95% 的置信水平, 即 75% 的测定数据应落在由距校准曲线为颗粒物最高允许排放浓度  $\pm 25\%$  的两条直线组成的区间内。

表 5-5-1 给出了计算置信区间和允许区间的参数, 其中样品总数的 75% 的允许值  $u_{0.75}$  是  $n'$  的函数, 值  $v_f$  是  $f$  的函数, 还给出了 95% 置信水平的  $t$  值。

表 5-5-1 计算置信区间和允许区间参数表

$f$	$t_f$	$v_f$	$n$	$u_{0.75}$
7	2.356	1.7972	7	1.233
8	2.306	1.7110	8	1.233
9	2.262	1.6452	9	1.214
10	2.228	1.5931	10	1.201
11	2.201	1.5506	11	1.203
12	2.179	1.5153	12	1.199
13	2.160	1.4854	13	1.195
14	2.145	1.4597	14	1.192
15	2.131	1.4373	15	1.189
16	2.120	1.4176	16	1.187
17	2.110	1.4001	17	1.185
18	2.101	1.3845	18	1.183
19	2.093	1.3704	19	1.181
20	2.086	1.3576	20	1.179
21	2.080	1.3460	21	1.178
22	2.074	1.3353	22	1.177
23	2.069	1.3255	23	1.175
24	2.064	1.3165	24	1.174
25	2.060	1.3081	25	1.173
30	2.043	1.2737	30	1.170
35	2.030	1.2482	35	1.167
40	2.021	1.2284	40	1.165
45	2.014	1.2125	45	1.163
50	2.009	1.1993	50	1.162

$f=n-1$ 。

②至少每年校验一次 CEMS 的测量结果。校验时, 生产设备、治理设施应正常运行, 当达到被测设施最大生产能力 70% 以上时, 可进行校验。在同一时间区间至少获得 5 个数据对, 但必须报告所有的数据对, 包括舍去的数据对, 手工方法测量结果应落在校准曲线允许区间内或测量误差应满足下列要求之一:

当手工采样方法测量结果为:

- a.  $\leq 50 \text{mg/m}^3$  时, CEMS 法与手工方法测定结果平均值的绝对误差应不超过  $15 \text{mg/m}^3$ ;
- b.  $> 50 \sim 100 \text{mg/m}^3$  时, CEMS 法与手工方法测定结果平均值的相对误差不大于  $\pm 25\%$ ;
- c.  $> 100 \sim 200 \text{mg/m}^3$  时, CEMS 法与手工方法测定结果平均值的相对误差不大于  $\pm 20\%$ 。

d.  $>200\text{mg}/\text{m}^3$ 时, CEMS法与手工方法测定结果平均值的相对误差不大于 $\pm 15\%$ 。

③手工采样前的准备工作, 采样步骤, 采样前后注意事项和烟尘采样器的校准见本篇第一章有关部分。

④CEMS测量结果受烟气中烟尘粒径大小、分布和颜色的影响, 烟气中水分以水珠或水雾态存在时干扰测量。

⑤由于在烟道(或管道)两侧安装CEMS的发射和反射装置, 当光程太长或安装地点震动会使光路的准直发生偏移, 或烟尘组成发生大的变化或燃料发生变化、仪器的镜面聚集有尘和水时, 均会影响测量。

## (二) 后向散射法

### (1) 原理

当一束光照射到烟气中的颗粒物上, 颗粒物在所有方向散射光, 其中向后散射的光被聚焦经测尘仪的检测器检测, 由仪器的放大器放大输出电压或电流信号, 在一定范围内, 输出信号与烟气中烟尘浓度成正比。

### (2) 仪器

- ①后向散射颗粒物CEMS。
- ②其余同(一)不透明度法。

### (3) 测量方法

①将后向散射颗粒物CEMS安装在烟道(或管道)壁一侧并连接好测量系统, 连续测断面测量点烟尘浓度。

- ②其余同(一)不透明度法。

### (4) 计算

同(一)不透明度法。

### (5) 说明

①CEMS测量结果受烟气中烟尘粒径大小、分布和颜色的影响, 烟气中水分以水珠或水雾态存在时干扰测量。

②近红外不透明度后向散射测定仪通常测量离仪器探头不超过30cm范围内烟尘向后散射的光。

③烟尘组成发生大的变化或燃料发生变化或仪器的镜面聚集有尘和水时, 均会影响测量。

- ④其余与(一)不透明度法的说明①~③相同。

⑤光散射测尘仪比不透明度测尘仪测定颗粒物的灵敏度, 且易于安装和调试。

## (三) $\beta$ 射线法

### (1) 原理

基于物质对恒定能量 $\beta$ 射线的吸收量正比于物质的重量, 由采集在滤纸上烟尘对 $\beta$ 射线的吸收量减去空白滤纸对 $\beta$ 射线的吸收量和采样体积, 计算烟尘的浓度。

### (2) 仪器

- ① $\beta$ 射线颗粒物CEMS。

②其余同(一)不透明度法。

(3) 测量方法

①将 $\beta$ 射线颗粒物 CEMS 安装在烟道(或管道)壁一侧并连接好测量系统。按等时间间隔测量断面测量点烟尘浓度。

②其余同(一)不透明度法。

(4) 计算

同(一)不透明度法。

(5) 说明

①方法克服了光学方法测尘,受颗粒物粒径大小及其分布、颜色的影响,直接测量探头所在烟道(或管道)断面采样点烟尘的质量浓度。

②由于方法属于点测量,仍需要与手工采样测尘法同步比对进行,建立 CEMS 显示烟尘浓度值与手工采样法测量结果的关系曲线,才能定量测定烟气中烟尘浓度。

③仪器采样嘴必须正对烟气流动方向等速采样,要防止烟尘在采样嘴上或采样管中沉积影响测定结果的准确性。

④需要采用高压反吹技术定期反吹皮托管,防止颗粒物沉积在皮托管开口处,确保等速采样。

⑤其余与(一)不透明度法的说明①~③相同。

⑥与光学原理的颗粒物测定仪相比, $\beta$ 射线法对颗粒物粒径的变化不敏感,更适合于在颗粒物粒径分布变化的烟气中应用。此外,因抽取式 $\beta$ 射线仪采样时要加热气体,因此适合于在饱和和接近饱和气流中使用。

⑦抽取式 $\beta$ 射线仪法为在线间隙式测定,采样周期通常为4~8min,将颗粒物采集在纸带上进行测定。该系统比较复杂,价格昂贵,在中国用得较少。

## 五、二氧化硫测定

### 1. 原理

(1) 红外线吸收法

分子在红外线的照射下,受其固有振动和转动光谱相当的波长的光所激发,从而可吸收与之对应的谱线。利用二氧化硫在红外区 $7.3\mu\text{m}$ 附近的光吸收,测定二氧化硫浓度。

(2) 紫外线吸收法

用紫外线照射某种分子,该种分子吸收固有波长的光。利用二氧化硫在 $280\sim 300\text{nm}$ 附近的光吸收,测定二氧化硫浓度。

(3) 紫外线荧光法

利用二氧化硫吸收紫外光区的能量,受激发后从高能级返回基态时,测量发射出的荧光强度,定量二氧化硫浓度。

(4) 定电位电解法

利用通过透气膜在电解槽中扩散而被吸收的二氧化硫,可在一定的氧化电位下氧化,测量产生的电解电流以定量二氧化硫浓度。其余见本篇第四章一(二)定电位电解法。

## 2. 采样系统和装置

### (1) 采样系统

1) 探头滤料: 用在烟道内过滤(或烟道外过滤)探头中, 应便于反吹除去聚集在滤料上的颗粒物。

探头: 材质应为石英(或硼硅)玻璃、不锈钢、氧化铝或陶瓷料。

采样管: 聚四氟乙烯或既不吸附又不与测定气体反应的其他材料。

### 2) 完全抽取加热式采样:

①温度调节器: 温度调节器应能使样品气体温度降低到 $\leq 15^{\circ}\text{C}$ 或比环境温度低 $11^{\circ}\text{C}$ 。与样品气体接触的所有部件应为玻璃、不锈钢或聚四氟乙烯材质。样品气体通过冷凝水时不得产生气泡和扩散, 以确保样品气体与冷凝水接触时间最短。应测量温度调节器出口的温度。为防止颗粒物的堆积, 必要时在温度调节器的进口或出口装上玻璃过滤器。

②加热器: 当需要防止水或碳氢化合物冷凝或烟气中其他组分发生反应时, 可以加热探头、加热采样管、加热过滤器。加热温度应不低于 $120^{\circ}\text{C}$ 以防止水结冰。

### (2) 仪器

①技术指标: 分析仪应符合表 5-5-2 所列主要技术指标。

表 5-5-2 气体分析仪主要技术指标

测定气体	二氧化硫	氮氧化物	二氧化碳	氧
测量原理	红外、紫外吸收、紫外荧光、定电位电解	红外、紫外吸收、化学发光、定电位电解	红外吸收	顺磁或电化学
典型的测量范围 ( $\text{mg}/\text{m}^3$ 或%)	24.6~7150 $\text{mg}/\text{m}^3$ (10~2500ppm)	20.5~2050 $\text{mg}/\text{m}^3$ (10~1000ppm)	5%~20%	5%~25%
24h 零点漂移(F.S.)	$\leq \pm 2.5\%$	$\leq \pm 2.5\%$	$\leq \pm 2.5\%$	$\leq \pm 2.5\%$
24h 量程漂移(F.S.)	$\leq \pm 2.5\%$	$\leq \pm 2.5\%$	$\leq \pm 2.5\%$	$\leq \pm 2.5\%$
线性误差	$\leq \pm 5\%$	$\leq \pm 5\%$	$\leq \pm 5\%$	$\leq \pm 5\%$
响应时间( $t_{90}$ )	$\leq 200\text{s}$	$\leq 200\text{s}$	$\leq 200\text{s}$	$\leq 200\text{s}$
相对准确度(%)	$\leq 15$	$\leq 15$	$\leq 15$	$\leq 15$

注: F.S. 示满量程, 氮氧化物以  $\text{NO}_2$  计。

技术指标为仪器安装在固定源上, 正常运行 168h 后应达到的指标; 其他测量原理的气体分析仪只要符合表列技术指标, 也可采用。

②仪器: 红外线吸收、紫外线吸收、紫外线荧光或定电位电解分析仪。

③获取数据系统: 采用数据采集器或其它获取数据的电子系统, 获取数据系统必须具有每 10s 获得一个累计平均值的能力, 实时显示污染物排放数据和相关烟气参数, 能显示和打印 1min、15min 的测试数据, 生成小时、日、月报表, 报表中应给出最大值、最小值、平均值、参加统计的样本数等, 具有处理缺失数据的功能。

### (3) 标准气体

①零气: 纯净空气或氮气, 含有待测气体的浓度应低于分析仪满量程的 0.25%。

②二氧化硫低浓度气体: 分析仪满量程的 20%~30%。

③二氧化硫中浓度气体: 分析仪满量程的 50%~60%。

- ④二氧化硫高浓度气体：分析仪满量程的80%~100%。  
标准气体有效期在一年以上（含一年），不确定度不超过±2%。

### 3. 测量方法

#### (1) 测量前准备工作

1) 清洁采样管路：在采样管路运至现场前，清洁采样管；系统安装完毕后清洁整个采样系统。

2) 安装、调试：按仪器出厂说明书的要求安装、调试仪器。

3) 主要技术指标检查：

①分析仪校准误差：分别直接将低、中、高浓度标准气体导入分析仪，重复三次，取平均值。计算分析仪测定值和标准气体参考值的差。校准误差应不大于满量程的±2.5%。

②线性误差：仪器运行正常后，调节系统组件达到仪器出厂说明书建议的采样流量或规定的稀释比，分别导入零气和标准气体至分析仪，检测仪器的线性误差。

调零：导入零气，调节仪器零点。

校准仪器：以中浓度标准气体作为校准气体，通入校准气体，使仪器显示值与标准气体浓度值一致。

检查仪器的线性误差：分别通入低浓度标准气体和高浓度标准气体，零气和每种标准气体交替使用，重复三次，取平均值。检查分析仪的线性误差。除非校准气体流量没达到正常值，不得调节采样和分析系统。仪器测定值与标准气体参考值的相对误差应不大于±5%，如果分析仪的线性误差超过±5%，需查找原因，重新校准和检查，直到符合要求。

③响应时间：记录分析仪对高、中浓度标准气体的响应时间。

④零点漂移：仪器通入零气，记录零点初始值，按调零键；24h后，再通入零气，记录零点值。检查仪器24h零点漂移，仪器24h零点漂移不得超过仪器满量程的±2.5%。

⑤量程漂移：仪器通入50%~100%满量程标准气体，记录通入标准气体初始测定值，按校准键；24h后，再通入同一标准气体，记录标准气体测定值，检查仪器24h量程漂移，仪器24h量程漂移不得超过仪器满量程的±2.5%。

⑥相对准确度：取参比方法与CEMS同时间区间测定值组合一个数据对，获取9个以上数据对，至少取9个数据对用于相对准确度的检查，相对准确度不得大于15%；当参比方法测二氧化硫浓度平均值低于715mg/m<sup>3</sup>时，CEMS和参比方法测定结果平均值之差的绝对值应不大于57mg/m<sup>3</sup>。

#### (2) 测定

①二氧化硫的测定：由二氧化硫气体分析仪连续测定烟气中二氧化硫浓度。

②烟气流速、含湿量和其他参数的测定：见本章三、烟气参数的测定。

### 4. 计算

#### (1) 校准误差

$$C_{e1} = (C_{\text{测}} - C_{\text{标}}) / C_{\text{标}} \times 100\%$$

式中：C<sub>e1</sub>——校准误差；

C<sub>测</sub>——测定标准气体浓度平均值；

$C_0$ ——标准气体浓度值;  
 $i$ ——第  $i$  种浓度标准气体。

## (2) 线性误差

$$L_{ei} = (C_{di} - C_{0i}) / C_{0i} \times 100\%$$

式中:  $L_{ei}$ ——线性误差;  
 $C_{di}$ ——测定标准气体浓度平均值;  
 $C_{0i}$ ——标准气体浓度值;  
 $i$ ——第  $i$  种浓度标准气体。

## (3) 零点漂移

$$\Delta Z = Z_1 - Z_0$$

$$Z_d = \Delta Z / R \times 100\%$$

式中:  $\Delta Z$ ——零点漂移绝对误差;  
 $Z_0$ ——零点读数初始值;  
 $Z_1$ ——第  $i$  次零点读数值;  
 $Z_d$ ——零点漂移;  
 $R$ ——仪器满量程值。

## (4) 量程漂移

$$\Delta S = S_i - S_0$$

$$S_d = \Delta S / R \times 100\%$$

式中:  $\Delta S$ ——量程漂移绝对误差;  
 $S_0$ ——量程读数初始值;  
 $S_i$ ——第  $i$  次量程读数值;  
 $S_d$ ——量程漂移。

## (5) 相对准确度

$$RA = \frac{|\bar{d}| + |cc|}{RM} \times 100\%$$

式中:  $RA$ ——相对准确度。

$$\overline{RM} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n RM_i$$

式中:  $n$ ——数据对的个数;  
 $RM_i$ ——第  $i$  个数据对中的参比方法测定值。

$$\bar{d} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n d_i, \quad d_i = RM_i - CEMS_i$$

式中:  $d_i$ ——每个数据对之差;  
 $CEMS_i$ ——第  $i$  个数据对中的 CEMS 法测定值。

注: 在计算数据对差的和时, 保留差值的正、负号。

其中: 置信系数 ( $cc$ ) 由  $t$  表查得的统计值和数据对差的标准偏差表示:

$$CV = \pm t_{f,0.95} \frac{S}{\bar{x}}$$

式中:  $t_{f,0.95}$ ——由  $t$  表查得,  $f=n-1$ ;

$S$ ——参比方法与 CEMS 法测定值数据对差的的标准偏差。

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (d_i - \bar{d})^2}{n-1}}$$

CEMS 按编制的程序经过计算, 自动显示和打印标准状态下十烟气中二氧化硫的质量浓度、折算浓度和排放速率。

## 5. 说明

①应严格按仪器操作说明书提出的方法对仪器进行日常维护和定期检查, 并在规定的时间内清洁直接与烟气接触的光学镜片, 清洗过滤器, 更换滤料和易损件。

②本方法对仪器的零点漂移、量程漂移检查作了原则性规定。实际检测时, 应以仪器生产厂家提供的操作方法为准。

③烟气含湿量和烟气绝对压力可连续监测; 可用手工方法测定后, 将测定值输入 CEMS。

④定电位电解法连续测定二氧化硫的有关说明见本章 5.1(4) 定电位电解法。

⑤选择仪器满量程时, 应考虑样品气体中二氧化硫的浓度在满量程的 20%~80% 之间。

## 六、氮氧化物测定

### 1. 原理

#### (1) 红外线吸收法

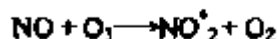
利用一氧化氮在红外区  $5.3\mu\text{m}$  附近的光吸收, 测定一氧化氮; 将二氧化氮转化为一氧化氮后再进行测定, 由一氧化氮和二氧化氮的测定结果相加得到氮氧化物的测定值。

#### (2) 紫外线吸收法

利用一氧化氮在紫外区 ( $195\sim 225\text{nm}$ ) 附近和二氧化氮在紫外区 ( $350\sim 450\text{nm}$ ) 附近的光吸收, 测定一氧化氮和二氧化氮。因为一氧化氮与二氧化氮和二氧化硫的吸收区有一部分重叠, 所以要运用多组分运算方式除去二氧化硫的干扰。

#### (3) 化学发光法

利用一氧化氮与臭氧反应生成二氧化氮的过程中产生化学发光, 根据在波长  $590\sim 875\text{nm}$  附近产生的化学发光强度测定一氧化氮, 发光强度与样气中一氧化氮的浓度成正比。

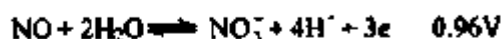
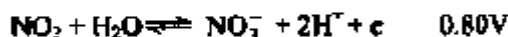


在上式中, NO 转化成  $\text{NO}_2^*$  时, 一部分  $\text{NO}_2^*$  (约 10%) 处于激发态, 在回到基态时, 过量的能量则以光能的形式释放出来。用光电倍增管将此光能转换成电流, 测得一氧化氮, 将样气中的  $\text{NO}_2$  还原成 NO 后再测定。由一氧化氮和二氧化氮的测定结果相加得到氮

氧化物的测定值。

#### (4) 定电位电解法

样气透过透气薄膜进入电解槽，使在电解液中扩散并吸收的一氧化氮和二氧化氮在一定的氧化电位下进行电解，根据电解电流求出一氧化氮和二氧化氮的浓度。一氧化氮和二氧化氮的氧化反应及其各自的固有氧化电位如下：



$\text{O}_2$  的氧化电位是 2.07V，比  $\text{NO}_2$  的氧化电位高，所以没有干扰。 $\text{N}_2$ 、 $\text{CO}_2$  因其电化学惰性也没有影响。 $\text{SO}_2$  的氧化电位是 0.17V，比  $\text{NO}_x$  的氧化电位低，所以有影响，测定时应消除其影响。

## 2. 采样系统和装置

### (1) 采样系统

①~③探头滤料、探头材质、采样管材质与本章五、测定二氧化硫的要求相同。

④完全抽取加热式采样，对温度调节器和加热器的要求与本章五、对测定二氧化硫的要求相同。

### ⑤ 转化器：

a. 采用红外线吸收法测定氮氧化物时，转化器将样品气体中的  $\text{NO}_2$  转化为  $\text{NO}$  的转化效率应不低于 90%。如果能证实排气中的  $\text{NO}_2$  浓度低于氮氧化物浓度的 5%，则不需要将  $\text{NO}_2$  转化为  $\text{NO}$ 。排气中有  $\text{NH}_3$  时，在温度  $> 350^\circ\text{C}$  时， $\text{NH}_3$  分解生成  $\text{NO}$ ，影响测定。为消除温度的影响，应控制转化器的温度在  $190^\circ\text{C}$  左右。

b. 采用化学发光法测定氮氧化物时，转化器将样品气体中的  $\text{NO}_2$  转化为  $\text{NO}$  的转化效率应不低于 90%。如果能证实排气中的  $\text{NO}_2$  浓度低于氮氧化物浓度的 5%，则不需要将  $\text{NO}_2$  转化为  $\text{NO}$ 。排气中有  $\text{NH}_3$  时，应使用低温（最大  $350^\circ\text{C}$ ）转化器；排气中没有  $\text{NH}_3$  时，可用不锈钢高温（ $650^\circ\text{C}$ ）转化器。

如果不能证实样品气体中  $\text{NO}_2$  浓度低于氮氧化物浓度的 5%，必须在监测排气前检测  $\text{NO}_2$  转化器的转化效率。

### (2) 仪器

- ①技术指标：见“表 5-5-2 气体分析仪主要技术指标”。
- ②仪器：红外线吸收、紫外线吸收、化学发光、定电位电解分析仪。
- ③获取数据系统：与本章五、对二氧化硫测定的要求相同。

### (3) 标准气体

- ①零气：纯净空气或氮气，含有待测气体的浓度应低于分析仪满量程的 0.25%。
- ②一氧化氮低浓度气体：分析仪满量程的 20%~30%。
- ③一氧化氮中浓度气体：分析仪满量程的 50%~60%。
- ④一氧化氮高浓度气体：分析仪满量程的 80%~100%。

标准气体有效期在一年以上（含一年），不确定度不超过  $\pm 2\%$ 。



### 3. 测量方法

#### (1) 测量前准备工作

①~⑤见本章五、测定二氧化硫前的准备工作。

⑥当参比方法测定  $\text{NO}$ 、 $\text{NO}_2$  (氮氧化物以  $\text{NO}_2$  计) 浓度平均的低于  $335\text{mg}/\text{m}^3$  和  $513\text{mg}/\text{m}^3$  时, CEMS 和参比方法测定结果平均值之差的绝对值应不大于  $27\text{mg}/\text{m}^3$  和  $41\text{mg}/\text{m}^3$ , 其余同本章五、测定二氧化硫前的准备工作中⑤。

#### (2) 测定

①氮氧化物的测定: 由氮氧化物气体分析仪连续测定烟气中氮氧化物浓度。

②烟气流速、含湿量和其他参数的测定: 见本章三、烟气参数的测定。

### 4. 计算

校准误差、线性误差、零点漂移、量程漂移、相对准确度等的计算见本章五、二氧化硫的测定中的计算。

### 5. 说明

①应严格按仪器操作说明书提出的方法对仪器进行日常维护和定期检查仪器, 并在规定的时间内清洁直接与烟气接触的光学镜片, 清洗过滤器, 更换滤料、催化剂和易损件。

②本方法对仪器的零点漂移、量程漂移检查作了原则性规定, 实际检测时, 应以仪器生产厂家提供的操作方法为准。

③烟气含湿量和烟气绝对压力可连续监测; 可用手工方法测定后, 将测定值输入 CEMS。

④定电位电解法连续测定氮氧化物的有关说明见本篇第四章二(三)。

⑤选择仪器满量程时, 应考虑样品气体中氮氧化物浓度在满量程的 20%~80% 之间。

## 七、排放浓度和排放总量计算

见本篇第一章四、排放浓度、排放量的计算。

## 八、质量保证与质量控制

### (一) 安装的质量保证

1) 安装位置应符合本章规定要求, 测定路径不得有水雾和水滴出现, 当对颗粒物 CEMS 进行相关校准达不到技术要求时, 应作如下检查:

①参比方法的测试过程。

②采样位置。

③采样仪器的可靠性。

④固定源运行状况, 特别是净化设施的运行状况。

⑤颗粒物组成、分布的变化。

⑥校准数据的数量和数据的分布。

经检查排除安装位置以外的其他原因时，应选择符合要求的位置安装 CEMS，重新进行检测。

2) 对于光衰减法和光闪烁法颗粒物 CEMS，安装时应保证光路的准直。对于后向散射法颗粒物 CEMS，安装时应保证保护气的风压大于烟气压力，保护与烟气接触的光学视窗的清洁。对于β射线法颗粒物 CEMS，应保证采样嘴正对烟气流方向，防止颗粒物在皮托管开口处和抽气管路沉积。

3) 原则上要求一个固定污染源（锅炉、工业炉窑、焚烧炉等）安装一套 CEMS。若一个固定污染源排气先通过多个烟道（或管道）后进入该固定污染源的总排气管时，应尽可能将 CEMS 安装在总排气管上，但要便于用参比方法校准颗粒物 CEMS 和烟气流速 CEMS；不得只在其中的一个烟道（或管道）上安装 CEMS，并将测定值作为该源的排放结果；但允许在每个烟道（或管道）上安装相同测定探头，每个探头在每小时的监测时间相同，总监测时间不得少于 45min。当只在多个固定污染源排气汇总管上安装 CEMS 时，需征得当地环保行政主管部门同意。

4) 测定颗粒物的参比方法是以 S 型皮托管测定烟气流速实现等速采样的，当流速在 5m/s 以下，用 S 型皮托管测流速比较困难，测定结果准确度差，因此，参比方法采样点应尽可能选烟气流速大于 5m/s 的位置。

5) 锅炉烟尘最高允许排放浓度是指除尘器出口过量空气系数在规定值时的烟尘浓度，因此颗粒物 CEMS 探头应尽可能安装在离除尘器出口较近又满足本章要求的位置上。

6) 设置的采样平台必须易于到达，有足够的工作空间，便于操作；必须牢固并有符合安全要求的防护措施；采样平台设置在高空时，应有通往平台的舷梯或升降梯。当 CEMS 安装在矩形烟道时，若烟道截面的高度大于 4m，则不宜在烟道顶层开设手工采样孔；若烟道截面的宽度大于 4m，则应在烟道两侧开设手工采样孔，并设置符合要求的多层采样平台。当 CEMS 安装在烟囱上时，通常安装位置位于烟囱高度的 1/3 处。

7) 为保证准确地校准颗粒物 CEMS 和烟气流速连续测量系统，颗粒物 CEMS 和烟气流速连续测量系统应尽可能安装在流速大于 5m/s 的位置。

8) 完全抽取式采样法从探头到除湿装置或分析器的整个管路，其倾斜度不得小于 5°。

9) 气态污染物 CEMS 相对准确度达不到要求，按下式对 CEMS 测定数据进行调节，经调节仍不能准确测定时，应选择有代表性的位置安装 CEMS，重新进行检测。

$$CEMS_{adj} = CEMS_i \cdot E_{ac}$$

式中：CEMS<sub>adj</sub>——CEMS 在 i 时间调节后的数据；

CEMS<sub>i</sub>——CEMS 在 i 时间测得的数据；

E<sub>ac</sub>——偏差调节系数。

$$E_{ac} = 1 + \bar{d} / \overline{CEMS}$$

式中： $\bar{d}$ ——数据对差的平均值；

$\overline{CEMS}$ ——CEMS 测定数据的平均值。

10) 采用稀释系统测定气态污染物时，按下式换算成干烟气中污染物浓度：

①稀释样气未除湿：

$$C_d = C_w / (1 - X_w)$$

式中： $C_d$ ——干烟气中被测污染物浓度值， $\text{mg}/\text{m}^3$ ；  
 $C_w$ ——CEMS测得的湿烟气中被测污染物浓度值， $\text{mg}/\text{m}^3$ ；  
 $X_w$ ——烟气中水分含量体积百分数，%。

②稀释样气被除湿：

$$C_d = C_{nd} (1 - X_w / r) / (1 - X_w)$$

式中： $C_{nd}$ ——CEMS测得的干样气中被测污染物的浓度， $\text{mg}/\text{m}^3$ ；  
 $r$ ——稀释比。

11) 室内安装CEMS测试和数据采集、处理子系统时，房间内应尽可能安装空调，保持环境清洁，空气相对湿度 $\leq 85\%$ 。

## (二) 校准时质量保证

①对颗粒物CEMS进行相关校准时，必须有专人负责监督工况，厂方应根据校准工作的要求调整工况或净化设备的运行参数，在测试期间保持相对稳定。

②为了减少测定误差，保证结果的准确度，建议使用自动跟踪烟尘采样器，在测定前进行运行检查，保证采样器功能正常。

③参比方法在测定断面每采一次颗粒物样品时，采样量应不低于 $10\text{mg}$ 或采气量不低于 $0.5\text{m}^3$ 。

④参比方法测定气态污染物时，采样前和采样后（立即进行）必须用标准气体进行校准，测定标准气体的相对误差不应超过 $\pm 5\%$ ，超过规定时，应对测定值进行修正。

⑤为了保证获得参比方法与气态污染物CEMS在同时间区间的测定数据，对于完全抽取式和稀释抽取式CEMS应扣除气态污染物到达污染物检测器的时间（滞后时间）和CEMS的响应时间。气态污染物到达污染物检测器的时间按下式估算：

$$t = V/Q_s$$

式中： $t$ ——滞后时间， $\text{min}$ ；

$V$ ——导气管的体积， $\text{L}$ ；

$Q_s$ ——气体通过导气管的流速， $\text{L}/\text{min}$ 。

⑥原则上不得用与气态污染物CEMS测试原理相同的参比方法检测CEMS的性能。

⑦对于完全抽取式和稀释抽取式气态污染物CEMS，当进行零点和量程校准时，原则上要求零气和标准气体与样品气体通过的路径（如：采样管、过滤器、洗涤器、调节器）相同。

⑧对于直接测量气体污染物CEMS，当进行零点和量程校准时，原则上要求导入零气和标准气体进行校准。

⑨靶式流量计适合安装在水平烟道（或管道）上测定烟气的流速。

## (三) 运行质量保证

### 1. 运行检查

进行运行检查并作好记录，它包括规定时间内的零点和校准检查；每日的观测检查；如真空表和压力表、空气压缩机、制冷器、转子流量计、控制板上指示灯、保持恒流采

样的真空度、采样流量、管路加热、保温、告警情况等，以确定系统功能是否正常。

## 2. 日常维护

定期进行日常保养并作好记录，它包括更换滤料、过滤器、除湿剂，清除与烟尘接触器件上的积尘、清洗隔离烟气与光学探头的玻璃视窗、更换电机轴承、重新更换泵、更换灯等。根据系统器件的具体情况，其周期可从30d到1年或更长时间，可由试验和误差来确定。

对CEMS的日常维护提出以下基本要求：

### (1) 颗粒物CEMS

①至少每个月更换一次空气过滤器。

②至少每3个月清洗一次隔离烟气与光学探头的玻璃视窗，检查一次仪器光路的准直情况。

### (2) 气态污染物CEMS

①至少每3个月更换一次采样探头滤料。

②至少每3个月更换一次净化稀释空气的除湿、除尘等的材料或按仪器使用说明书中的规定定期更换。

③必须使用在有效期内的标准物质。

④必须每天放空空气压缩机内冷凝水。

⑤至少每3个月清洗一次隔离烟气与光学探头的玻璃视窗，检查一次仪器光路的准直情况。

### (3) 流速CEMS

至少每3个月从烟道（或管道）取出测速探头，人工清除沉积在上面的烟尘。

当要延长维护时间周期时，应通过验证证明可行。

## 3. 审查系统的运行

通过审查指出系统运行中存在的问题和需要改善预防性维护的措施，并告知操作人员需要进行补偿性保养。

补偿性保养（非日常性保养）是在系统或部件出现故障时进行的保养。系统发生某一故障时，在日常维护中进行运行检查时可能没有发现，但在审查性能时可能发现系统故障。通过这些措施，逐渐建立完善的预防性维护保养程序，将有助于操作人员预测系统部件的故障率，如果改变预防性维护保养时间表，使更换部件的日期与部件的故障率一致，将减少系统发生故障的次数。

## 4. 校准漂移规定

### (1) 校准

#### 1) 颗粒物CEMS:

①具有自动校准功能的仪器，应每24h自动校准一次仪器零点和量程。

②手动校准的仪器，至少每3个月用校准装置校正仪器的零点和量程。

#### 2) 气态污染物CEMS:

①至少 7d 用零气和高浓度标准气体或校准装置校准一次仪器零点和量程,并检查响应时间。

②校准时间周期超过 7d 时,应按本章的方法,证明该期间气态污染物 CEMS 相对准确度  $RA \leq 15\%$ 。

校准检查可用手工方法或自动方法,通常由 CEMS 控制器或计算机自动启动,按两个水平进行校准检查:低水平值(0 或 0%~20%的量程值),高水平值(50%~100%的量程值)。

### (2) 校准漂移规定

#### 1) 颗粒 CEMS:

①24h 的零点漂移应不超过量程值的  $\pm 2\%$ 。

②24h 的量程漂移应不超过量程值的  $\pm 5\%$ 。

#### 2) 气态污染物 CEMS:

①24h 的零点漂移应不超过量程值的  $\pm 2.5\%$ 。

②24h 的量程漂移应不超过量程值的  $\pm 2.5\%$ 。

对  $\text{SO}_2$ 、 $\text{NO}_x$  CEMS 当漂移不超过量程值的 5% 时,不必调节系统。例如,若量程值为  $2860\text{mg}/\text{m}^3$ ,除非漂移超过  $\pm 143\text{mg}/\text{m}^3$ ,否则不需调节漂移。当然,如果必要的话,可以采用更严格的指标。

### (3) 记录

自动校准漂移的 CEMS,必须记录自动调节前的浓度,而且还要记录调节的量。

### (4) 系统失控

当低水平(零)或高水平校准漂移结果连续 5d 超过规定漂移指标的 2 倍,则系统失控,失控期间,数据无效。失控时间不能用于系统有效利用率计算,有效利用率(以%表示)规定如下:

$$\text{系统有效率}(\%) = \frac{\text{系统总运行小时}}{\text{排放源总运行小时}} \times 100\%$$

## 5. 检查安装现场

定期对系统进行检查,检查工作包括系统的配置、安装、运行,应列出检查清单。

### (1) 系统的配置

①系统的配置是否按当初批准进行配置?

②系统的配置是否按已证明适用于监控要求进行配置?

③是否对系统进行过可能会对性能产生重大影响任何改动?

④上次检查后是否更换过重要部件?

### (2) 系统状况——烟道或管道安装地点

#### 1) 安装系统的现场条件如何?

①是否很难到达工作地点? 舷梯是否牢固,电梯是否能正常工作? 维修人员是否愿意每天检查一次工作地点? 或一周一次? 或从不检查?

②工作地点是否有防护? 管道和烟肉之间是否有防护? 狭小通道上是否有防护? 维修人员在不利的现场条件下是否能进行维修?

- ③安装点的振动是增强或是减弱?
  - ④烟道的静压?
  - ⑤工作地点是否有积水? 设备内是否进水?
  - ⑥安装点附近的飞灰是否落入管道中?
  - ⑦周围的环境空气条件如何? 是否有飞灰? 是否有二氧化硫或其它气体的气味? 周围的污染物是否影响 CEMS 的安装?
  - ⑧安装点的卫生状况如何? 是否清扫?
- 2) 采样探头和检测器: 清洁? 脏? 维护保养得好?
- ①装置上是否覆盖了大量灰尘或飞灰?
  - ②法兰盘上的螺栓是否已生锈? 采样探头或装置近来是否被移动过?
  - ③装置是否被腐蚀?
  - ④垫片、加热保护套、胶管、电缆等塑料或橡胶部件的状况怎样?
- 3) 采样探头状况如何?
- ①滤料、过滤器是否变成黑色? 明显被颗粒物堵塞?
  - ②是否有烟尘附在探头上, 结成块?
  - ③探头是否随烟气的流动而摆动?
- 4) 安装在烟道上的仪器状况如何?
- ①鼓风机 (直接测量气体检测器和不透明度检测器) 上的空气过滤器是否干净? 空气是否供给直接与烟气接触的窗口?
  - ②烟气调节器 (冷凝器) 工作是否正常? 脱水管状况如何, 是否按要求的流量供给与样气反相流动的干气体?
  - ③保护开关是否跳闸?
  - ④现场运行指示灯或报警灯所处状态?
  - ⑤现场显示值是否异常? 原因何在?
  - ⑥现场显示值和控制室内显示值的关系?
  - ⑦皮托管测压孔或热平衡法测速仪的热传感器探头、靶式流量计的测速靶是否积尘? 影响流速的测定? 是否需要清洗?
- 5) 标准气体?
- ①放置位置?
  - ②记录钢瓶的编号和标签上的信息 (浓度值、气体供应者、有效期), 钢瓶气使用时间是否超过规定时间?
  - ③记录每个钢瓶上压力调节器的压力: 瓶的初始压力、瓶现在的压力和供气压力。
  - ④压力调节器是否受腐蚀? 使用的连接件是否适合于酸性气体?
  - ⑤供气管路和连接件的状况如何? 连接件是否受到损坏或腐蚀或出现其他不正常的现象?
- 6) 如有可能, 在安装现场观测气体的校准和反吹采样探头时间周期?
- 7) 检查不透明度颗粒物 CEMS 和跨烟道气态污染物 CEMS 时应注意以下几点:
- ①准直 (检查光路准直)?
  - ②输送净化空气管路的状态 (是否有裂缝, 连接松动)?

③净化空气用电机的状况 (电机的噪声, 振动)?

④净化空气过滤系统的状况?

⑤电缆的状况?

⑥光闸系统的状况?

### (3) 电缆

当从安装采样探头的烟道或管道步行去 CEMS 分析仪机柜或安装 CEMS 控制室时, 应注意以下几点:

①从采样探头到调节系统, 管路的倾角是否不低于  $5^\circ$ ?

②子母线是否打圈和扭结?

③子母线是否后折或自己碰在一起或与其他的子母线碰在一起?

④是否存在没有加热的部分 (如: 两条母线的接头处或采样探头组件的后面或调节系统的前面)?

⑤电缆走线是否正确和得到保护?

⑥电缆是否在动力线的附近或与动力线连在一起, 是否在电动机的附近或产生强电磁场装置区域?

⑦无论是加热和不加热的管路, 从采样孔到调节系统管路的状况如何? 是否腐蚀? 变脏? 变脏? 是否损坏, 接头松动或需要更换或修复?

## 6. 检查机柜或控制室

CEMS 机柜或控制室通常有样品调整系统、控制系统、分析器和数据处理系统, 主要检查以下方面并作好记录。

### (1) 系统状况——调节系统 (抽取系统)

①样品气体在多大的压力或真空度或流量下进入调节系统?

②采用什么样的技术分离样品气体中的水?

③调节系统中的冷凝水是怎样除去的? 冷凝水对污染物气体的吸收程度有多大? 冷凝剂中会不会生长藻类?

④如果冷凝器排水管放在外面, 在冬季排水会不会在管的排口结冰?

⑤在聚四氟乙烯管路中, 是否可见冷凝水?

⑥管路排列整齐或零散? 有没有管道发生变化的迹象?

⑦连接件、阀门等是否被腐蚀或泄漏?

⑧细颗粒物过滤器的状态如何? 干净或是变脏? 多长时间更换一次? 最近一次是什么时候更换的?

⑨采样泵的状况如何? 是否受腐蚀, 噪声, 泄漏? 最近一次是什么时候更换膜片和轴承的? (从维修记录核实)

⑩记录系统中气体流量 (转子流量计) 读数和压力读数, 它们与上次检查时的读数是否一致? 是否与操作手册中规定的读数一致? 是否用支管把气体分配到不同的分析器? 气路是否有管路漏气?

### (2) 系统状况——监控板和监控器

①仪器控制面板上的指示灯和报警器等状况如何?

- ②分析仪显示的读数是否清晰? 显示值是否异常?
- ③检查分析仪的零点和量程值(与以前的数据比较)。
- ④检查并记录仪器的参数值, 如灯电压、自动增益控制等(假定本程序不影响分析器的运行和数据的记录), 与操作手册中规定值比较。
- ⑤对于颗粒物 CEMS, 检查排放烟尘质量浓度与 CEMS 显示物理量的相关系数是否符合要求? 在颗粒物 CEMS 上是怎样设定的?

### (3) 系统运行

1) 谁负责以下工作:

①系统运行?

②校准?

③维护?

④审查?

⑤报告?

2) 检查以下内容:

①一周用多少小时维护系统?

②最近一次检查存在的最大困难是什么?

③在应急服务中, CEMS 供应者的表现如何? 零部件是否及时交付? 零部件的质量如何? 零部件的费用?

## 7. 检查记录和数据

如果有 CEMS 质量保证计划, 检查时应严格按照计划逐条检查。检查时, 提供的文件包括检查表、记录本、管理报告或测试报告。通过检查可发现存在的问题并就改善 CEMS 的运行和维护提出建议。

检查维修、更换部件和异常情况的记录。检查更换标准气体钢瓶的日期和新标准气体的浓度记录; 检查更换滤料和过滤器的次数、调整光源准直的次数、清洗窗的次数、清洗安装在烟道或管道上仪器积尘的次数, 以及更换灯等情况的记录和重复发生的故障的记录。

为确保系统记录本的完整性和连贯性, 每天、每周、每月都要对记录进行检查。

同时还要检查别的记录, 比如每季内部质量保证审查报告, 性能审查结果记录。

建议保留记录时间不少于两年, 建议每 30d 审查一次记录的数据, 至少每 3 个月审查一次维修记录, 审查超标排放时期的数据, 检查记录数据与报告数据的一致性, 是否有解释。当审查数据记录时, 应注意以下问题:

- ①遗漏的数据。
- ②补充的缺失数据。
- ③异乎寻常的噪声或“干扭”数据。
- ④矛盾的数据和变化的趋势。
- ⑤对控制器和排放源故障时间的注释。
- ⑥超标排放的解释。
- ⑦打印的故障或告警标记。



## 8. 性能检测

进行性能检测,是为评价 CEMS 系统的准确度,日常维护和校准漂移检测并不能确保数据的准确,但通过适当的检测方法,评价检测结果就能判断数据是否准确。

最常见的方法是用标准气体检测气态污染物 CEMS 的性能,光学过滤器用于光电分析仪或不透明度测试仪性能的检测,包括:

### (1) 性能检测的方法

- ①用于手工过滤称量法检测颗粒物 CEMS 的准确度。
- ②用参比方法检测气态污染物 CEMS 的相对准确度。
- ③用安装在机动车上的仪器进行检测。
- ④用便携式测试仪进行检测。

### (2) 性能检测周期

- ①颗粒物 CEMS 准确度检查,至少一年一次。
- ②气态污染物 CEMS 相对准确度检查至少半年一次,除用 3 组数据代替 9 组数据外,其余与相对准确度测试方法相同。
- ③气态污染物 CEMS 校准误差检查至少半年一次,用标准气体检测。

检查的目的在于让 CEMS 操作人员对系统可能发生的问题保持警惕。检测时,可能出现每天校准检查难以发现的许多问题。

### (3) 标准气体检测

1) 完全抽取和稀释抽取式气态污染物 CEMS: 标准气体检测原则上是将气体从采样探头导入,通过采样系统所有部件。

#### 2) 直接测量式气态污染物 CEMS:

①探头插入烟道直接测量式气态污染物 CEMS: 与对抽取式气态污染物 CEMS 的检测类似,使标准气体充满检测样品的气室,压力约大于烟气静压,防止烟气通过陶瓷过滤器进入气室。标准气体的压力太大,其浓度会高于实际值,导致错误的读数,使标准气体的流量超过操作手册推荐流量 0.5L/min,以确定是否存在这种影响。

对于不过滤烟尘,探头插入烟道直接测量式气态污染物 CEMS,可从烟道或管道移出探头,密封检测室(有气体进、出口),通入标准气体进行检测。

②跨烟道直接测量式气态污染物 CEMS: 将一根通气管连接到 CEMS 的测量光路上,对跨烟道直接测量式气态污染物 CEMS 进行检测。管作为一种“假烟道”,为了获得与测量光路长度一致的光学长度,需要按以下的方法确定标准气体的浓度。

例如:测量光路长度(烟道直径)10m,SO<sub>2</sub>浓度 500ppm,光学长度为 500×10=5000ppm·m。

如果通气管有 1cm (0.01m) 的测量路径,要到达同样的光学长度,钢瓶气的浓度应为 5000/0.01=500000ppm,500000ppm 相当于浓度为 50% 的 SO<sub>2</sub>。

在烟道两侧安装一根跨烟道的管,使光路通过充满零气或标准气体的管,进行标准气体检测,有很大的难度。采用模拟零点和根据已知的光路长度(A)(烟道直径)与安装在仪器内部的已知长度(B)的通气管及仪器的量程程(R),将 R×A/B 编在仪器的软件中,当通入标准气体后,仪器根据 R×A/B 显示测定值,但只能检查部分电学和光学部件而不是

检测所有起作用的电学和光学器件(如:发射器、接受器、分析仪)的性能。

典型的钢瓶气体审查是用两个审查气体检测 CEMS:一个为 20%~30%的满量程值,另一个为 50%~60%的满量程值。每个审查气体各三次相互交替地检测 CEMS。每次注入都要有足够的时间直到浓度读数稳定。对于测定多组分的仪器,当读数稳定时,可能需要监测几个测定周期。当进行审查时,CEMS 操作人员应换一个备用的数据采集系统。

钢瓶气体审查准确度的计算:

$$A = (C_m - C_g) / C_g \times 100\%$$

式中: A——CEMS 分析器的钢瓶气体审查准确度, %;

$C_m$ ——审查期间分析器响应值的平均值;

$C_g$ ——审查气体的保证值。

如果 A 超过  $\pm 15\%$ , 则 CEM 系统失控, 失控周期从审查结束时开始计。

为进一步获取系统的数据, 可调整审查方法, 主要有以下几点变化:

- ①除两个审查气体外还使用零气。
- ②使用浓度与排放标准相一致的审查气体。
- ③使用与烟气污染物浓度相一致的审查气体。
- ④用稀释系统产生不同浓度的气体。
- ⑤用每种气体只检测系统两次。
- ⑥在分析器的校准口, 用审查气体检测分析器。

以上几点对查明 CEMS 的故障特别有用。审查时可能不需要钢瓶装零气, 因为  $\text{NO}_x$  审查气体的读数可作为  $\text{SO}_2$  的零点读数。使用与排放污染物平均浓度接近的审查气体更为可取。

在分析器的校准口(而不是在探头)检测分析器, 是对照用于校准分析器的量程气体校核审查气体的简易方法。如果分析器显示审查气体的读数离审查气体的保证值甚远, 它可能表明量程气体已变质或标注的值不正确。如果从探头进行检查的结果不理想, 通过在分析器上检测审查气体可能有助于发现并修理系统的故障。

#### (4) 标准气体

要求使用贮存在铝或不锈钢瓶中, 有效期在一年以上(含一年), 不确定度不超过  $\pm 2\%$  的标准气体。如果 12 个月后, 还剩下大量的气体, 需重新检测气体, 测定值必须在原保证值的 5% 之内。

#### (5) 对不透明度仪进行检查

清洁不透明度仪玻璃视窗, 把检查装置安装在发射/接收器上, 通过调节检查装置获得模拟零点值, 其值应与由发射/接收器零点反射镜确定的假设零点值相同, 然后每 2min, 将一个滤光片放入装置中, 共放入 3 个滤光片, 记录不透明度仪对每个滤光片瞬时(没有平均)响应的稳定值, 重复操作 5 次。校准误差的计算与用于确定不透明度仪性能技术条件中的校准误差的计算完全相同, 如果每一个滤光片的校准误差小于 3%, 则不透明度仪通过性能检查。

通过校准误差来检查不透明度仪的性能, 不是检查不透明度仪的绝对准确度。在不透明度监测中, 涉及许多其它因素, 比如系统的准直和烟道截面零点的变化, 但通过性能检查能够指出可能影响不透明度监测的问题, 其中大多数问题是可纠正的。

#### (6) 相对准确度检查

大多数气态污染物 CEMS 很容易达到用标准气体进行检查的指标。大多数情况下,只是比较标准气体的参考值和 CEMS 的测量值。

相对准确度检测是最重要的检查技术,因为 CEMS 的性能检测和管理验收是建立在某种检测基础上的。在我国通常要求对受控的排放源每年进行一次检测,其方法与 SO<sub>2</sub>、NO<sub>x</sub> 排放连续监测系统性能技术条件中相对准确度检测方法完全相同。当相对准确度超过参比方法平均值的 15%,则称 CEMS 失控。如果 CEMS 失控,必须采取纠正措施并重新进行相对准确度检测,以确定系统是否重新正常运行。

可通过减少相对准确度检测中的测试次数进行检查。由本章五、3.测量方法 3) 中④规定的 9 次以上测试,改为用 3 次测试进行相对准确度检查。减少测试次数可影响数据的统计。

减少测试次数后,数据统计值中没有置信系数。通过把国家有关烟气排放连续监测系统技术要求中规定的相对准确度不大于 15% 提高到相对准确度检查时为 10% 的办法,来弥补置信系数所起的作用。相对准确度检查结果大于 10% 时,CEMS 失控。

失控期间所获得的数据不能用于评估排放是否达标,也不能计算在 CEMS 有效使用时间内。

#### (7) 性能检测报告

性能检测报告至少应包括以下信息:

- ①污染源单位的名称和地址。
- ②CEMS 的认证和安装位置。
- ③制造厂和每台监测仪器的型号。
- ④检查准确度的结果,确认系统恢复控制后审查准确度的结果。
- ⑤参比方法检查样品的结果(如果进行了参比方法检测)。
- ⑥确认 CEMS 失控时,采取纠正措施情况的概要。

## 第六章 机动车尾气监测

机动车排放尾气中主要有碳粒、一氧化碳、碳氢化合物及氮氧化物等。测定方法分别为滤纸烟度法(烟度)、重量法(颗粒物)、不分光红外线吸收法(一氧化碳、碳氢化合物)、氢火焰离子化法(碳氢化合物)、化学发光法和非扩散紫外线谱吸收法(氮氧化物)。监测机动车排放尾气中污染物应根据需要和条件而定。测试方法标准列表 5-6-1。本章主要介绍烟度和汽油车排放一氧化碳和碳氢化合物的监测。

表 5-6-1 机动车排放尾气的测试方法

标准及编号	测试项目及方法				
	滤纸 烟度法	重量法	不分光 红外线法	不分光红外线法 氢火焰离子化法	化学发光法 非扩散紫外法
GB3847-1983 汽油车柴油机全负荷烟度测量方法	烟度	—	—	—	—
GB/T3846-1993 柴油车自由加速烟度的测量	烟度	—	—	—	—
GB/T3845-1993 汽油车排气污染物的测量 总速法	—	—	一氧化碳	碳氢化合物*	—
HJ/T26.1-1999 轻型汽车排放污染物测试方法 排气污染物的测试	—	颗粒物	氧化碳	碳氢化合物	氮氧化物**
GB/T14761-1999 汽车排放污染物限值及测试方法	—	颗粒物	氧化碳	碳氢化合物	氮氧化物**
GB17691-2001 车用压燃式发动机排气污染物限值 及测量方法	—	—	氧化碳	碳氢化合物	氮氧化物
GB14762-2002 车用点燃式发动机 及车用点燃式发动机汽车排气污染 物排放限值及测量方法	—	—	氧化碳	碳氢化合物	氮氧化物
GB14621-2002 摩托车和轻便摩托 车排气污染物排放限值及测量方法 总速法	—	—	氧化碳	碳氢化合物*	—

标准及编号	测试项目及方法				
	滤纸 烟度法	重量法	不分光 红外线法	不分光红外线法 氧火焰离子化法	化学发光法 非扩散紫外法
GB14622—2002 摩托车排气污染物 排放限值及测量方法 T况法	—	—	氧化碳	碳氢化合物	氮氧化物
GB18176—2002 轻便摩托车排气污 染物排放限值及测量方法 T况法	—	—	一氧化碳	碳氢化合物	氮氧化物

碳氢化合物”；不分光红外线法；碳氢化合物；氧火焰离子化法；氮氧化物”；化学发光法或非扩散紫外  
法吸收法；氮氧化物；化学发光法

## 一、烟度

碳烟是机动车燃料不完全燃烧的产物。在高压燃烧条件下，过浓混合气在高温缺氧区，燃油被裂变成碳，主要由直径 $0.1\sim 10\mu\text{m}$ 的多孔性碳粒构成。由于混合及燃烧机理不同，柴油机在扩散燃烧阶段易生成碳烟，而汽油机产生碳烟比柴油机少得多，因此，碳烟是构成柴油机的主要颗粒物。

### (一) 柴油车自由加速烟度的测量 滤纸烟度法(A)

#### 1. 原理

在规定时间内，用活塞式抽气泵从柴油机排气管中抽取一定体积的排气气体，并使之通过一定面积的白色滤纸，排气中的碳粒被附着在滤纸上使滤纸染黑，然后用光电测量装置测量滤纸的染黑度，即代表排气的烟度。

规定洁白滤纸的烟度为零，全黑滤纸的烟度为10。

#### 2. 仪器

1) 滤纸式烟度计(以下简称烟度计)：该烟度计由取样系统和测量系统组成，除本方法提出的特殊要求外，其技术参数和要求应符合HJT 4—93的规定。

2) 取样系统：取样系统由取样探头、抽气装置、清洗装置和取样用连接管组成。

①取样探头：应符合图5-6-1的要求。

②滤纸：有效工作面直径为 $\phi 32\text{mm}$ 。

③取样用连接管：长度为5.0m，内径等于 $\phi 5_{0.2\text{mm}}$ ，取样系统局部内径不得小于 $\phi 4\text{mm}$ 。

3) 测量系统：测量系统由光电反射头、指示器和试样台组成。

4) 滤纸规格：

①反射因数 $(92\pm 3)\%$ 。

②当量孔径为 $45\mu\text{m}$ 。

③透气度为 $3000\text{ml}/(\text{cm}^2 \cdot \text{min})$ (滤纸前后压差为 $1.96\sim 3.90\text{kPa}$ )。

④厚度为 $0.18\sim 0.20\text{mm}$ 。

(A) 本方法与GB/T 3846—93等效。

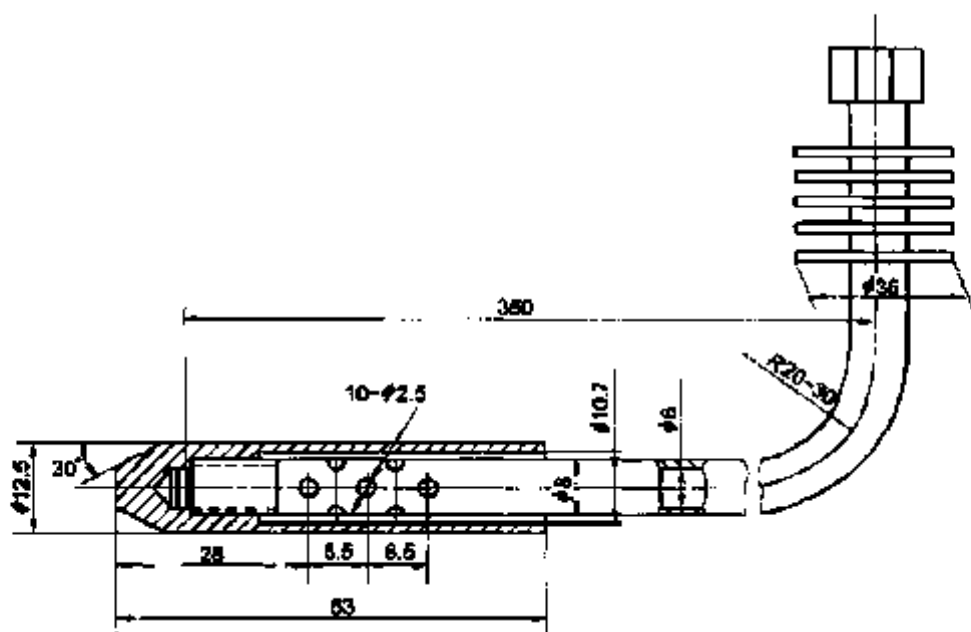


图 5-6-1 取样探头

### 5) 烟度卡:

- ①烟度卡的技术要求应符合 GB9804 的规定。
  - ②标定烟度计用烟度卡, 按量程均匀分布不得少于 6 张。
  - ③使用烟度计用烟度卡, 标值应选 4.0~5.0FSN, 每台烟度计 3 张。
- 6) 烟度计: 烟度计必须定期标定, 在有效期内方可使用。

### 3. 受检车辆

- ①进气系统应装有空气滤清器, 排气系统应装有消声器并且不得有泄漏。
- ②柴油应符合 GB10327 的规定, 不得使用燃油添加剂。
- ③调整时发动机的冷却水和润滑油温度应达到汽车使用说明书所规定的热状态。
- ④自 1995 年 7 月 1 日起新生产柴油车装用的柴油机, 应保证起动加浓装置在非启动工况不再起作用。

### 4. 测量循环

#### (1) 测前准备

用压力为 300~400kPa 的压缩空气清洗取样管路, 把抽气泵置于待抽气位置, 将洁白的滤纸置于待取样位置, 将滤纸压紧。

#### (2) 循环组成

- ①抽气泵抽气: 由抽气泵开关控制, 抽气动作应和自由加速工况同步。
- ②滤纸定位: 每次抽气完毕后应松开滤纸压紧机构, 把烟样送至试样台。

③抽气泵回位：可以手动也可以自动，以准备下一次抽气。

④滤纸夹紧：抽气泵回位后手动或自动将滤纸夹紧。

⑤指示器读数：烟样送至试样台后由指示器读出烟度值。

### (3) 循环时间

应于 20s 内完成 (2) 条所规定的循环，对于自动烟度计，(2) ⑤的规定可以在完成下面 5. 测量后一并进行。

### (4) 清洗管路

在按下面测量完成四个测量循环后，用压力为 300~400kPa 的压缩空气清洗取样管路。

## 5. 测量

①安装取样探头：将取样探头固定于排气管内，插深等于 300mm，并使其中心线与排气管轴线平行。

②吹除积存物：按 6. 说明①进行三次，以清除排气系统中的积存物。

③测量取样：将抽气泵开关置于油门踏板上，按 6. 说明③规定的工况及 4. 测量循环 (2) 规定的循环测量四次，如图 5-6-2 所示，取后三次读数的算术平均值即为所测烟度值。

④当汽车发动机出现黑烟冒出排气管的时间和抽气泵开始抽气的时间不同步的现象时，应取最大烟度值。

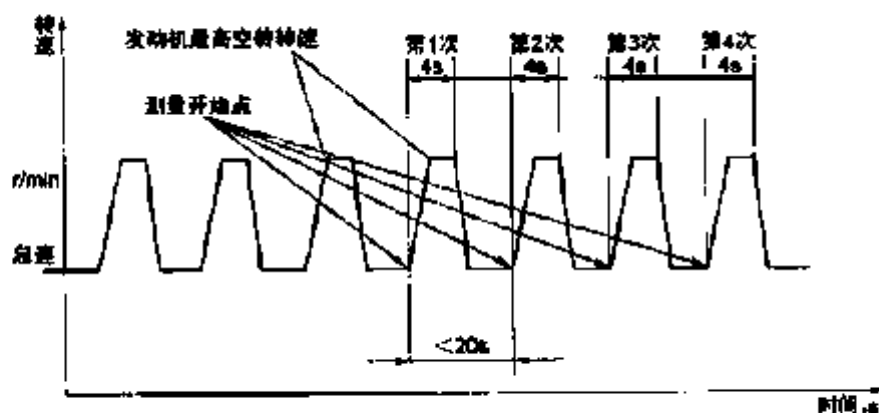


图 5-6-2 测量规程

### 6. 说明

①自由加速工况：柴油发动机怠速工况（发动机运转；离合器处于接合位置；油门踏板与手油门处于松开位置；变速器处于空档位置；具有排气制动装置的发动机，螺旋阀处于全开位置），将油门踏板迅速踏到底，维持 4s 后松开。

②自由加速滤纸式烟度：在自由加速工况下，从发动机排气管抽取规定长度的排气样所含的碳烟，使规定面积的滤纸染黑的程度，称为自由加速滤纸式烟度。以符号  $S_f$  表示，单位为 FSN (Filter Smoke Number)。

③柴油车自由加速滤纸式烟度测量记录表，见表 5-6-2。

表 5-6-2 柴油车自由加速滤纸式烟度测量记录表

烟度计型号: \_\_\_\_\_ 转速仪型号: \_\_\_\_\_  
 大气压力: \_\_\_\_\_ 大气温度: \_\_\_\_\_ 相对湿度: \_\_\_\_\_  
 试验地点: \_\_\_\_\_ 试验人员: \_\_\_\_\_ 试验日期: \_\_\_\_\_

序号	车型	车号	怠速转速(r/min)	测量值(FSN)				平均值(FSN)
				1	2	3	4	

④本方法适用于道路用柴油车在自由加速工况下排气中烟度的测量仪器和测量方法；适用于装有柴油发动机、最大总质量大于 400kg、最大设计车速等于或大于 50km/h 的汽车。

## (二) 汽车柴油机全负荷烟度的测量 滤纸烟度法 (A)

### 1. 原理

同本节 (一) 1。

滤纸的染黑度用 0~10 波许单位表示。规定白色滤纸的波许单位为 0，全黑滤纸的波许单位为 10，从 0~10 之间均匀分度。

### 2. 仪器

1) 滤纸式烟度计。

2) 取样探头：

①取样探头不应受到排气动压的影响。

②取样探头管道中应备有阀门，防止取样前排气污染滤纸，并能使死区内充满新鲜空气。为了使阀门正常工作需备有水冷却装置。

③取样探头的结构及其主要尺寸如图 5-6-3 所示。

3) 活塞式抽气泵：

①抽气泵应保证每次的抽气量为 330ml±15ml。

②抽气泵抽气速度变化不应太大，每次抽气动作的时间为 1.4s±0.2s。

③在 1min 内，外界空气的渗入量不应大于 15ml。

④应保证滤纸的有效工作面直径为 32mm。

(A) 本方法与 GB 3847-83 等效。



⑤滤纸夹持器应夹持可靠，保证密封。

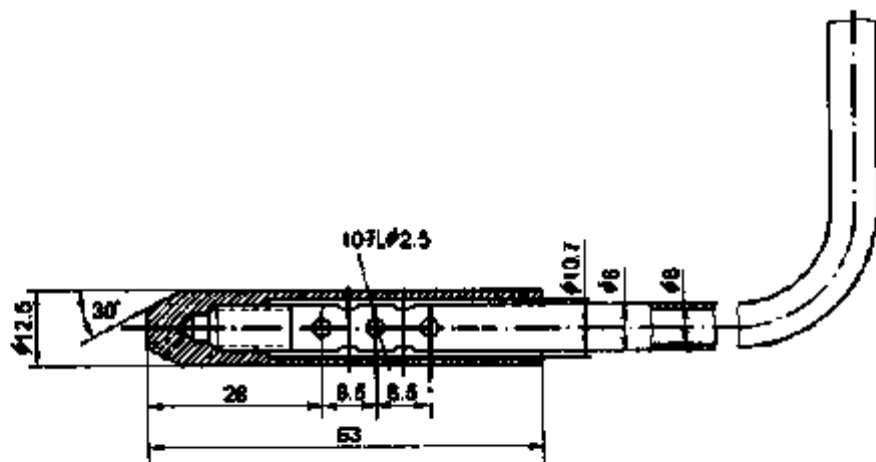


图 5-6-3 取样探头结构

4) 取样软管内径为 4mm。

5) 检测装置:

①光电传感器 (图 5-6-4):

- a. 光源采用白炽电珠泡, 发光要均匀稳定。
- b. 电珠光轴应位于滤纸中心并与滤纸平面垂直。
- c. 采用环形硒光电池作为光电元件, 其输出特性应稳定, 硒光电池受光面积的外径为 23mm, 内径为 10mm。滤纸到硒光电池表面的距离为 10.5mm。

②指示电表:

- a. 指示电表的精度应不低于 1.5 级。
- b. 指示电表应按硒光电池特性刻度, 用 0 到 10 的刻度表示烟度值, 最小分度为满刻度的 2%。
- c. 检测装置应备有调整零位和校验刻度值的调节旋钮。
- d. 烟度计应备有三张供标定用的标准烟样纸, 标定值为  $R_{p5.0}$  左右, 每张标准烟样纸应在明度计上进行标定, 精确度为 0.5%。

6) 滤纸规格:

- ①滤纸白度为  $85 \pm 2.5\%$ 。
- ②滤纸的当量孔径为  $45\mu\text{m}$ 。
- ③滤纸的透气度为  $3000\text{ml}/(\text{cm}^2 \cdot \text{min})$  (滤纸前后压差为  $2 \sim 4\text{kPa}$ )。
- ④滤纸的厚度应不大于 0.18mm。

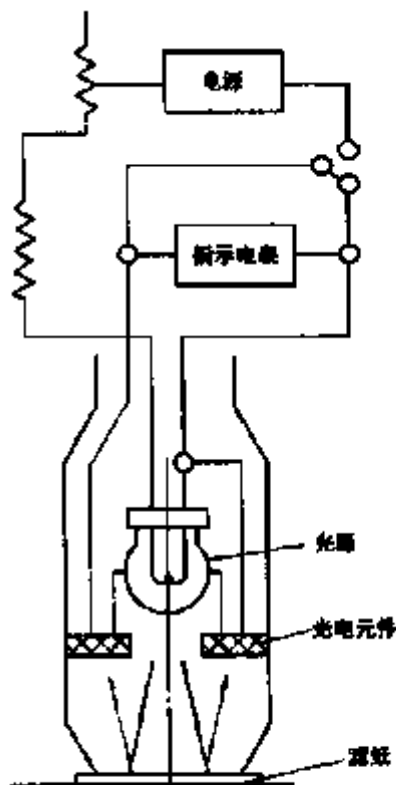


图 5-6-4 光电传感器

### 3. 安装取样部分

①取样探头所在排气连接管应有一个直线段，探头前方的直线段长度应不小于  $6D$ ，后方直线段长度应不小于  $3D$ ， $D$  为排气连接管的内径。此处管内压力应不大于  $1.5\text{kPa}$ 。

②取样探头应位于排气连接管的轴心线上，并逆气流安装，如图 5-6-5 所示。

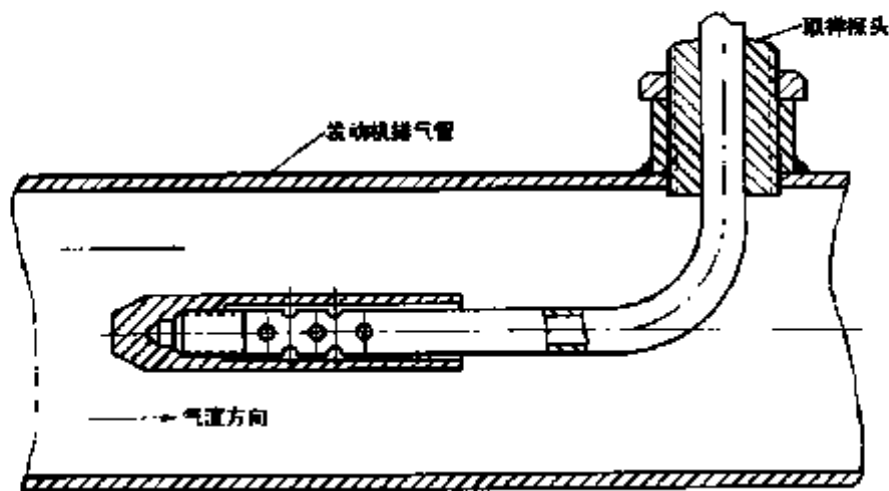


图 5-6-5 取样探头安装方法

③取样弯管与烟度计之间应装有旁通阀门，以便在不测量时将两者隔开，并使抽气泵与大气相通。

④取样管道逐渐向上倾斜接到烟度计的抽气泵上，以防止冷凝水流入抽气泵。

### 4. 测量

①排气烟度在柴油机全负荷稳定运转时测量，在最低转速至额定转速之间选取 6~7 个转速进行烟度测量，其中包括最大扭矩转速和最大功率转速，最低转速是指 45% 额定转速或者 1000r/min 中较高的一个。

②每一转速的烟度测量必须在柴油机运转稳定后进行。

③每一转速应连续测量烟度三次，每次测量的相隔时间应超过 1min，以三次测量的算术平均值作为测量结果，若三次测量值相差超过 0.3 波许单位，则应予以重测。在烟度测量过程中，应避免夹烟和冷凝水附着在取样探头和取样管路壁上，必要时可用压缩空气吹净。

### 5. 计算

#### (1) 烟度校正

①烟度试验尽可能在接近标准大气状况下进行。标准大气状况为：大气总压力为  $100\text{kPa}$ ，水蒸气分压力为  $1\text{kPa}$ ，干空气压力为  $99\text{kPa}$ ，进气温度为  $298\text{K}$ 。

②测量烟度时，如大气状况与标准大气状况相差不大，即大气因素  $f$  位于  $0.98\sim 1.02$

之间, 则对实测烟度值不予校正, 大气因素  $f_a$  用下式计算:

$$f_a = \left(\frac{99}{P_a}\right) \left(\frac{T}{298}\right)^{0.7}$$

式中:  $P_a$ ——干空气压力, kPa;

$T$ ——进气温度, K。

⑧烟度测量时如大气因素超过 0.98~1.02 范围, 则应减少(或增加)供油量; 重新进行烟度测量, 以重测烟度值为准, 油量按大气因素修正, 即将规定供油量除以大气因素得出调整供油量。但  $f_a$  变化只适用在 0.90~1.1 之间。

### (2) 试验结果

①根据测得各转速的烟度值, 在发动机总功率特性曲线上绘出随转速变化的烟度曲线。

②烟度用  $R_b$  表示, 如  $R_b 4.0$  表示烟度为 4.0 波许单位。

## 6. 说明

①本方法适用于汽车用各种柴油机, 包括四冲程、二冲程、水冷、风冷、增压和非增压柴油机排气烟度的测量。

②烟度即定容量排气所通过的滤纸的染黑度。

③测量烟度的试验条件必须符合中国汽车工业公司《汽车发动机性能试验方法》的规定。

④柴油中不得加消烟剂。

## 二、一氧化碳、碳氢化合物

### 汽油车排气污染物的测量 怠速法 (A)

#### 1. 原理

具有极性的气体分子受到红外线照射时, 吸收一部分其频率对应于气体分子固定频率的红外线, 外层电子产生振动等级的跃迁, 从而在红外光谱上形成吸收峰带, 不同气体分子具有不同的吸收波长, 利用这一特征可对气体进行定性分析。

红外线通过气体层时, 被吸收的某一特征波长的红外线辐射能量与气体浓度、气体层厚度之间的关系遵循比尔定律:

$$\Delta E = E_0 - E = E_0(1 - e^{-kcl})$$

式中:  $E_0$ ——入射光能量;

$E$ ——气体吸收后剩余光能量;

$l$ ——气体样品长度;

$c$ ——气体浓度;

$k$ ——气体吸收系数;

(A) 本方法与 GB/T 3845—93 等效。

$e$ ——自然对数的底。

根据吸收前后红外辐射能量的差, 定量排气中一氧化碳和碳氢化合物的含量。

## 2. 仪器

不分光红外线吸收型 (NDIR) 监测仪。其技术要求如下:

- ①各排气组分均采用不分光红外线吸收型 (NDIR) 监测仪。
- ②测量仪器 (以下简称仪器) 的使用环境、量程范围、响应时间及精度应符合 HJ/T3—93 的规定。
- ③取样软管长度等于 5.0m, 取样探头长度不小于 600mm, 并应有插深定位装置。
- ④仪器的取样系统不得有泄漏, 由标气口静态标定和由取样系统动态标定的结果对 CO 应一致, 对 HC 允差 100 $\mu$ mol/mol (ppm)。
- ⑤仪器应有在大气压为 86~106kPa 范围内保持上述各项性能指标要求的措施。

## 3. 受检车辆或发动机

- ①进气系统应装有空气滤清器, 排气系统应装有排气消声器, 并不得有泄漏。
- ②汽油应符合 GB484 的规定。
- ③测量时发动机冷却水和润滑油温度应达到汽车使用说明书所规定的热状态。
- ④自 1995 年 7 月 1 日起新生产汽油发动机应具有怠速螺钉限制装置。点火提前角在其可调整范围内都应达到排放标准要求。

## 4. 测量

- ①必要时在发动机上安装转速计、点火正时仪、冷却水和润滑油温度计等测试仪器。
- ②发动机由怠速工况加速至 0.7 额定转速, 维持 60s 后降至怠速状态。
- ③发动机降至怠速状态后, 将取样探头插入排气管中, 深度等于 400mm, 并固定于排气管上。
- ④发动机在怠速状态, 维持 15s 后开始读数, 读取 30s 内的最高值和最低值, 其平均值即为测量结果。
- ⑤若为多排气管时, 取各排气管测量结果的算术平均值。

## 5. 说明

- ①本方法用于装有汽油发动机、最大总质量大于 400kg、最大设计车速等于或大于 50km/h 的汽车, 也适用于车用汽油发动机。
- ②怠速工况: 当发动机运转, 离合器处于接合位置, 油门踏板与手油门处于松开位置, 变速器处于空档位置, 采用化油器的供油系统, 其阻风门处于全开位置时即为怠速工况。
- ③一氧化碳 (CO)、碳氢化合物 (HC) 容积浓度: 排气中一氧化碳 (CO) 的容积百分数即为一氧化碳 (CO) 的容积浓度, 以  $10^{-2}$  (%) 表示; 排气中碳氢化合物 (HC) 的容积百万分数即为碳氢化合物 (HC) 的容积浓度, 以  $\mu$ mol/mol (ppm) 表示。
- ④额定转速: 指发动机发出额定功率时的转速。
- ⑤汽油车怠速污染物测量记录表, 见表 5-6-3。



整法的结果使 CO 达标,而使 HC 超标,是不允许的。如果 CO 和 HC 不能同时达标,说明在其他条件不改变时,该化油器不能满足排放要求。

如果用最佳调整法可使排放达标,建议不要采用巴黎调整法,如果 HC 达标,而 CO 超标,可适当地采用巴黎调整法,如果巴黎调整法不能使 CO 和 HC 同时达标,则需对化油器及点火系统等方面进行检查。

## 7. 双怠速排放测量(参考)

### (1) 目的

世界各国为了监控因化油器量孔磨损造成的汽车排放恶化,或者为了监控因催化转化器转化效率降低造成的汽车排放恶化,近年来普遍采用了双怠速测量,为了满足我国重点城市环保系统通过简易办法有效的监控汽车排放的需要,现将国际标准化组织 ISO1929 中制订的双怠速排放测量程序列于(2),供各地环保系统参考使用。

### (2) 测量

①必要时在发动机上安装转速计、点火正时仪、冷却水和润滑油测温计等测试仪器。

②发动机由怠速工况加速至 0.7 额定转速,维持 60s 后降至高怠速(即 0.5 额定转速)。

③发动机降至高怠速状态后,将取样探头插入排气管中,深度等于 400mm,并固定于排气管上。

④发动机在高怠速状态维持 15s 后开始读数,读取 30s 内的最高值和最低值,其平均值即为高怠速排放测量结果。

⑤发动机从高怠速状态降至怠速状态,在怠速状态维持 15s 后开始读数,读取 30s 内的最高值和最低值,其平均值即为怠速排放测量结果。

⑥若为多排气管时,分别取各排气管高怠速排放测量结果的平均值和怠速排放测量结果的平均值。

### (3) 测量结果

高怠速排放测量值应低于怠速排放测量值。

## 主要参考文献

1. 国家环保局《空气和废气监测分析方法》编写组编,空气和废气监测分析方法,北京:中国环境科学出版社,1990
2. 于正然,刘光毅,单福卿,常德华编著,烟尘烟气测试实用技术,北京:中国环境科学出版社,1990
3. 中国环境监测总站编著,土壤元素的近代分析方法,北京:中国环境科学出版社,1992
4. 《大气固定源的采样和分析》编委会编译,大气固定源的采样和分析,北京:中国环境科学出版社,1993
5. GB/T 16157—1996 固定污染源排气中颗粒物测定与气态污染物采样方法
6. HJ/T 46—1999 定电位电解法二氧化硫测定仪技术条件
7. HJ/T 55—2001 大气污染物无组织排放监测技术导则
8. HJ/T 76—2001 固定污染源排放烟气连续监测系统技术要求及检测方法
9. ISO/DIS 10155 Automated Monitoring of Concentration of Particles in Stationary Source Emissions: Performance Characteristics, Test Procedures and Specifications 1995
10. 石金宝,魏复盛,定电位电解传感器的特点与应用,中国环境监测,1998,14(2):45—47
11. 石金宝,曹勤,电化学传感器的原理及其在连续监测中的应用,现代科学仪器,1999,2:51—53
12. 杨江,我国二氧化硫和烟尘测试技术的进展,现代科学仪器,1998,6:6—13

13. 易江. 连续排放监测系统 (一、发展进程). 现代科学仪器, 2000, 1: 47~49
14. 易江. 连续排放监测系统 (二、抽取式子系统的设计). 现代科学仪器, 2000, 3: 34~39
15. 易江, 张军, 罗军. 连续排放监测系统 (三、测定气体浓度和烟气流速的在线监测系统). 现代科学仪器, 2001, 5: 15~22

## 附录

附表 在 101.325kPa 压力下空气饱和时水蒸气压力和含湿量

温度 (°C)	1m <sup>3</sup> 干空气 重(kg/m <sup>3</sup> )	饱和水蒸气分压力		饱和时含湿量			
		(kPa)	(mmHg 柱)	(g/m <sup>3</sup> (湿气))	(g/m <sup>3</sup> (标干气))	(g/m <sup>3</sup> (标湿气))	(g/kg (干气))
0	1.293	0.61	4.6	4.9	4.8	4.8	3.8
5	1.270	0.87	6.5	6.8	7.0	6.9	5.4
6	1.265	0.93	7.0	7.3	7.5	7.4	5.8
7	1.261	1.00	7.5	7.8	8.1	8.0	6.2
8	1.256	1.07	8.0	8.3	8.6	8.5	6.7
9	1.252	1.15	8.6	8.8	9.2	9.1	7.1
10	1.248	1.23	9.2	9.4	9.8	9.7	7.6
11	1.243	1.31	9.8	10.0	10.5	10.4	8.1
12	1.239	1.40	10.5	10.7	11.3	11.2	8.7
13	1.235	1.49	11.2	11.4	12.1	11.9	9.3
14	1.230	1.60	12.0	12.1	12.9	12.7	9.9
15	1.226	1.71	12.8	12.8	13.7	13.5	10.6
16	1.222	1.81	13.6	13.6	14.7	14.4	11.3
17	1.217	1.93	14.5	14.5	15.7	15.4	12.1
18	1.213	2.07	15.5	15.4	16.7	16.4	12.9
19	1.209	2.20	16.5	16.3	17.9	17.5	13.8
20	1.205	2.33	17.5	17.3	18.9	18.5	14.6
21	1.201	2.49	18.7	18.3	20.3	19.8	15.6
22	1.197	2.64	19.8	19.4	21.5	20.9	16.6
23	1.193	2.81	21.1	20.6	22.9	22.3	17.7
24	1.189	2.99	22.4	21.8	24.4	23.1	18.8
25	1.185	3.17	23.8	23.0	26.0	25.2	20.0
26	1.181	3.36	25.2	24.4	27.5	26.6	21.2
27	1.177	3.56	26.7	25.8	29.3	28.2	22.6
28	1.173	3.77	28.3	27.2	31.1	29.9	24.0
29	1.169	4.00	30.0	28.7	33.0	31.7	25.5
30	1.165	4.24	31.8	30.4	35.1	33.6	27.0
31	1.161	4.49	33.7	32.0	37.3	36.6	28.7
32	1.157	4.76	35.7	33.9	39.6	37.7	30.4
33	1.154	5.07	37.7	35.6	41.9	39.9	32.3
34	1.150	5.32	39.9	37.5	44.5	42.2	34.2
35	1.146	5.62	42.2	39.6	47.3	44.6	36.4
36	1.142	5.94	44.6	40.5	50.1	47.1	38.6
37	1.139	6.28	47.1	43.9	53.1	49.8	40.9

温度 (°C)	1m <sup>3</sup> 干空气 重(kg/m <sup>3</sup> )	饱和水蒸气分压力		饱和时含湿量			
		(kPa)	(mmHg 柱)	[g/m <sup>3</sup> (湿空气)]	[g/m <sup>3</sup> (标干空气)]	[g/m <sup>3</sup> (标湿空气)]	[g/kg (干空气)]
38	1.135	6.62	49.7	46.2	56.3	52.6	43.4
39	1.132	6.98	52.4	48.5	59.5	55.4	45.9
40	1.128	7.37	55.3	51.1	63.1	58.5	48.6
41	1.124	7.77	58.3	53.6	66.8	61.6	51.2
42	1.121	8.20	61.5	56.5	70.8	65.0	54.3
43	1.117	8.64	64.8	59.2	74.9	68.6	57.6
44	1.114	9.10	68.3	62.3	79.3	72.2	61.0
45	1.110	9.58	71.9	65.4	80.4	76.0	64.8
46	1.107	10.09	75.7	68.6	89.0	80.0	68.6
47	1.103	10.61	79.6	71.8	94.1	84.3	72.7
48	1.100	11.16	83.7	75.3	99.5	88.6	76.9
49	1.096	11.73	88.0	79.0	105.3	93.1	81.5
50	1.093	12.34	92.6	83.0	111	97.9	86.1
51	1.090	12.95	97.2	86.7	118	103	91.3
52	1.086	13.61	102.1	90.9	125	108	96.6
53	1.083	14.29	107.2	95.0	132	113	102
54	1.080	14.99	112.5	99.5	139	119	108
55	1.076	15.73	118.0	104.3	148	125	114
56	1.073	16.50	123.8	108	156	131	121
57	1.070	17.30	129.8	113	165	137	128
58	1.067	18.14	136.1	119	175	144	135
59	1.063	19.01	142.6	124	185	151	143
60	1.060	19.91	149.4	130	196	158	152
61	1.057	20.84	156.4	136	209	166	161
62	1.054	21.83	163.8	142	222	174	170
63	1.051	22.84	171.4	148	235	182	181
64	1.048	23.90	179.3	154	249	190	192
65	1.044	24.99	187.5	161	265	199	204
66	1.041	26.14	196.1	168	281	208	215
67	1.038	27.32	205.0	175	299	218	229
68	1.035	28.55	214.2	182	318	228	244
69	1.032	29.81	223.7	190	338	238	259
70	1.029	31.15	233.7	198	361	249	275
75	1.014	38.53	289.1	242	499	308	381
80	1.000	47.33	355.1	293	716	379	544
85	0.986	57.79	433.6	353	1092	463	824
90	0.973	70.08	525.8	423	1877	563	1395
95	0.959	84.49	633.9	504	4381	679	3110
100	0.947	101.29	760.0	579	∞	816	8000



# 第六篇 有机污染物分析

## 第一章 挥发性有机物

### 一、挥发性有机物 (VOCs)

#### (一) 固体吸附 热脱附气相色谱-质谱法 (C)

##### 1. 原理

本方法使用无油采样器采集空气,使空气通过装有一种或多种固体吸附剂的吸附管(采样管),然后将吸附管放入加热器中迅速加热,待分析的物质从吸附剂上被脱附后,由载气带入气相色谱的毛细柱中,经色谱分离后由质谱进行 VOCs 的定性定量分析。

##### 2. 干扰及消除

本方法中只有与待测化合物有相似的质谱图和气相色谱保留时间的化合物才产生干扰。常遇到的是同分异构体的干扰。吸附了待测化合物的采样管被污染是本方法常遇到的一个问题,因此在整个采样分析过程中对采样管的制备、储存和处理要特别小心。

##### 3. 方法的适用范围

本方法适用于环境空气中挥发性有机物的分析,当采集样品300ml时,每个分析物质的最低检出浓度 $\leq 0.5\text{ppb}$ 。

##### 4. 名词解释

①一级脱附:吸附管被加热后,有机物从吸附剂上脱附后直接由载气带入色谱柱中进行分离测定。

②二级脱附:吸附管被加热后,有机物从吸附剂上脱附,载气将有机物带入仪器内部的二次吸附管中再次吸附,然后再迅速加热脱附,由载气带入色谱柱中进行分离测定。

③吸附管:一般由不锈钢或玻璃做成,外径为6mm长度不等的圆管,管中间填有200mg的吸附剂,用于富集气体中的VOC。

④二次吸附管:细的(内径 $<3\text{mm}$ )内填有少量吸附剂的吸附管,该管一般在室温或室温以下的温度下吸附,当有机物在该管富集后,再迅速升温(一般升温速度为 $40^\circ\text{C}/\text{s}$ ),所有的有机物被快速脱附后,能形成一个窄的蒸气带进入色谱柱中。

⑤冷冻剂:一般为液氮、液体二氧化碳,用于二次吸附管在低温富集有机物。

⑥穿透体积 (BV): 当恒定浓度的分析物质穿过吸附剂时, 在吸附剂的后端能检出分析物质 5% 的浓度时进入吸附剂空气的总体积。

⑦保留体积 (RV): 将吸附管当成色谱柱接到色谱后, 通入载气能使分析物质流出吸附管的载气体积称为保留体积, 该体积减去甲烷的保留体积则为有效保留体积。

⑧安全采样体积:  $2/3$  的穿透体积定义为安全采样体积。

⑨吸附剂的强度: 吸附剂的强度代表吸附剂对 VOC 的吸附能力, 对所有的 VOC, 强吸附剂比弱吸附剂能提供较大的采样体积, 一般来讲, 弱吸附剂的比表面积少于  $50\text{m}^2/\text{g}$  (包括 Tenax<sup>®</sup>, Carbopack<sup>™</sup>/trap C 和 Anasorb<sup>®</sup> GCB2), 中等强度的吸附剂的比表面积在  $100\sim 500\text{m}^2/\text{g}$  的范围内 (包括 Carbopack<sup>™</sup>/trap B, Anasorb<sup>®</sup> GCB1, Porapak 和 Chromosorb), 强吸附剂的比表面积在  $1000\text{m}^2/\text{g}$  左右 (包括 Spherocharb<sup>®</sup>, Carbosieve<sup>™</sup> SIII, Carboxen<sup>™</sup> 1000 和 Anasorb<sup>®</sup> CMS 类的吸附剂)。

### 5. 吸附剂的选择及吸附管的预处理

吸附管应为不锈钢管或玻璃管, 管的外径为 6mm, 长度可以根据热脱附仪器的要求而定, 吸附剂的选择可以根据所分析物质的特性参考表 6-1-2、表 6-1-3 选择, 吸附剂选择的原则为:

①具有较大的比表面积, 即具有较大的安全采样体积。

②具有较好的疏水性能, 对水的吸附能力低。

③容易脱附, 分析的物质在吸附剂上不发生化学反应。

可以根据需要选用一种吸附剂, 也可以选用两种或三种吸附剂, 选择两种以上吸附剂时各吸附剂之间要用未硅烷化的玻璃棉隔开, 选用三种吸附剂应按吸附剂吸附强度顺序填装。常用的吸附剂的粒径一般为  $60\sim 80\mu\text{m}$ , 填装量为 200mg, 通常填装量增加一倍, 安全采样体积也增加一倍, 但对于使用一级脱附的仪器, 增加吸附剂的量将增加色谱峰的宽度, 降低分离度。管内吸附剂的位置至少离入口端 15mm, 填装吸附剂的长度不能超过加热区的尺寸, 即吸附剂应位于加热炉内。吸附剂不能装的过紧, 以免采样阻力太大, 装完后两端用未硅烷化的玻璃毛或不锈钢筛网 (100 目) 堵紧, 然后用聚四氟乙烯帽密封采样管的两端, 在管的外部敲一个永久性记号, 并详细记录管内所装的吸附剂名称、重量, 对于两种以上的吸附剂, 标明吸附剂的极性顺序。

新填装的采样管使用之前, 应加热老化 2h 以上, 直到无杂质峰产生为止, 对使用过的采样管, 使用之前加热老化 30min。

对于多层吸附剂, 常用以下三种吸附剂进行组合:

①组合 1 吸附管: 由 30mm Tenax<sup>®</sup>GR 加 25mm Carbopack<sup>™</sup> B 组成, 中间用 3mm 的未硅烷化的玻璃或石英棉隔开, 该管适用于  $\text{C}_6\sim\text{C}_{20}$  范围内的化合物, 在任何湿度下采样体积可达 2L, 对于  $\text{C}_7$  以上的化合物采样体积可扩大到 5L。

②组合 2 吸附管: 由 35mm Carbopack<sup>™</sup> B 和 10mm Carbosieve<sup>™</sup> SIII 及 Carboxen<sup>™</sup> 1000 组成, 中间用玻璃/石英棉隔开, 适用于  $\text{C}_3\sim\text{C}_{12}$  范围内的化合物, 采样在湿度低于 65%、温度低于  $30^\circ\text{C}$  时, 可采样 2L; 在湿度高于 65%、环境温度高于  $30^\circ\text{C}$  时, 采样体积要降到 0.5L; 对于  $\text{C}_4$  以上的化合物, 采样体积可增加到 5L, 吸附管中湿度的影响可以通过用干空气吹扫或增大分流比消除。

③组合3吸附管：由13mm Carboxen™ C、25mm Carboxen™ B和13mm Carboxen™ SIII or Carboxen™ 1000组成，吸附剂之间用3mm玻璃/石英棉隔开，适用于C<sub>3</sub>~C<sub>10</sub>范围内的化合物。采样在湿度低于65%，温度低于30℃时，可采样2L；在湿度高于65%环境温度高于30℃时，采样体积要降到0.5L；对于C<sub>4</sub>以上的化合物，采样体积可增加到5L。吸附管中湿度的影响可以通过用干空气吹扫或增大分流比消除。

## 6. 热脱附系统的选择

### (1) 热脱附进样器的主要类型及优缺点

①一级脱附进样器：将吸附管中的有机物加热脱附后，直接由载气带入色谱柱进行分析，这种仪器适用于填充柱或口径 $\geq 0.5\text{mm}$ 的毛细管色谱柱，不适用于细口径毛细柱。此类仪器适用于沸点范围窄的样品分析如苯系物，由于一级脱附产生宽的色谱峰，因此分离度低，不能用于复杂样品的分离测定。

②二级脱附进样器：将一级脱附的VOCs重新进行吸附/脱附，然后用载气将分析物质带入色谱柱中进行分离测定。目前较为常用的二级吸附为重新捕获法，即二级吸附仍使用少量吸附剂（20~50mg），在低温下吸附有机物。该类脱附的方式适用于所有的毛细柱和填充柱，所得峰宽与常规用进样口进样的结果相似。由于具有分流作用，可减少水气对分析的影响，常用的电子制冷足以对挥发性很大的乙烷、氯乙烯等进行再捕获。

### (2) 对热脱附进样器的要求

①采样管两端密封帽的密封性能要好，以防止采样后的采样管受到实验室内空气的污染和吸附管内吸附性物质的损失。

②仪器中样品流动所经过的管路尽可能用惰性材料如去活化的熔硅、玻璃管路、石英和聚四氟乙烯。这可避免分析物质凝聚、吸附和降解，管路加热要均匀，在吸附管和色谱柱之间温差不能超过50~150℃的范围。

③管路各个接口之间不能漏气。

④具有吹扫功能，在环境温度下除去采样管中的氧。

## 7. 采样泵的选择和样品的采集

采样泵的采样流量应能达到10~200ml/min，采样泵最好采用具有恒定质量流量控制的采样泵。采样开始时的流速与结束时流速的偏差不应超过10%。采样泵进行流量校正时，应接上实际采样时所用的采样管。

采样时如果环境中尘、烟气、气溶胶的浓度很高，采样管入口端应接Teflon® 2-筛孔过滤器或接一个金属（玻璃）管，管内塞一些干净的玻璃棉，接头使用聚四氟乙烯（PTFE）材料的短管。

打开采样管两段的密封帽后，应马上采样，对于使用多层吸附剂的采样管，采样管气体入口端应为弱吸附剂，出口端为强吸附剂。对于外径为6mm的采样管，最佳的采样流量为50ml/min，实际推荐的采样流量为10~200ml/min，流量超过200ml/min或低于10ml/min将产生较大的误差，采样所需的时间应根据安全采样体积来确定，采集300ml的样品每个分析物质的检测限可达到0.5ppb。

对于大气环境的监测，典型的泵流量及采样时间为：

- ①用16ml/min的流量在1h采集960ml样品。
- ②用67ml/min的流量在1h采集4020ml样品。
- ③用40ml/min的流量在3h采集7200ml的样品。
- ④用10ml/min的流量在3h采集1800ml的样品。

采集样品时,对同一批采样管需要测定两个实验室空白,即采样管老化后放在4℃干净的环境中保存,在样品测定之前和样品测定之后分别测定一个实验室空白。每10个样品或一批样品低于10个样品时需要分析一个现场空白。

样品采集后,采样管应贮存在低于4℃的干净环境中,在30d内分析完毕(含有烯烃、醇类、双氯甲基醚和不稳定的含硫和含氮的挥发性有机物,应在一星期内分析完毕)。采用多层吸附剂进行采样后,除非事先知道贮存不会引起样品明显的损失,否则应尽快进行分析。

## 8. 样品分析的标准程序

### (1) 标准物质的准备

挥发性有机物的标准可以使用气体标准,也可以使用液体标准。

①气体标准:使用高压罐储存的气体标准,必须符合国家标准,使用国外的标准必须符合NIST/EPA认证的标准,并且样品必须在有效期内使用。标准气体的稀释需要使用动态稀释方法。

②液体标准溶液:配制挥发性有机物的标准溶液,一般使用高纯度的甲醇为溶剂,配制液体标准时,分析物质的质量应与采样过程中进入采样管的量在同一数量级。

### (2) 液体样品加到采样管的方法

将已老化的采样管作为色谱柱装到气相色谱的填充柱进样口上,调节载气的流量为100ml/min,对于挥发性低于正十二烷的物质,可以用5~10 $\mu$ l的微量进样器直接从未加热的进样口进样,对于挥发性高于正十二烷的物质,将进样口的温度加热到50℃,以保证所有的液体全部蒸发。进样后继续通载气,直到溶剂穿过吸附剂而分析的物质定量保留在吸附剂上,一般需要5min,然后拆下吸附管,立即盖上密封帽。如果溶剂不易从吸附剂上穿透,则应尽量减少液体的进样量(进0.5~1.0 $\mu$ l)以减少溶剂对色谱的干扰。该方法不适用于使用多层吸附剂或沸点范围很宽的物质分析。

### (3) 热脱附进样器的操作

热脱附进样器在工作之前首先核对系统是否漏气,然后根据仪器说明建立热脱附的条件,这些条件包括一级脱附温度、载气的流速(一般在200~300℃脱附5~15min,载气流速为30~100ml/min)、二级脱附温度、一级脱附与二级脱附之间的分流比、二级脱附和毛细柱之间的分流比。

### (4) 色谱条件和质谱条件

可以根据需要选择内径0.25、0.32、0.53mm的30~50m的100%的甲基聚硅氧烷毛细柱(DB-1)和5%苯基95%的甲基聚硅氧烷毛细柱(DB-5),所建立的色谱条件必须能使苯和四氯化碳达到基线分离。下面为DB-1 50m $\times$ 0.32mm $\times$ 1 $\mu$ m毛细柱的色谱条件:

①载气:99.999%的氮气,流速1~3ml/min;起始柱温30℃,保留时间:2min,升温速度8℃/min,最后在200℃下使所有峰出完为止。

②质谱电子能量为70eV, 质量范围为35~300amu, 扫描时间每个峰至少10次扫描, 每个扫描不超过1s。

③质谱的性能检查: 通过4-溴氟苯进行核对, 如果BFB调节的结果满足不了要求, 必须对离子源等进行清洗和维护保养, 以满足表6-1-1的要求。

④色谱柱条件: 起始温度-50℃, 保留2min, 以8℃/min的速度升至200℃, 在200℃保留至所有化合物出峰完毕。

#### (5) 标准曲线

用标准气体向五个吸附管分别加入体积分数为2, 5, 10, 20, 50ppb的标准, 对标准液体分别加入1, 5, 10, 20, 50ng, 在最佳条件下进行热脱附进样测定, 有条件最好使用内标法, 即向吸附管中加入含有甲苯-d<sub>8</sub>、全氟苯、全氟甲苯作内标物的内标气体。

#### (6) 样品的分析次序

对于挥发性有机物的GC-MS分析, 样品的分析顺序为:

- ①50 ng 4-溴氟苯 (BFB) 的调节仪器, BFB的质量数和相对强度见表6-1-1。
- ②标准曲线, 曲线各点的相对校正因子的RSD ≤ 25%, 相对响应因子 ≥ 0.010。
- ③空白的分析。
- ④样品的分析。
- ⑤中间浓度检验。

### 9. 分析浓度的计算

#### (1) 气体中化合物浓度的计算

$$C = \frac{A}{V_s}$$

式中: C——气体中分析物质的浓度,  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ;

A——样品中分析物质的含量, ng;

$V_s$ ——标准状态下 (0℃, 101.325kPa) 的采样总体积, L。

$$V_s = \frac{P \cdot V \times 273}{(273 + t) \times 101.325}$$

式中: V——实际采样体积, L;

P——采样时的大气压, kPa;

t——采样时的温度, ℃。

#### (2) 使用内标进行定量时相对响应因子 (RRF) 的计算

$$RRF = \left[ \frac{(I_s) \times (C_s)}{(I_n) \times (C_n)} \right]$$

式中:  $I_s$ ——目标化合物的峰面积;

$C_s$ ——目标化合物的浓度,  $\mu\text{g}/\text{ml}$ ;

$I_n$ ——内标化合物的峰面积;

$C_n$ ——内标化合物的浓度,  $\mu\text{g}/\text{ml}$ 。

#### (3) 样品中分析物质的浓度计算

$$C_s = \left[ \frac{(I_s) \times (C_{is})}{(RRF) \times (I_{is})} \right]$$

### 10. 质量保证和质量控制

#### ① 实验室空白

对于Tenax<sup>®</sup>吸附剂, 实验室内单个化合物空白水平应该低于纳克(一般为0.01~0.1ng), 对于Porapak<sup>®</sup>, Chromosorb<sup>®</sup>系列和其他多孔聚合物吸附剂, 实验室空白水平不应大于10ng, 吸附剂本底的峰面积或峰高≥样品的10%时, 实验结果应作标记。

② 现场空白: 如果现场空白的峰形与样品相同, 浓度水平≥5%样品浓度, 应对采样的密封情况、储存条件进行检查, 浓度水平≥10%样品浓度时, 采集的样品无效。

③ 所测定化合物两次平行测定结果的相对偏差≤25%。

④ 加标回收的百分相对偏差≤20%。

$$\text{加标回收的百分相对偏差} = \left[ \frac{\text{回收量} - \text{进样量}}{\text{进样量}} \right] \times 100\%$$

表 6-1-1 BFB 进行顺磁调谐时各离子的峰及强度

质量数	相对强度	质量数	相对强度
50	质量数95的8.0%~40.0%	174	质量数95的50.0%~120.0%
75	质量数95的8.0%~40.0%	175	质量数174的4.0%~9.0%
95	基峰, 100%	176	质量数174的93.0%~101%
96	质量数95的5.0%~9.0%	177	质量数177的5.0%~9.0%
173	<质量数174的2.0%		

表 6-1-2 TENAX 吸附剂对一些化合物的保留体积

化合物	38℃时保留体积 (L/g)	化合物	38℃时保留体积 (L/g)
苯	19	1,1,1-三氯乙烷	6
甲苯	97	四氯乙烯	80
乙苯	200	三氯乙烯	20
二甲苯	200	1,2-二氯丙烷	30
正戊烷	20	1,3-二氯丙烷	90
戊烯-1	40	氯苯	150
三氯甲烷	8	溴苯	100
四氯化碳	8	1-溴乙烷	60
1,2-二氯乙烷	10	溴苯	300

表 6-1-3 常用的几种吸附剂的使用范围

吸附剂	适用于分析物质的沸点范围	最高吸附温度(℃)	比表面积(m <sup>2</sup> /g)	分析物质类型
CarbotrapC CarbopackC Anisorb GCB2	n-C <sub>2</sub> -n-C <sub>20</sub>	>400	12	烷基苯和脂肪烃
Tenax TA	沸点100~400℃ n-C <sub>7</sub> -n-C <sub>26</sub>	350	35	除苯之外的芳烃、含氧衍生物(沸点>100℃)

吸附剂	适用于分析物质的沸点范围	最高吸附温度(°C)	比表面积(m <sup>2</sup> /g)	分析物质类型
Tenax GR	沸点100~450°C n-C <sub>7</sub> -n-C <sub>20</sub>	350	35	和较低挥发性极性组分(沸点>150°C) 烷基苯、挥发性PAH、PCB以及Tenax TA所分析的化合物
Carbotrap Carbopack B Ansoorb GCBI	(n-C <sub>4</sub> )/n-C <sub>8</sub> -n-C <sub>16</sub>	>400	100	宽范围的VOC、醇、醚、醛(沸点>75°C)在挥发范围之内内的所有非极性化合物和全氟碳化合物
Chromosorb 102	沸点50~200°C	250	350	适用于宽范围的VOC, 含氧化合物及挥发性低于二氯甲烷的卤代烃
Chromosorb 106	沸点50~200°C	250	750	适用于宽范围的VOC, 挥发性含氧化合物及烷烃
Porapak Q	沸点50~200°C n-C <sub>2</sub> -n-C <sub>12</sub>	250	550	适用于宽范围的VOC及含氧化合物
Porapak N	沸点50~150°C n-C <sub>1</sub> -n-C <sub>6</sub>	180	300	适用于吡啶、甲醇及部分挥发性如丙烯腈、乙腈、丙腈等。
Carbosieve SIII* Carboxen 1000* Ansoorb CMS*	沸点-60~80°C	400	800	适用于非常易挥发性的烷烃、卤代烃和氟利昂
Zeolite Molecular Sieve 13X**	沸点-60~80°C	350		尤其适用于1,2-丁二烯和一氧化二氮

\*这些化合物对水有吸附, 当采样时的湿度大于90%时, 安全采样体积应减少10倍。

\*\* Carbotrap C, Carbopack C, Carbotrap, Carbopack B, Carboxen 1000, Carbosieve SIII为Supelco公司产品, Tenax 为Enka研究所的产品, Chromosorb 为Marville公司产品, Ansoorb为SKC公司产品, Porapak为Waters公司产品。

## (二) 用采样罐采样气相色谱-质谱法(C)

### 1. 方法原理

用经特殊处理的不锈钢罐采集空气样品, 然后进行样品预浓缩和除去惰性气体后, 用气相色谱分离和用质谱或多检测器技术测定环境空气中的挥发性有机物(VOCs)。

### 2. 干扰及消除

采样时, 如果采样罐、流量控制阀和采样泵等事先未被清洁好, 将会污染样品, 清洁的步骤与注意事项将在6(1)中专门介绍, 如果样品湿度太大, 会影响分析结果, 应采取适当方法。

用Nafion渗透膜除去样品中的水分, 但采用Nafion渗透膜除掉样品中的水汽时, 某些极性有机化合物可能与水分共存损失掉。

### 3. 方法的适用范围

适用于空气中VOCs与部分SVOCs的测定。



#### 4. 仪器

- ①OV-1 毛细管柱 (0.32mm×50m),
- ②预冷冻浓缩系统 (预增压仪 Entech 7100),
- ③真空系统 (具压力表),
- ④空气 VOC 自动进样系统 (Entech 7016),
- ⑤计算机系统,
- ⑥SUMMA 罐 (Canister),
- ⑦电子质量流量控制阀,
- ⑧47mm Teflon 颗粒物过滤器,
- ⑨采样用真空泵。

#### 5. 试剂和材料

- ①氢气、氦气、氮气超高纯钢瓶气 (99.9999%) 和超高纯的零空气,
- ②气体标准物质: 气瓶中包括体积分数近 10ppm 的以下化合物:  
氯乙烯、二氯乙烯、1,1,2-三氯-1,2,2-二氟乙烷、三氟甲烷、1,2-二氯乙烷、苯、甲苯、氟利昂 12、一氟甲烷、1,2-二氯-1,1,2,2-四氟乙烷、一溴甲烷、一氯乙烷、氟利昂 11、二氟甲烷、1,1-二氯乙烷、顺-1,2-二氯乙烯、1,2-二氯丙烷、1,1,2-三氯乙烷、1,2-二溴乙烷、四氯乙烯、氟苯、苄基氟、六氟-1,3-丁二烯、三氟乙烷、四氯化碳、三氯乙烯、顺-1,3-二氯丙烯、反-1,3-二氯丙烯、乙苯、邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯、苯乙烯、1,1,2,2-四氯乙烷、1,3,5-三甲苯、1,2,4-三甲苯、间二氯苯、邻二氯苯、对二氯苯、1,2,4-三氯苯,
- ③液氮 (-183.0℃, 沸点),
- ④正己烷或甲醇-清洗采样系统部件,
- ⑤4-溴氟苯 (BFB), 用于 GC-MS 调谐。

#### 6. 采样

##### (1) 清罐

将 SUMMA 罐通过阀门安装在真空系统中, 编好真空系统操作程序 (一般为六个循环, 分别包括低真空、高真空、充气三个部分), 打开超纯氮气钢瓶阀以及 SUMMA 罐阀门, 启动操作程序, 完成后, 即可用来采样。

##### (2) 采样

预先清洁好采样罐并抽好真空 (至 266Pa 以下), 如果进行流量控制或加压采样时, 应先安装好电子流速控制阀并连接好加压泵, 打开罐阀和真空/压力计阀, 控制流量采样, 采样完后, 关好罐阀和真空/压力计阀, 并记录有关的采样数据, 将采样罐贴上标签, 记录有关采样罐序列号、采样地点和日期等, 带回实验室进行分析。

#### 7. 步骤

##### (1) 样品的预处理条件

样品的高集方法有两种,一种为低温采样,即采样管填充 20~40 目玻璃珠,将采样管放在液氮中捕集样品,另一种为常温采样,采样管中填充一些吸附剂,以下分别列出两种采样方法的实验条件。

① 样品的采集条件:

低温捕集

捕集温度:  $-150^{\circ}\text{C}$

样品体积:  $\sim 100\text{ml}$

吸附剂捕集

捕集温度:  $27^{\circ}\text{C}$

样品体积:  $\sim 1000\text{ml}$

② 样品的脱附条件:

低温捕集

脱附温度:  $120^{\circ}\text{C}$

脱附流速:  $\sim 3\text{ml}/\text{min}$  氮气

脱附时间:  $< 60\text{s}$

吸附剂捕集

脱附温度: 可变

脱附流速:  $\sim 3\text{ml}/\text{min}$  氮气

脱附时间:  $< 60\text{s}$

③ 捕集后恢复采样条件

低温捕集

初始使用烘烤条件:  $120^{\circ}\text{C}$  24h

每一次进样后:  $120^{\circ}\text{C}$  5min

吸附剂捕集

初始使用烘烤条件: 根据吸附剂确定

每一次进样后: 在烘烤条件下保持 5min

(2) 仪器条件

仪器条件见表 6-1-4。

表 6-1-4 一般 GC 和 MS 的操作条件

气相色谱	色谱柱	HP OV-1 交联甲基硅烷柱 ( $50\text{m} \times 0.32\text{mm} \times 1.0\mu\text{m}$ ) 或其等效柱
	载气	氮气 ( $2.0\text{cm}^3/\text{min}$ , 温度 $250^{\circ}\text{C}$ )
	进样体积	恒定 ( $1\sim 3\mu\text{l}$ )
	进样方式	不分流进样
温度程序	初始柱温	$-50^{\circ}\text{C}$
	初始柱温保持时间	2min
	程序升温	$8^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 到 $200^{\circ}\text{C}$
	最终温度保持时间	15min (色谱条件必须使苯和四氯化碳达到基线分离)
质谱	质量范围	35~300amu
	扫描时间	1 s/scan
	电子束	$70\text{eV}$
	质谱扫描	按仪器操作手册选择质谱扫描检测器 (MS) 和选择离子扫描 (SIM) 方式

(3) 仪器校准

质谱部分用调谐校准,整个系统须符合质量保证部分所要求的各项指标。

(4) 采样罐处理

如果采样罐中的压力小于  $83\text{kPa}$  ( $< 12\text{psig}$ ) 时,必须用零氮气加压至  $137\text{kPa}$  ( $20\text{psig}$ )

以保证有足够的样品进行分析。如果增加罐压，稀释因子的计算为：

$$DF=Y_0/X_0$$

式中： $X_0$ ——稀释前的罐压；

$Y_0$ ——稀释后的罐压。

在样品分析完成后，被测得的 VOC 浓度须乘以稀释因子得到样品空气中的测定浓度。

#### (5) GC-MS 扫描分析

首先做好 GC-MS 分析仪器与预冷冻浓缩系统的操作程序，打开标准气体罐和内标气体罐，启动操作程序，做标准曲线，然后，将各盛有样品的 SUMMA 采样罐置于自动进样器上并连接好，打开阀门，与做标准曲线的相同方法进行实验。

#### (6) 定性及定量分析

①定性方法：谱库检索和保留时间。

②定量方法：先把各种物质的标准曲线回归方程计算出来，然后用质谱的定量软件进行定量。校准曲线使用 5 个点，各点的浓度（体积分数）分别为 1、2、5、10 和 25ppb。5 个点相对校正因子的相对标准偏差  $\leq 30\%$ ，其中有两个化合物可以  $\leq 40\%$ 。

### 5. 质量保证和质量控制

#### (1) 采样系统

采用经校准的流速控制器（或阀）采样，经过一个湿的零空气校准程序保证所有 SUMMA 罐内的含有目标 VOCs 的浓度（体积分数）小于 0.2ppb，所有现场采样的 SUMMA 罐经过一个初始的标气校准，其回收率应大于 90%。

#### (2) GC-MS 系统

在进行样品分析之前，保证 GC-MS 系统是清洁的，方法是经过一个湿润的零空气校准，保证其系统中的目标 VOCs 的检出浓度（体积分数）小于 0.2ppb，GC-MS 系统需每天用 4-溴氟苯（BFB）调谐，使目标离子及其离子丰度符合分析要求，见表 6-1-5。

(3) 每天用一个中间浓度对定量曲线进行校正，当曲线对中间浓度的相对偏差  $\leq 15\%$  时，可以进行样品的测定。

表 6-1-5 4-溴氟苯关键离子及其丰度标准

质量数	离子丰度	质量数	离子丰度
50	质量数 95 丰度的 15%~40%	174	质量数 95 丰度的 50%
75	质量数 95 丰度的 30~60%	175	质量数 174 丰度的 5%~9%
95	基峰，相对丰度 100%	176	质量数 174 丰度的 95%~101%
96	质量数 95 丰度的 5%~9%	177	质量数 176 丰度的 5%~9%
173	小于质量数 174 丰度的 2%		

表 6-1-6 城市空气污染物标准气体测定结果

化学文摘号	英文名称	化合物	MW	ppb	回收率	MDL(ppb)
00075-71-8	Dichlorodifluoromethane	二氯二氟甲烷	119.93	9.46	92.7%	0.06
00074-87-3	Chloromethane	一氯甲烷	49.99	9.54	93.5%	0.06
00076-14-2	1,2-Dichlorotetrafluoroethane	1,2-二氯四氟乙烷	169.93	9.41	92.2%	0.06

化学文摘号	英文名称	化合物	MW	ppb	回收率	MDL(ppb)
00075-01-4	Chloroethene	氯乙烯	61.99	9.62	94.3%	0.06
00074-83-9	Bromoethane	溴甲烷	93.94	8.76	85.9%	0.06
00075-00-3	Chloroethane	氯乙烷	64.01	8.40	82.3%	0.06
00067-64-1	Acetone	丙酮	58.08	8.45	82.9%	0.06
00075-69-4	Trichlorofluoromethane	三氯一氟甲烷	135.90	9.39	92.1%	0.06
00107-13-1	Acrylonitrile	丙烯腈	53.03	15.02	97.0%	0.06
00075-35-4	1, 1-Dichloroethene	1, 1-二氯乙烯	95.95	8.95	86.0%	0.06
00075-09-2	Methylene Chloride	二氯甲烷	84.93	8.85	85.1%	0.06
00075-15-0	Carbon disulfide	二硫化碳	76.10	8.52	85.2%	0.06
00107-05-1	3-Chloro-1-propene(Allyl chloride)	3-氯-1-丙烯	76.01	9.80	85.2%	0.06
00076-13-1	1, 1, 2-Trichloro-1, 2, 2-trifluoroethane	1, 1, 2-三氯-1, 2, 2-三氟乙烷	185.90	9.06	87.1%	0.06
00156-60-5	Trans-1, 2-dichloroethene	反-1, 2-二氯乙烯	95.95	8.81	86.3%	0.06
00075-34-3	1, 1-Dichloroethane	1, 1-二氯乙烷	98.96	9.02	86.7%	0.06
01634-04-4	MIBK	甲基叔丁基醚	88.15	8.93	86.7%	0.06
00078-93-3	2-Butanone(MEK)	2-丁酮	72.14	9.32	91.4%	0.06
00156-59-2	Cis-1, 2-Dichloroethene	顺-1, 2-二氯乙烯	95.95	8.82	84.8%	0.06
00067-66-3	Chloroform	三氯甲烷	119.39	9.20	88.4%	0.06
00762-75-4	tert-Butyl formate	叔丁基甲酸酯	102.13	9.02	95.8%	0.06
00107-06-2	1, 2-Dichloroethane	1, 2-二氯乙烷	98.96	8.94	86.0%	0.06
00071-55-6	1, 1, 1-Trichloroethane	1, 1, 1-三氯乙烷	133.42	9.24	88.9%	0.06
00071-43-2	Benzene	苯	78.11	8.86	84.4%	0.06
00056-23-5	Carbon tetrachloride	四氯化碳	153.83	9.72	92.6%	0.06
00994-05-8	TAME		102.18	7.52	98.0%	0.06
00078-87-5	1, 2-Dichloropropane	1, 2-二氯丙烷	113.00	8.69	83.6%	0.06
00075-27-4	Bromodichloromethane	溴二氯甲烷	163.83	8.80	86.3%	0.06
00079-01-6	Trichloroethene	三氯乙烯	131.40	8.74	84.9%	0.06
00080-62-0	Methyl ethacrylate	甲基丙烯酸酯	100.05	7.88	82.7%	0.06
10061-01-5	cis-1, 3-Dichloropropene	顺-1, 3-二氯丙烯	109.97	8.78	83.6%	0.06
00108-10-1	MIBK	甲基异丁基酮	100.16	8.57	84.0%	0.06
10061-02-6	Trans-1, 3-Dichloropropene	反-1, 3-二氯丙烯	109.97	8.44	80.3%	0.06
00079-00-5	1, 1, 2-Trichloroethane	1, 1, 2-三氯乙烷	131.93	8.60	81.9%	0.06
00108-88-3	Toluene	甲苯	92.13	8.68	83.5%	0.06
00124-48-1	Dibromochloromethane	二溴一氯甲烷	208.29	8.97	88.0%	0.06
00106-93-4	1, 2-Dibromoethane	1, 2-二溴乙烷	185.87	8.63	83.2%	0.06
00127-18-4	Tetrachloroethene	四氯乙烯	165.85	8.73	83.9%	0.06
00108-90-7	Chlorobenzene	氯苯	112.60	8.52	82.0%	0.06
00100-41-4	Ethylbenzene	乙基苯	106.16	9.08	87.3%	0.06
00108-38-3	m, p-Xylene	m, p-二甲苯	106.16	19.27	92.6%	0.06
00075-25-2	Bromoform	三溴甲烷	252.75	9.84	94.6%	0.06
00100-42-5	Styrene	苯乙烯	104.10	8.41	80.9%	0.06
00095-47-6	o-Xylene	邻-二甲苯	106.16	8.87	85.2%	0.06

化学文摘号	英文名称	化合物	MW	ppb	回收率	MDL(ppb)
00079-34-5	1, 1, 2, 2-Tetrachloro-ethane	1, 1, 2, 2-四氯乙烷	165.89	9.63	92.6%	0.06
00622-96-8	1-Ethyl 4-methyl benzene	1-乙基-4-甲苯	120.09	8.59	84.2%	0.06
00108-67-8	1, 3, 5-trimethyl benzene	1, 3, 5-三甲苯	120.09	10.12	97.3%	0.06
00095-63-6	1, 2, 4-Trimethyl-benzene	1, 2, 4-三甲苯	120.09	9.13	87.7%	0.06
00109-44-7	Chloromethyl benzene	氯甲苯	126.02	8.40	84.0%	0.06
00541-73-1	1, 3-Dichloro-benzene	1, 3-二氯苯	145.97	8.69	83.5%	0.06
00106-46-7	1, 4-Dichloro-benzene	1, 4-二氯苯	145.97	8.95	86.1%	0.06
00095-50-1	1, 2-Dichloro-benzene	1, 2-二氯苯	145.97	10.74	103%	0.06
00120-82-1	1, 2, 4-Trichloro-benzene	1, 2, 4-三氯苯	179.93	12.33	118%	0.06
00087-68-3	Hexachloro-1, 3-butadiene	六氯-1, 3-丁二烯	257.81	13.01	125%	0.06
00106-99-0	1, 3-Butadiene	1, 3-丁二烯	54.09	9.47	91.0%	0.06

表 6-1-7 替代品的回收率 (Surrogate Recovery)

化学文摘号	英文名称	化合物	MW	ppb	回收率	MDL(ppb)
00865-53-7	Dibromofluoroethane(S1)	二溴氟甲烷(S1)	90.00	18.31	103%	0.06
17060-07-0	1, 2-dichloroethane-d4(S2)	1, 2-二氯乙烷-d4(S2)	102.99	33.64	102%	0.06
02037-26-5	Toluene-d8(S3)	甲苯(S3)	100.21	33.14	97.8%	0.06
03855-82-1	1, 4-dichlorobenzene d4(S4)	1, 4-二氯苯-d4(S4)	151.04	23.16	102%	0.06

## 二、挥发性卤代烃

有机卤代烃广泛用作溶剂、工业和民用清洗剂，这些物质不但能损伤皮肤、引起中枢神经中毒，还能引起细胞原形质、心脏等的损害，对肝、肾、胰腺也有不良影响，一些化合物可能还有致癌的作用，因此所有的有机卤化物都有较大的毒性，大气中的卤代烃除极少部分来自于天然生物代谢外，主要来源于人为的污染，空气和废气中卤代烃的采样主要用固体吸附剂吸附，用热脱附或溶剂解吸，然后用气相色谱分离用电子捕获检测器(ECD)或氢火焰检测器(FID)检测，有关热脱附法测定有机卤代烃的具体方法见挥发性有机物分析。

### 气相色谱法(C)

#### 1. 原理

本方法采用活性炭采样，二硫化碳解吸，分析氯甲基苯、二溴甲烷、四氯化碳、氯苯、氯溴乙烷、三氯甲烷、邻二氯苯、对二氯苯、1, 1-二氯乙烷、1, 2-二氯乙烷、1, 2-二氯乙烷、六氯乙烷、1, 1, 1-三氯乙烷、四氯乙烷、1, 1, 2-三氯乙烷、1, 2, 3-三氯丙烷共十六种卤代烃。

用 FID 检测器卤代烃的检测限为 0.01mg/每个样品，用 ECD 检测器卤代烃的检测限为 0.01 $\mu$ g/每个样品。

## 2. 仪器

- ①气相色谱仪：带有 FID 检测器和 ECD 检测器，配有积分仪或色谱工作站。
- ②空气采样器：采样流量在 0~1L/min 可调。

## 3. 试剂

- ①二硫化碳：使用前进行提纯，保证卤代烃的空白符合要求。
- ②卤代烃的标准溶液：卤代烃的标准溶液可以使用单标或混合标准，然后用二硫化碳或戊烷稀释成合适的标准。
- ③内标溶液：当用 FID 检测器时，癸烷、正十一烷或辛烷可以用作内标。
- ④活性炭采样管：自制或购买。

## 4. 采样

### (1) 活性炭采样管的制备

用一根长 7cm，外径 6mm，内径 4mm 的玻璃管，分两段填装 20/40 目活性炭，中间用 2mm 的氨基甲酸酯泡沫塑料隔开，玻璃管两端用火熔封。活性炭在装管前于 600℃ 通氮处理 1h。前段装 100mg 活性炭，后段装 50mg。在管的后部塞入 3mm 的氨基甲酸酯泡沫塑料，在管的前部放入一团硅烷化玻璃毛。活性炭采样管在以 1L/min 的流量采样时，压降必须小于 3.4kPa。

### (2) 采样方法

用橡胶管将活性炭采样管与采样器连接，采样管垂直向上进行采样，采样流量 0.5L/min，采样体积的确定见表 6-1-9。采样结束后，将采样管两端封闭，在 4℃ 冷藏保存。

## 5. 步骤

### ①色谱条件：

使用毛细管柱 (DB-1 30m×0.25mm×0.5μm 或 DB-1 30m×0.32mm×0.5μm) 或填充柱 (固定相为 SP-2100 或含有 0.1% Carbowax1500 的 SP-2100) 载气为氮气和氦气，使用 FID 检测器时空气和氦气的流量可以根据仪器说明书要求确定。

### ②标准曲线

卤代烃的分析采用外标法，向 5ml 容量瓶或 2ml 带螺盖的玻璃瓶中加入 100mg 的活性炭，然后加入卤代烃的标准溶液 (和内标化合物)，最后加入二硫化碳使二硫化碳和标准的总体积为 1ml。卤代烃标准曲线一般需 3~5 个不同浓度点，最低浓度点应接近于方法的检测限，各点的响应因子的相对标准偏差 ≤20% 或曲线的相关系数 ≥0.995 时，标准曲线合格。

### ③样品预处理

将采样管中的活性炭的前段和后段分别转移至 5ml 的容量瓶或 2ml 的玻璃管中，弃去聚醚泡膜和玻璃毛，准确加入 1ml 纯化过的二硫化碳，放置 30min 后进行分析 (用内标法时在加入 CS<sub>2</sub> 之前先加入内标化合物)。

### 9. 计算

按与标准曲线相同的程序测定样品中各分析物质的浓度，记录保留时间和峰面积（峰高），以保留时间进行定性，以峰高或峰面积定量。计算公式如下：

$$W = (W_s \times V_s / V_i) / 1000$$

式中：W——样品中分析物质的总量，mg；

$W_s$ ——根据标准曲线计算样品进样后计算的分析物质的量，ng；

$V_s$ ——二氧化碳加入到活性炭中的量，ml；

$V_i$ ——仪器的进样量， $\mu\text{l}$ 。

$$C = \frac{(W_f + W_b - B_f - B_b) \times 10^3 \text{ mg/m}^3}{V_s}$$

式中：C——标准状态下分析物质的浓度， $\text{mg/m}^3$ ；

$W_f$ ——吸附管前段活性炭中分析物质的量，mg；

$W_b$ ——吸附管后段活性炭中分析物质的量，mg；

$B_f$ ——空白吸附管前段活性炭中分析物质的量，mg；

$B_b$ ——空白吸附管后段活性炭中分析物质的量，mg。

$$V_s = \frac{P \times V \times 273}{(273 + t) \times 101.325}$$

式中：P——现场采样时的大气压，kPa；

V——实际采样体积，L；

t——实际采样温度， $^{\circ}\text{C}$ ；

$V_s$ ——标准状态下的采样体积，L。

### 7. 质量保证和质量控制

①采样器在采样前或采样过程中发现流量有较大的波动时，均应该进行流量校正。

②每次样品分析前后必须进行中间浓度检验，如果样品多于10个时，每10个样品进行一次前后的中间浓度检验，如果中间浓度的实际值与曲线所得值的偏差 $\leq 15\%$ ，则样品的分析数据有效。

③每使用一批新采样管，必须测定一次吸附管前后活性炭的空白。

④每次采样时应做一个过程空白（采样管带到现场但不进行采样，但打开采样管的两端，然后同采样的采样管一样密封，带到实验室后同样品一样进行分析，分析的结果则为过程空白）。

⑤当采样管后部活性炭测定的数值大于前部10%时，应记录样品可能已穿透或可能有损失。

⑥每使用一批新的活性炭时要进行由代烃在活性炭的解吸效率，做解吸效率时每一个化合物的最后浓度应接近曲线的中间浓度，每一个化合物的解吸效率应 $\geq 80\%$ 。

解吸效率 = (分析的量 - 空白含量) / 实际加标量。

⑦采样后，采样管放置六天内，1, 2, 3-三氯丙烷的损失少于15%，所以应在6d内解吸完毕，10d内分析完毕。

⑤每次采样,样品在10个之内和每10个样品应做一个平行样,平行样的偏差应 $\leq 25\%$ 。

表 6-1-6 使用 SCK105 型椰子壳活性炭方法的解吸效率、精密度和准确度

化合物	范围 ( $\text{mg}/\text{m}^3$ )	采样体积 (L)	偏差 (%)	精密度		准确度 土%	解吸效率 (加入量 mg)
				全部	测量		
氯甲苯	2~8	10L	-8.4	0.096	0.031	25.6	0.90(0.03~0.1mg)
三溴甲烷	3~10	10L	1.3	0.071	0.043	14.0	0.80(0.025mg)
四氯化碳	65~299	15L	-1.6	0.092	0.037	18.0	0.96(1.3~4.8mg)
氯苯	183~736	10L	0.5	0.056	0.025	11.0	0.91(1.8~7.1mg)
氯溴甲烷	640~2655	5L	3.4	0.061	0.051	14.0	0.94(3.3~13mg)
三氯甲烷	100~416	15L	1.3	0.057	0.047	11.6	0.97(1.8~7.4mg)
邻二氯苯	150~629	3L	1.9	0.068	0.013	13.2	0.86(0.5~1.9mg)
对二氯苯	183~777	3L	-4.3	0.052	0.022	12.5	0.91(0.7~2.7mg)
1,1-二氯乙烷	212~838	10L	2.6	0.057	0.011	12.4	1.01(1.9~8mg)
1,2-二氯乙烯	475~1915	3L	-2.90	0.052	0.017	11.3	1.0(2.4~9.5mg)
1,2-二氯乙烷	198~819	3L	2.9	0.079	0.012	15.7	0.96(0.6~2.5mg)
六氯乙烷	5~25	10L	-6.6	0.121	0.014	25.4	0.98(0.05~0.2mg)
1,1,1-三氯乙烷	904~3790	3L	-0.6	0.054	0.018	10.6	0.95(2.9~11mg)
四氯乙烯	655~2749	3L	-7.2	0.052	0.013	15.1	0.96(2.1~8mg)
1,1,2-三氯乙烷	26~111	10L	-9.0	0.057	0.010	17.5	0.97(0.3~1.2mg)
1,2,3-三氯丙烷	163~629	10L	2.1	0.068	0.027	14.2	0.95(1.5~6mg)

表 6-1-9 采样体积的确定

化合物	化合物浓度 ( $\text{mg}/\text{m}^3$ )	空气采样体积(L)			在最大采样体积下的 工作范围( $\text{mg}/\text{m}^3$ )
		最少体积	最大体积	化合物数量	
氯甲苯	1	6	50	10	0.6~5.8
三溴甲烷	0.5	4	70	10	0.2~4
四氯化碳	10	3	150	15	2~105
氯苯	75	1.5	40	10	10~430
氯溴甲烷	200	0.5	8	5	18~450
三氯甲烷	50	1	50	15	2~190
邻二氯苯	50	1	60	3	16~1100
对二氯苯	75	1	10	3	27~330
1,1-二氯乙烷	100	0.5	15	10	4~250
1,2-二氯乙烯	200	0.2	5	3	16~560
1,2-二氯乙烷	50	1	50	3	16~1320
六氯乙烷	1	3	70	10	0.3~8.3
1,1,1-三氯乙烷	350	0.1	8	3	18~1450
四氯乙烯	100	0.2	40	3	9~1900
1,1,2-三氯乙烷	10	2	60	10	1.8~64
1,2,3-三氯丙烷	50	0.6		10	3~310



### 三、氯丁二烯 (B)

#### 气相色谱法

##### 1. 原理

用活性炭吸附采样管富集空气中氯丁二烯后, 加四氯化碳浸泡解吸, 经聚乙二醇己二酸酯-阿匹松 L 色谱柱分离, 火焰离子化检测器测定, 以保留时间定性, 峰高外标法定量。

本方法检出限为  $0.3\text{ng}/2\mu\text{l}$ , 当采样体积为  $6\text{L}$ , 用  $2\text{ml}$  四氯化碳解吸, 最低检出浓度为  $0.05\text{mg}/\text{m}^3$ 。

##### 2. 仪器

①微量注射器:  $5\mu\text{l}$ 、 $10\mu\text{l}$ 。

②具塞试管:  $5\text{ml}$ 。

③活性炭采样管: 长  $15\text{cm}$ , 内径  $4\text{mm}$

玻璃管, 两端封口, 管内填充活性炭, A 段  $100\text{mg}$ , B 段  $50\text{mg}$ , 如图 6-1-1。

④空气采样器: 流量范围  $0\sim 1\text{L}/\text{min}$ 。

⑤气相色谱仪: 具火焰离子化检测器。

色谱柱: 柱长  $2\text{m}$ , 内径  $4\text{mm}$  的不锈钢柱, 柱内填充  $20\%$  聚乙二醇己二酸酯: 阿匹松 L (1:5),  $6201$  担体 ( $60\sim 80$  目)。



图 6-1-1 活性炭采样管

1、3、5—玻璃棒; A、B—活性炭

##### 3. 试剂

①四氯化碳。

②氯丁二烯: 纯度高于  $99.8\%$ , 含阻聚剂, 使用前重新蒸馏。

③氯丁二烯标准溶液: 在  $25\text{ml}$  容量瓶中, 加入  $10\sim 15\text{ml}$  四氯化碳, 准确称量后, 加入约  $2\sim 3\text{mg}$  新蒸馏的氯丁二烯, 再准确称量, 两次称量之差为氯丁二烯的重量, 用四氯化碳稀释至标线, 摇匀, 计算每毫升溶液中氯丁二烯的毫克数, 此标准溶液在冰箱中可存放一个月。使用时, 将此溶液用四氯化碳稀释成每毫升含氯丁二烯  $10.0\mu\text{g}$  的标准溶液。

##### 4. 采样

打开预先封口的采样管, 将靠 B 段吸附剂的一端与空气采样器相连, 使采样管垂直于地面, 令气样自上而下通过采样管, 以  $0.5\text{L}/\text{min}$  的流量, 采样  $3\sim 6\text{L}$  (或视空气中氯丁二烯的浓度而定)。采样结束后, 将采样管加帽密封, 于低温处存放 (不超过  $48\text{h}$ ) 或立即用四氯化碳解吸, 在四氯化碳解吸液中, 于低温处存放。当氯丁二烯浓度低于  $40\mu\text{g}/2\text{ml}$  时, 可稳定一周。

##### 5. 步骤

###### (1) 色谱条件

柱温:  $84^\circ\text{C}$ 。

载气: 氦气流量  $30\text{ml}/\text{min}$ ; 燃气: 氢气流量  $55\text{ml}/\text{min}$ ; 助燃气: 空气流量  $400\text{ml}/\text{min}$ 。

## (2) 标准曲线的绘制

用四氯化碳将标准溶液稀释成以下浓度系列：0、0.50、1.00、2.00、3.00、4.00、5.00及6.00 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 。另取5ml具塞刻度管8支，每支各加采样用活性炭100mg（与现场采样用活性炭等量），然后分别加入各种浓度的标准溶液2.00ml，稍加振荡，加塞浸泡90min，摇匀，取2.00 $\mu\text{l}$ 进行色谱分析，以峰高对氯丁二烯含量（ $\mu\text{g}$ ），绘制标准曲线。

## (3) 色谱图

见图6-1-2。

## (4) 样品测定

将采样管中A段活性炭倒入具塞试管中，加入2.00ml四氯化碳，加塞浸泡90min，摇匀，取2.00 $\mu\text{l}$ 进行色谱分析，记录氯丁二烯的保留时间和峰高。

根据样品溶液的峰高，选择合适浓度的标准溶液，测定其峰高。

## 6. 计算

$$C_{\text{氯丁二烯}}(\text{mg}/\text{m}^3) = \frac{h_1}{V_s} \times K \cdot F$$

式中： $h_1$ ——扣除全程序试剂空白峰高后的样品峰高，mm；

$V_s$ ——标准状态下的采样体积，L；

$K$ ——校正因子 $\frac{V_s \cdot C_s}{h_s} \times 10^{-3}$ ， $\mu\text{g}/\text{mm}$ ；

$C_s$ ——标准溶液中氯丁二烯浓度， $\mu\text{g}/\text{ml}$ ；

$h_s$ ——标准溶液的峰高，mm；

$V_s$ ——标准溶液进样体积（ $\mu\text{l}$ ）；

$F$ ——解吸液定容体积与进样体积之比。

## 7. 说明

①标准溶液与样品溶液的测定操作条件要保持一致，活性炭的用量要相同。

②采样管的A段用于采样，B段用于保护，防止穿透，在采集高浓度样品时，需对B段活性炭进行测定。

## 四、氯乙烯

## 气相色谱法

## 1. 原理

用活性炭吸附采样管富集空气中氯乙烯后，加二硫化碳解吸，经GDX-502色谱柱分

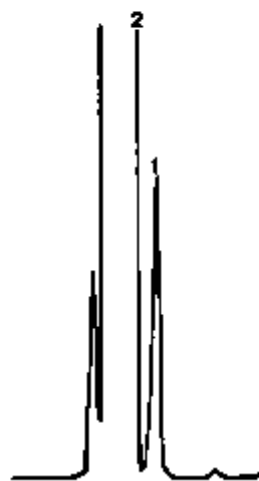


图6-1-2 氯丁二烯在四氯化碳溶剂中的色谱图

1—氯丁二烯；2—四氯化碳

高，火焰离子化检测器测定，以保留时间定性，峰高外标法定量。

## 2. 方法的适用范围

在选定的色谱条件下，与氯乙烯共存的乙炔、乙醛、二氯乙烷、三氯乙烯、二硫化碳等不干扰测定。

本法检出限为  $0.002\mu\text{g}/2\mu\text{l}$ ，当用 2ml 二硫化碳解吸，进样  $2\mu\text{l}$ ，采样体积为 10L 时，最低检出浓度为  $0.2\text{mg}/\text{m}^3$ 。

## 3. 仪器

①具塞刻度管：5ml。

②容量瓶：10ml。

③气相色谱仪：具火焰离子化检测器。

色谱柱：长 3m，内径 2mm 玻璃柱，柱内填充 GDX-502（80~100 目）。

④活性炭吸附采样管：可以购买或自己制作。

## 4. 试剂

①二硫化碳：分析纯。

②氯乙烯标准气：99.99%。

## 5. 采样

将活性炭吸附采样管的两头封堵打开，连接在采样器上，使采样管垂直于地面，令气样自上面下通过采样器，以  $0.5\text{L}/\text{min}$  流量，采样 20min（或视空气中氯乙烯浓度而定）。

采样结束后，用胶帽密封采样管两端，存放冰箱中待测。

## 6. 步骤

### (1) 氯乙烯标准溶液的配制

用干燥、清洁注射器一次性取 2.00ml 氯乙烯标准气，将针尖插入装有 5ml 二硫化碳的 10ml 容量瓶中，慢慢抽动注射器芯吸入溶剂，由于氯乙烯在二硫化碳中的溶解，使注射器呈现负压，溶剂仍继续充入注射器。待停止后，将溶液全部注入容量瓶中，再用二硫化碳抽洗注射器两次，将洗液合并至容量瓶，用二硫化碳稀释至标线（同时记录配制时的温度、大气压力）。此标准溶液每毫升二硫化碳含  $200.0\mu\text{l}$  氯乙烯。

### (2) 色谱条件

柱温： $130^\circ\text{C}$ ；气化室及检测器温度： $180^\circ\text{C}$ 。

载气：氮气流速  $60\text{ml}/\text{min}$ ；燃气：氢气流速  $50\text{ml}/\text{min}$ ；助燃气：空气流速  $500\text{ml}/\text{min}$ 。

### (3) 标准曲线的绘制

将（1）中配制的标准溶液，再逐级稀释配制成每毫升二硫化碳含 0、10.0、20.0、50.0、100 $\mu\text{l}$  氯乙烯标准系列。另取 5ml 具塞刻度管 6~7 支，每管中各加采样用活性炭 0.25~0.50g（与现场采样用活性炭等量），标准溶液 2.00ml，在室温下稍加摇动，30min 后，待色谱仪基线平直，各进样  $2.0\mu\text{l}$ ，测定标样的保留时间及峰高，以峰高对氯乙烯浓度（ $\mu\text{l}/\text{ml}$ ）绘制

标准曲线。进入色谱仪的氯乙烯按体积计，在  $0.02 \sim 0.40 \mu\text{l}$  范围内响应值与进样量具有良好的线性关系。

#### (4) 色谱图

见图 6-1-3。

#### (5) 样品测定

将采样管中活性炭置于具塞刻度管中，加入  $2.00\text{ml}$  二硫化碳，在室温下稍加振荡， $30\text{min}$  后即可在与绘制标准曲线相同条件下操作，以保留时间定性，峰高外标法定量。在线性范围内，可根据样品溶液的峰高，选择合适的标准，用单点校正方法计算。

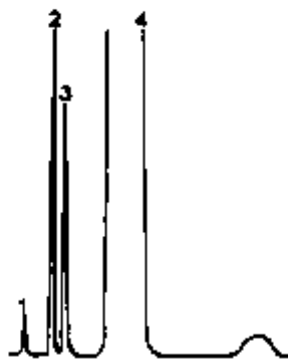


图 6-1-3 氯乙烯在二硫化碳中色谱图

1—乙炔；2—氯乙烯；3—乙醇；4—二硫化碳

### 7. 计算

$$C_{\text{氯乙烯}}(\text{mg}/\text{m}^3) = \frac{h_1}{V_0} \times K \cdot F$$

式中： $h_1$ ——扣除全程序空白峰高后的样品峰高， $\text{mm}$ ；

$V_0$ ——标准状态下的采样体积， $\text{L}$ ；

$K$ ——校正因子  $\frac{C_s \cdot K_1 \cdot V_s}{h_s} \times \frac{62.5}{22.4} \times 10^{-3}$ ， $\mu\text{g}/\text{mm}$ ；

$C_s$ ——标准溶液中氯乙烯的浓度， $\mu\text{l}/\text{ml}$ ；

$K_1$ ——将所取氯乙烯标准气（99.99%）换算为标准状态下体积的校正系数；

$V_s$ ——标准溶液进样体积， $\mu\text{l}$ ；

$\frac{62.5}{22.4}$ ——从氯乙烯体积浓度换算为质量浓度的系数；其中 62.5 为  $1\text{mol}$  氯乙烯分子

的质量（ $\text{g}$ ），22.4 为标准状态下气体的摩尔体积， $\text{L}$ ；

$F$ ——解吸液定容体积与进样体积之比；

$h_s$ ——标准溶液的峰高（ $\text{mm}$ ）。

#### a. 说明

①活性炭采样管对氯乙烯吸附能力较强，氯乙烯的富集量在  $30 \sim 1000 \mu\text{l}$ ，甚至  $2000 \mu\text{l}$  时，它的平均加标回收率为 90% 以上，精密度 3%。为方便操作，活性炭管的 A 段和 B 段可合并一起分析。

②活性炭管由于管径和填充情况不一致，使每根采样管气阻和流量不同，故在采样前必须对每根管的流量进行测定（使用皂膜流量计及清洁空气），以便取得正确的采样体积。

③氯乙烯经活性炭采样管富集后，可存放一周。

④鉴于二硫化碳的杂质出峰较迟，故分析纯二硫化碳对氯乙烯测定无干扰。

## 五、总烃和非甲烷烃

总烃及非甲烷烃用气相色谱法测定，根据对氧峰干扰去除方法不同，分为方法一及方法二。

### (一) 总烃和非甲烷烃测定方法一 (B)

#### 1. 原理

用气相色谱仪以火焰离子化检测器分别测定空气中总烃及甲烷烃的含量，两者之差即为非甲烷烃的含量。

以氮气为载气测定总烃时，总烃的峰中包括着氧峰，气样中的氧产生正干扰。在固定色谱条件下，一定量氧的响应值是固定的。因此可以用净化空气求出空白值，从总烃峰中扣除，以消除氧的干扰。

方法检出限为 0.2ng (以甲烷计，仪器噪声的 2 倍，进样量 1ml)。

#### 2. 仪器

①玻璃注射器：100ml。

②气相色谱仪：附火焰离子化检测器，气相色谱仪并联两根色谱柱，两根色谱柱的尾端连接一个三通与火焰离子化检测器相连。柱 1 为长 2m，内径 4mm 不锈钢螺旋空柱，用于测定总烃；柱 2 为长 2m，内径 4mm 不锈钢螺旋柱，柱内填充 60~80 目 GDX-502 担体，用于测定甲烷，色谱流程图，见图 6-1-4。

③除烃净化装置见图 6-1-5。U 型管为内径 4mm 的不锈钢管，内装数克钨-6201 催化剂，床层高约 7~8cm，在 U 型管前接 1m 长，内径为 4mm 的不锈钢预热管，炉温为 450~500℃。

#### 3. 试剂

①甲烷标准气体：10ppm，以氮气为底气。

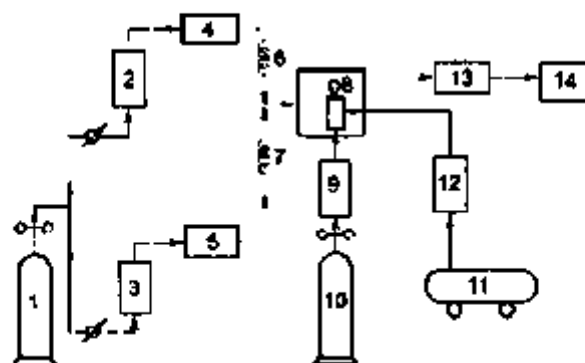


图 6-1-4 色谱流程图

- 1—氮气瓶；2、3、9、12—净化器；4、5—六通阀带 1ml 定量管；  
6—2m GDX 502 柱；7—3m 空柱；8—火焰离子化检测器；  
10—氮气瓶；11—真空泵；13—放大器；14—记录仪

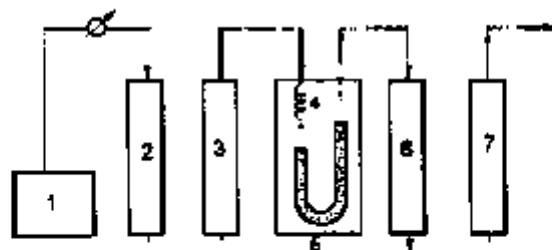


图 6-1-5 除烃净化空气装置

- 1—无油压缩机；2—硅胶及 5A 分子筛；  
3—活性炭；4—1m 预热管；5—高温管式炉 (450~500℃)；  
6—硅胶及 5A 分子筛；7—烧碱石棉

- ②氮气。
- ③氢气。
- ④压缩空气。

以上三种气体均经硅胶、5A分子筛及活性炭净化处理。

⑤钯-6201 催化剂：取一定量氯化钯 ( $\text{PdCl}_2$ ) 在酸性条件下用去离子水将其溶解，溶液用量要能浸没 10g 60~80 目 6201 担体为宜。放置 2h，在轻轻搅拌下将其蒸干，然后装入 U 型管内，置于加热炉中，在 100℃ 通入空气烘干 30min，再升温至 500℃ 灼烧 4h，然后将温度降至 400℃，用氮气置换 10min 后，再通入氢气还原 9h，再用氮气置换 10min，将得到黑褐色钯-6201 催化剂。

#### 4. 采样

用 100ml 注射器抽取现场空气，冲洗注射器 3~4 次，采气样 100ml，密封注射器口，样品应在 12h 之内测定。

#### 5. 步骤

##### (1) 色谱条件

柱温：80℃；检测器温度：120℃；气化室温度：120℃。

载气：氮气流量 70ml/min；燃气：氢气流量 70~75ml/min；助燃气：空气流量 900~1000ml/min。

##### (2) 定性分析

①样品经 1ml 定量管，通过六通阀进入色谱仪空柱，总烧只出一个峰，不能将样品中的各种烷烃、烯烃、芳香烃以及醚、酮等有机物分开。

②样品经 1ml 定量管，通过六通阀进入色谱仪 GDX-502 柱时，空气峰及其它烃类与甲烷均分开，见图 6-1-6。

③配制已知气样，根据保留时间，可对气样中各种成分进行定性分析。

##### (3) 定量分析

①将气样、甲烷标准气体及除烃净化空气，依次分别经 1ml 定量管，

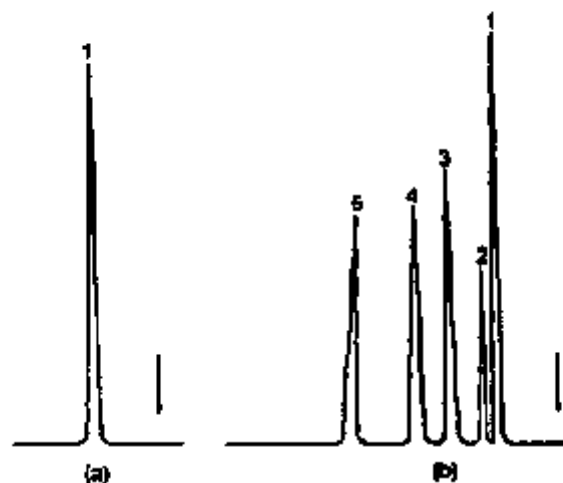


图 6-1-6 甲烷与空气及其他烃的分离色谱图

(a) 1—外标甲烷峰 (进样 1ml)；

(b) 1—空气峰；2—甲烷峰；

3—乙烷、乙炔峰；4—丙烷峰；5—丁烷峰 (气样进样 1ml)

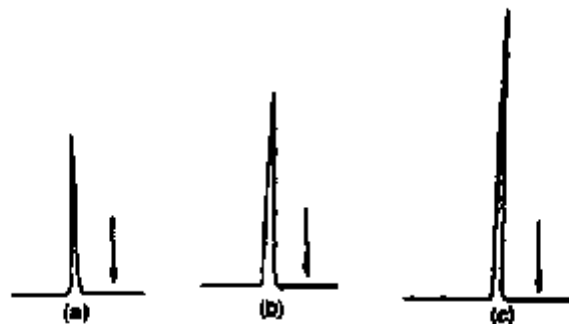


图 6-1-7 总烃色谱图

(a) 一净化空气峰 (进样 1ml)；(b) 一总烃及氧峰

(进样 1ml)；(c) 一甲烷峰 (外标进样 1ml)

通过六通阀进入色谱仪空柱。

②分别测量总烃峰高  $h_1$  (包括氧峰)、甲烷标准气体峰高  $h_2$  以及除烃净化空气峰高  $h_3$ 。见图 6-1-7。

③将气样及甲烷标准气体, 经 1ml 定量管, 通过六通阀进入 GDX-502 柱, 测量气样中甲烷的峰高  $h_m$  及甲烷标准气体的峰高  $h'_2$ 。

### B. 计算

$$\text{总烃(以甲烷计, mg/m}^3\text{)} = \frac{(h_1 - h_3)}{h_2} \times C_2$$

$$\text{甲烷(mg/m}^3\text{)} = \frac{h_m}{h'_2} \times C_2$$

以上两浓度之差即为非甲烷烃浓度。

式中:  $h_1$ ——气样中总烃峰高 (包括氧峰), mm;

$h_3$ ——除烃净化空气中氧的峰高, mm;

$h_2$ ——甲烷标准气体经空柱后测得的峰高, mm;

$h_m$ ——气样中甲烷的峰高, mm;

$h'_2$ ——甲烷标准气体经过 GDX-502 柱测得的峰高, mm;

$C_2$ ——甲烷标准气体的浓度, mg/m<sup>3</sup>, 即 ppm  $\times \frac{16.0}{22.4}$  (16.0 为甲烷的分子量)

### 7. 说明

①气相色谱所用气体流量比: 氮气: 氢气: 空气=1:1:13~14, 助燃气体用量比通常用量稍微大一些。

②净化空气处理量以 500~600ml/min 为宜, 在 GDX-502 柱上检验不出烃类峰为合格。

③GDX-502 柱使用前, 应在 100℃ 左右通氮气老化 24h。

④不锈钢空柱, 实际是柱内部填充 80~100 目玻璃微球。

## (二) 总烃和非甲烷烃测定方法二 (B)

### 1. 原理

用气相色谱仪以火焰离子化检测器分别测定空气中的总烃及甲烷烃的含量, 两者之差即为非甲烷烃的含量。

以氮气为载气测定总烃时, 总烃的峰高中包括氧的峰高, 气样中氧产生正干扰, 为了克服这种干扰, 本法使用除烃后的净化空气为载气, 在稀释以氮气为载气的甲烷标准气时, 加入一定体积的纯氧, 使配制的标准系列气体中的氧含量与样品中氧含量相近 (即与空气中氧含量相近), 于是标准气与样品气的峰高包括相同的氧峰, 可消除氧峰的干扰。

方法检出限为 0.2ng (以甲烷计, 仪器噪声的 2 倍, 进样量 1ml)。

## 2. 仪器

①玻璃注射器：2ml, 100ml。

②气相色谱仪：带火焰离子化检测器，气相色谱仪并联二根色谱柱，两根色谱柱尾端连接一个三通与火焰离子化检测器相连，柱1为长0.5m，内径4mm不锈钢柱，柱内填充80~100目玻璃微球，用于测定总烃；柱2为长1m，内径4mm不锈钢柱，柱内填充60~80目GDX-502担体，用于测定甲烷，色谱流程图见图6-1-8。

③氢气发生器。

④除烃净化空气装置一套，见图6-1-9。

图6-1-9中，高温管式炉内，装有长150mm，内径10mm铜管一根，管内装有钨-6201催化剂，炉温450℃。

## 3. 试剂

①~⑤ 同本节(一)方法中的试剂

①~⑤。

## 4. 采样

同本节(-)。

## 5. 步骤

## (1) 标准气体的配制

①用100ml注射器取以氮气为底气含10ppm甲烷的标准气体80ml，用胶帽密封注射器口，用另一支带针头的注射器取20ml纯氧，将此20ml纯氧经针头注入有甲烷标准气体的注射器中，混匀后得8ppm的1号标准气体。

②取1号标准气体50ml，加入50ml除烃净化空气，混匀，得含甲烷4ppm的2号标准气体。

③依次用除烃净化空气稀释，配制成

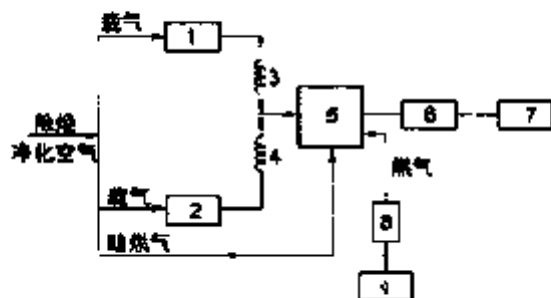


图 6-1-8 色谱流程图

1、2—大通阀附1ml定量计；3—柱1（内填充玻璃微球）；  
4—柱2（内填充GDX-502）；5—火焰离子化检测器；  
6—放大器；7—记录仪；8—净化器；9—燃气发生器

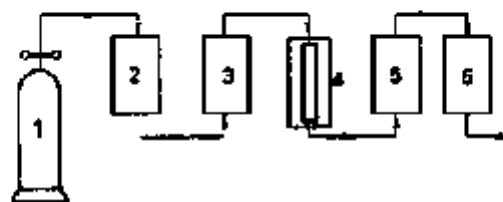


图 6-1-9 除烃净化空气装置图

1—空气钢瓶；2—净化器(硅胶与5A分子筛)；  
3—净化器(活性炭)；4—高温管式炉；  
5—净化器(硅胶)；6—净化器(烧碱石棉)

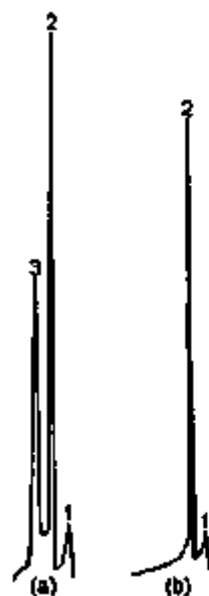


图 6-1-10 色谱图

(a) 甲烷色谱图：1—进样；2—甲烷峰；3—乙炔峰；  
(b) 总烃色谱图：1—进样；2—总烃峰