

## F-HZ-HJ-DQ-0181

### 工业废气—固定污染源排气中酚类化合物的测定—4-氨基安替比林分光光度法

酚类化合物指在苯环结构中具有羟基（—OH）取代基的化合物总称。在本方法规定条件下所测得的是能与 4-氨基安替比林反应生成有色物的酚类化合物，或是能随水蒸气馏出并与 4-氨基安替比林反应生成有色物的酚类化合物，均以苯酚计。

#### 1 范围

本方法适用于固定污染源有组织排放和无组织排放的酚类化合物测定。

在无组织排放样品分析中，当采样体积为 60L、吸收液体积为 20mL 时，直接比色法测定酚类化合物的检出限为  $0.03\text{mg}/\text{m}^3$ ，定量测定的浓度范围为  $0.083\sim 6.0\text{mg}/\text{m}^3$ ；萃取比色法测定酚类化合物的检出限为  $0.003\text{mg}/\text{m}^3$ ，定量测定的浓度范围为  $0.0083\sim 0.17\text{mg}/\text{m}^3$ 。

在有组织排放样品分析中，当采样体积为 10L、吸收液体积为 50mL，用蒸馏-直接比色法测定酚类化合物的检出限为  $0.3\text{mg}/\text{m}^3$ ，定量测定的浓度范围为  $1.0\sim 80\text{mg}/\text{m}^3$ 。

用本方法测定酚类化合物的主要干扰为高浓度的二氧化硫、硫化物等还原性物质和氯、溴等酸性气体，详见 9.1、9.2。

#### 2 原理

用氢氧化钠吸收液采集样品，在  $\text{pH}=10.0\pm 0.2$ 、有铁氰化钾存在的情况下，酚类化合物与 4-氨基安替比林反应，生成红色的安替比林染料，根据颜色的深浅进行比色测定。

#### 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无酚蒸馏水（3.41）。

3.1 盐酸： $\rho=1.19\text{g}/\text{mL}$ 。

3.2 磷酸： $\rho=1.71\text{g}/\text{mL}$ 。

3.3 氨水： $\rho=0.90\text{g}/\text{mL}$ 。

3.4 碘化钾。

3.5 溴化钾。

3.6 硫酸铜（ $\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ）。

3.7 氯化铵。

3.8 4-氨基安替比林。

3.9 铁氰化钾。

3.10 碘酸钾：优级纯，使用前，在  $110^\circ\text{C}$  下干燥 2h。

3.11 硫代硫酸钠（ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ）。

3.12 溴酸钾：使用前，在  $105^\circ\text{C}$  下干燥 1h。

3.13 苯酚：使用前经蒸馏纯化（或色谱纯）。

3.14 无水碳酸钠。

3.15 三氯甲烷。

3.16 氢氧化钠。

3.17 甲基橙。

3.18 淀粉。

3.19 高锰酸钾。

3.20 氢氧化钠吸收液： $c(\text{NaOH})=0.1\text{mol}/\text{L}$ 。称取 4.0g 氢氧化钠（3.16），溶解于新煮沸并已冷却的水中，稀释至 1L。

3.21 盐酸溶液：（1+1）。量取 100mL 盐酸（3.1），于 100mL 水中混匀。

3.22 盐酸溶液：（1+9）。量取 10mL 盐酸（3.1），于 90mL 水中混匀。

3.23 磷酸溶液：（1+9）。量取 10mL 磷酸（3.2），于 90mL 水中混匀。

- 3.24 硫酸铜溶液： $c=100\text{g/L}$ 。称取 10.0g 硫酸铜（3.6）溶解于水中，稀释至 100mL。
- 3.25 氨-氯化铵缓冲液 A： $\text{pH}=10.0\pm 0.2$ 。称取 20.0g 氯化铵（3.7）溶解于 100.0mL 浓氨水（3.3），密塞，3~5 下保存，使用一周。
- 3.26 氨-氯化铵缓冲液 B： $\text{pH}=10.0\pm 0.2$ 。吸取 10.0mL 氨-氯化铵缓冲液 A（3.25），用水稀释至 100.0mL，临用现配。
- 3.27 4-氨基安替比林溶液 A： $c=20.0\text{g/L}$ 。称取 2.00g 4-氨基安替比林（3.8），溶解于水中，稀释至 100.0mL。3~5 下保存，使用一周。
- 3.28 4-氨基安替比林溶液 B： $c=2.00\text{g/L}$ 。吸取 10.0mL 4-氨基安替比林溶液 A（3.27），用水稀释至 100.0mL，临用现配。
- 3.29 铁氰化钾溶液 A： $c=80.0\text{g/L}$ 。称取 8.00g 铁氰化钾（3.9）溶解于水中，稀释至 100.0mL。3~5 下保存，使用一周。
- 3.30 铁氰化钾溶液 B： $c=8.00\text{g/L}$ 。吸取 10.0mL 铁氰化钾溶液 A（3.29），用水稀释至 100.0mL，临用现配。
- 3.31 碘酸钾标准溶液。准确称取 1.5000g 碘酸钾（3.10），溶解于水，移入 500mL 容量瓶中，用水稀释至刻度。
- 3.32 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（3.11），溶于 1L 新煮沸并已冷却的水中，加 0.2g 无水碳酸钠，贮于棕色试剂瓶中，放置一周后，用碘量法标定其浓度。若溶液出现混浊，需过滤。使用前需标定，标定方法如下：

吸取 25.00mL 碘酸钾标准溶液（3.31），置于 250mL 碘量瓶中，加 70mL 新煮沸并已冷却的水，加 1.0g 碘化钾（3.4），振荡至完全溶解后，再加 10mL 盐酸溶液（3.21），立即盖好瓶塞，混匀。在暗处放置 5min 后，用硫代硫酸钠溶液滴定至淡黄色，加 5mL 淀粉指示剂（3.38），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。

$$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = \frac{W \times 1000}{35.67 \times V} \times \frac{25.00}{500.00} = \frac{50 \times W}{35.67 \times V}$$

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

$W$ ——称取的碘酸钾的重量，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（ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ）的碘酸钾（ $1/6\text{KIO}_3$ ）的质量，g。

3.33 溴酸钾标准溶液： $c(1/6\text{KBrO}_3)=0.1000\text{mol/L}$ 。准确称取 2.7840g 溴酸钾（3.12）和 10g 溴化钾（3.5），溶解于水，移入 1000mL 容量瓶中，用水稀释至刻度。

3.34 酚标准储备溶液。称取 1.0g 苯酚（3.13）溶解于水，稀释到 1000mL，用碘量法标定其浓度。

酚标准储备溶液的标定：吸取 10.00mL 酚标准储备液于 250mL 碘量瓶中，加水 90mL 及 10.00mL 溴酸钾溶液（3.33），将碘量瓶塞子轻轻提起，从缝隙中加 5.0mL 浓盐酸（3.1），立即塞紧塞子，以防溴蒸气逸出。轻轻摇动至有絮状物（三溴苯酚）出现，溶液应呈现溴的浅棕黄色（若溶液无溴的颜色，说明酚浓度过大，应稀释后重做）。用水封口，放置 15~25min，气温高时，应将碘量瓶浸在冷水浴中。用少量水淋洗瓶壁后，迅速加入 1.0g 碘化钾晶体（3.4），再用水淋洗瓶壁，密塞，瓶用水封口，置于暗处 5min，用硫代硫酸钠标准溶液（3.32）滴定析出的碘，至溶液呈淡黄色，加 1.0mL 淀粉指示剂（3.38），继续滴定至蓝色刚刚消失。另取 10.0mL 无酚水，同时进行空白试验。

$$c(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}) = \frac{(V_0 - V) \times c \times 15.67}{10.00}$$

式中： $c(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH})$ ——酚储备液浓度，mg/mL；

$V_0$ ——空白试验所用硫代硫酸钠标准溶液体积，mL；

$V$ ——滴定酚溶液所用硫代硫酸钠标准溶液体积，mL；

c ——硫代硫酸钠标准溶液的浓度, mol/L;

15.67 ——相当于 1L 1mol/L 硫代硫酸钠标准溶液的酚 ( $1/6\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ ) 的质量, g。

3.35 酚标准使用液 A:  $c=10.0\mu\text{g/mL}$ 。取适量酚标准储备溶液 (3.34) 用水稀释, 临用现配。

3.36 酚标准使用液 B:  $c=1.0\mu\text{g/mL}$ 。吸取 10.00mL 酚标准使用溶液 A (3.35) 于 100mL 容量瓶中, 和水稀释至刻度, 临用现配。

3.37 甲基橙指示剂:  $c=0.5\text{g/L}$ 。称取 50mg 甲基橙, 溶解于水中, 称释至 100mL。

3.38 淀粉指示剂:  $c=2\text{g/L}$ 。称取 0.2g 可溶性淀粉溶于水中, 稀释至 100mL, 临用现配。

3.39 脱脂棉。

3.40 无碱玻璃棉。

3.41 无酚蒸馏水。置蒸馏水于全玻璃蒸馏中, 加氢氧化钠至强碱性, 滴加高锰酸钾溶液至深紫红色, 蒸馏。

#### 4 仪器

4.1 采样仪器: 参考 F-HZ-HJ-DQ-0175 中 9.3 配置采样系统。

4.1.1 有组织排放监测采样仪器

4.1.1.1 采样管, 用适当尺寸的不锈钢、硬质玻璃、氟树脂材质管料, 采样管应附有加热夹套, 保证采样管的温度可大于 120 。

4.1.1.2 冲击式吸收瓶: 50mL。

4.1.1.3 流量计量装置

主要部件包括:

a) 干燥器。为了保护流量计和抽气泵, 并使气体干燥。干燥器容积应不少于 200mL, 干燥剂可用变色硅胶或其他相应的干燥剂。

b) 温度计。测量通过转子流量计或累积流量计的气体温度, 可用水银温度计或其他型式温度计, 其精确度应不低于 2.5%, 温度范围 -10~60 , 最小分度值应不大于 2 。

c) 真空压力表。测量通过转子流量计或累积流量计气体压力, 其精确度应不低于 4%。

d) 转子流量计。控制和计量采气流量, 当用多孔筛板吸收瓶时, 流量范围为 0~1.5L/min, 当用其他型式吸收瓶时, 流量计流量范围要与吸收瓶最佳采样流量相匹配, 精确度应不低于 2.5%。

e) 累积流量计。用以计量总的采气体积, 精确度应不低于 2.5%。

f) 流量调节装置。用针形阀或其他相应阀门调节采样流量, 流量波动应保持在  $\pm 10\%$  以内。

4.1.1.4 抽气泵。采样动力, 可用隔膜泵或旋片式抽气泵, 抽气能力应能克服烟道及采样系统阻力。当流量计量装置放在抽气泵出口端时, 抽气泵应不漏气。

4.1.1.5 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。

4.1.2 无组织排放监测采样仪器。无组织排放监测的采样仪器与有组织排放监测采样仪器基本相同, 但采用 25mL 冲击式吸收管采样, 并在吸收管前不接采样管。如有必要, 可在吸收管前接聚四氟乙烯软管作为引气管, 并在引气管前端接一玻璃漏斗。

4.2 皂膜流量计。

4.3 全玻璃蒸馏器: 250mL。

4.4 分液漏斗: 125mL。

4.5 具塞比色管: 20mL。

4.6 分光光度计: 附 1cm 比色皿。

#### 5 采样

参考 F-HZ-HJ-DQ-0175 中 9.4 进行采样。

5.1 有组织排放样品采集

5.1.1 采样位置和采样点

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的部位。采样位置应设置在距弯头、阀门、变径管下游方向不小于 6 倍直径和距上述部件上游方向不

小于 3 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。

对于气态污染物，由于混合比较均匀，其采样位置可不受上述规定限制，但应避开涡流区。如果同时测定排气流量，采样位置仍按上述规定选取。

采样位置应避开对测试人员操作有危险的场所。

采样点：由于气态污染物在采样断面内一般是混合均匀的，可取靠近烟道中心的一点作为采样点。

5.1.2 连接采样系统

参考 F-HZ-HJ-DQ-0175 中 9.3 图 28 连接采样系统，连接管要尽可能短，按 F-HZ-HJ-DQ-0175 中 9.4 的要求检查其气密性和可靠性。

5.1.3 样品采集。在采样管头部塞入适量无碱玻璃棉（3.40），其尾部通过连接管（5.1.1.5）接入两只串联的 50mL 冲击式吸收瓶（5.1.1.2），每瓶各装 25.0mL 氢氧化钠吸收液（3.20），以 1.0L/min 采气 10~30min，记录采样时的温度、压力和流量等参数。采样后，小心取出采样管头部的玻璃棉，置于一清洁干燥的玻璃小瓶中，与吸收瓶一起带回实验室分析。

5.2 无组织排放样品采集

5.2.1 采样位置和采样点。按照本方法附录的规定，确定大气污染物无组织排放监控点的位置和采样点。或按其他特定要求设置环境空气采样点。

5.2.2 样品采集。串联两只 25mL 冲击式吸收瓶（4.1.1.2），每瓶各装 10.0mL 氢氧化钠吸收液（3.20），以 1.0L/min 采气 60min，记录采样时的温度、压力和流量等参数。

5.3 样品保存。采集好的样品最好于当天分析完毕。在室温下超过 25℃，干扰物质影响不大时，碱性样品可存放 3 天。

6 操作步骤

6.1 无组织排放样品酚的测定

6.1.1 绘制校准曲线

6.1.1.1 直接比色法：取 7 支 20mL 比色管，用酚标准使用液 B（3.36），按下表配制标准系列：

| 管号      | 0    | 1    | 2    | 3    | 4    | 5    | 6    |
|---------|------|------|------|------|------|------|------|
| 标准溶液，mL | 0    | 1.00 | 2.00 | 4.00 | 6.00 | 8.00 | 10.0 |
| 无酚水，mL  | 10.0 | 9.00 | 8.00 | 6.00 | 4.00 | 2.00 | 0    |
| 酚含量，μg  | 0    | 1.00 | 2.00 | 4.00 | 6.00 | 8.00 | 10.0 |

然后依次加入 1.00mL 氨-氯化铵缓冲液 B（3.26），摇匀；1.00mL 4-氨基安替比林溶液 B（3.28），摇匀；再加 1.00mL 铁氰化钾溶液 B（3.30），摇匀，放置 10min。在波长 510nm 处，用 1cm 比色皿，以蒸馏水为参比，测定吸光度。以扣除空白值的吸光度对酚含量（μg）绘制校准曲线，并计算校准曲线的线性回归方程。

6.1.1.2 萃取比色法：取 7 个 125mL 分液漏斗，用酚标准使用液 B（3.36），按下表配制标准系列：

| 管号      | 0  | 1     | 2     | 3     | 4     | 5     | 6    |
|---------|----|-------|-------|-------|-------|-------|------|
| 标准溶液，mL | 0  | 1.00  | 2.00  | 4.00  | 6.00  | 8.00  | 10.0 |
| 无酚水，mL  | 50 | 49.00 | 48.00 | 46.00 | 44.00 | 42.00 | 40.0 |
| 酚含量，μg  | 0  | 1.00  | 2.00  | 4.00  | 6.00  | 8.00  | 10.0 |

然后依次加入 2.00mL 氨-氯化铵缓冲液 B（3.26），摇匀；2.00mL 4-氨基安替比林溶液 B（3.28），摇匀；再加 2.00mL 铁氰化钾溶液 B（3.30），摇匀，放置 10min。加入 5.00mL 三氯甲烷（3.15），剧烈振摇 2min，静置分层。用脱脂棉擦拭分液漏斗颈管内壁，于颈管内塞一小团干脱脂棉。弃去最初滤出的数滴萃取液后，直接放入 1cm 比色皿中，于波长 460nm 处，以

三氯甲烷（3.15）为参比，测定吸光度，以扣除空白值的吸光度对酚含量（ $\mu\text{g}$ ）绘制校准曲线，并计算校准曲线的线性回归方程。

6.1.2 样品测定：将采样后的吸收管中的吸收液（5.2.2）合并于一小烧杯中，并用少量水洗涤吸收管三次，洗涤液并入小烧杯中。当连接管内有水蒸气凝聚时，用 10mL 氢氧化钠吸收液（3.20）慢慢淋洗连接管内壁，淋洗液并入小烧杯中。用盐酸溶液（3.21）（3.22）调节样品液的 pH 至 7~8 之间，然后将调好 pH 的样品液转移至 50mL 容量瓶中，用少量水洗涤小烧杯三次，洗涤液并入容量瓶，稀释至刻度。如酚含量大于 0.1mg/L，可取 10.00mL 定容后的样品液，同校准曲线绘制（6.1.1.1）步骤进行测定，记录样品显色液的吸光度。如酚含量很低，可将 50mL 样品液定量转移至 125mL 分液漏斗中，同校准曲线绘制（6.1.1.2）步骤进行测定，记录样品显色液的吸光度。

## 6.2 有组织排放样品中酚的测定

6.2.1 校准曲线的绘制：取 7 支 20mL 比色管，用酚标准使用液 A（3.34），按下表配制标准系列。

| 管号                 | 0    | 1    | 2     | 3     | 4     | 5     | 6    |
|--------------------|------|------|-------|-------|-------|-------|------|
| 标准溶液, mL           | 0    | 0.50 | 1.00  | 2.00  | 4.00  | 6.00  | 8.00 |
| 无酚水, mL            | 10.0 | 9.50 | 9.00  | 8.00  | 6.00  | 4.00  | 2.00 |
| 酚含量, $\mu\text{g}$ | 0    | 5.00 | 10.00 | 20.00 | 40.00 | 60.00 | 80.0 |

然后依次加入 1.00mL 氨-氯化铵缓冲液 B（3.26），摇匀；1.00mL 4-氨基安替比林溶液 B（3.28）摇匀；再加 1.00mL 铁氰化钾溶液 B（3.30），摇匀，放置 10min。在波长 510nm 处，用 1cm 比色皿，以蒸馏水为参比，测定吸光度。以扣除空白值的吸光度对酚含量（ $\mu\text{g}$ ）绘制校准曲线，并计算校准曲线的线性回归方程。酚浓度较低时，校准曲线的绘制参照 6.1.1.1。

### 6.2.2 样品测定

6.2.2.1 样品的处理：将采样后的吸收瓶中的吸收液（5.1.3）合并于一小烧杯中，并用少量水洗涤采样瓶三次，洗涤液并入小烧杯中。当连接管内有水蒸气凝聚时，用 10~20mL 氢氧化钠吸收液（3.20）慢慢淋洗连接管内壁，淋洗液并入小烧杯中。用盐酸溶液（3.21）（3.22）调节样品液的 pH 至 7~8 之间，然后将调好 pH 的样品液转移至 100mL 容量瓶中，用少量水洗涤小烧杯三次，洗涤液并入容量瓶，稀释至刻度。

6.2.2.2 预蒸馏：将 6.2.2.1 定容好的样品液转移到 250mL 全玻璃蒸馏瓶中，用少量水洗涤容量瓶，洗涤液倒入蒸馏瓶中，另将采样管头部的玻璃棉也置于蒸馏瓶中。加数滴甲基橙指示剂（3.37），用磷酸溶液（3.23）调节到 pH 为 4（溶液呈橙红色）。加 5.0mL 硫酸铜溶液（3.24）及数粒玻璃珠，加热蒸馏。用 100mL 容量瓶收集蒸馏液，当蒸馏出约 90mL 时，停止加热，放冷后向蒸馏瓶中加入 10.0mL 水，小心继续蒸馏至馏出液为 100mL 时为止。

6.2.2.3 样品分析：取 10.00mL 馏出液（6.2.2.2）同校准曲线绘制（6.2.1）步骤进行测定，记录样品显色液的吸光度。如酚含量很低，可按 6.1.1.2 萃取比色法步骤进行测定。

## 7 结果计算

7.1 根据样品扣除空白值的吸光度（6.1.2 或 6.2.2.3）从相应的校准曲线上查出，或用相应的回归方程计算样品的酚类化合物含量（W， $\mu\text{g}$ ）。

7.2 无组织排放样品中酚类化合物浓度的计算

7.2.1 直接比色法

$$\text{样品中酚类化合物的浓度}(\text{mg}/\text{m}^3) = \frac{W \times V_0}{V_s \times V_{nd}}$$

式中：W ——测定样品中酚类化合物的含量， $\mu\text{g}$ ；

$V_0$  ——采集样品吸收液的定容体积，mL；

$V_s$  ——测定样品所分取的溶液体积，mL；

$V_{nd}$  ——换算成标准状态下干采气体积，L。

### 7.2.2 萃取比色法

$$\text{样品中酚类化合物的浓度}(mg/m^3) = \frac{W}{V_{nd}}$$

式中： $W$  ——测定样品中酚类化合物的含量， $\mu g$ ；

$V_{nd}$  ——换算成标准状态下干采气体积，L。

### 7.3 有组织排放样品中酚类化合物的浓度计算

$$\text{样品中酚类化合物的浓度}(mg/m^3) = \frac{W \times 10}{V_{nd}}$$

式中： $W$  ——测定样品中酚类化合物的含量， $\mu g$ ；

$V_o$  ——样品经蒸馏处理后的定容体积，mL；

$V_s$  ——测定样品所分取的溶液体积，mL；

$V_{nd}$  ——换算成标准状态下的干采气体积，L。

$V_{nd}$  的计算：

#### a) 使用转子流量计时的体积计算

当转子流量计前装有干燥器时，标准状态下干排气采气体积按下式计算：

$$V_{nd} = 0.27Q_r \sqrt{\frac{B_a + P_r}{M_{sd}(273 + t_r)}} \cdot t$$

式中： $V_{nd}$  —— 标准状态下采气体积，L；

$Q_r$  —— 采样流量，L/min；

$M_{sd}$  —— 干排气气体分子量，kg/kmol；

$P_r$  —— 转子流量计前气体压力，Pa；

$t_r$  —— 转子流量计前气体温度，℃；

$t$  —— 采样时间，min。

当被测气体的干气体分子量近似于空气时，标准状态下干气体体积按下式计算：

$$V_{nd} = 0.05Q_r \sqrt{\frac{B_a + P_r}{273 + t_r}} \cdot t$$

#### b) 使用干式累积流量计时的体积计算

使用干式累积流量计，流量计前装有干燥器，标准状态下干气体体积按下式计算：

$$V_{nd} = K(V_2 - V_1) \frac{273}{273 + t_d} \cdot \frac{B_a + P_d}{101300}$$

式中： $V_1, V_2$  —— 采样前后累积流量计的读数，L；

$t_d$  —— 流量计前气体温度，℃；

$P_d$  —— 流量计前气体压力，Pa；

$K$  —— 流量计的修正系数。

### 7.4 酚类化合物有组织排放“排放浓度”计算

#### 7.4.1 酚类化合物的平均浓度按下式计算：

$$\overline{C'} = \frac{\sum_{i=1}^n C'_i}{n}$$

式中： $\overline{C'}$  ——酚类化合物的平均浓度， $\text{mg}/\text{m}^3$ ； $n$  ——采集样品数。

7.4.2 周期性变化的生产设备，若需确定时间加权平均浓度，则按下式计算：

$$\overline{C'} = \frac{C'_1 t_1 + C'_2 t_2 \dots + C'_n t_n}{t_1 + t_2 \dots + t_n}$$

式中： $\overline{C'}$  ——时间加权平均浓度， $\text{mg}/\text{m}^3$ ；

$C'_1, C'_2 \dots C'_n$  ——酚类化合物在  $t_1, t_2 \dots t_n$  时段内的浓度， $\text{mg}/\text{m}^3$ ；

$t_1, t_2 \dots t_n$  ——酚类化合物浓度为  $C'_1, C'_2 \dots C'_n$  时的时间段， $\text{min}$ 。

7.5 酚类化合物的有组织排放“排放速率”计算

$$G = \overline{C'} \cdot Q_{sn} \times 10^{-6}$$

式中： $G$  ——酚类化合物的排放速率， $\text{kg}/\text{h}$ ；

$Q_{sn}$  ——标准状态下干排气流量， $\text{m}^3/\text{h}$ 。

标准状态下干排气流量  $Q_{sn}$  按下式计算：

$$Q_{sn} = Q_s \cdot \frac{B_a + P_s}{101300} \cdot \frac{273}{273 + t_s} (1 - X_{sw})$$

式中： $Q_{sn}$  ——标准状态下干排气流量， $\text{m}^3/\text{h}$ ；

$B_a$  ——大气压力， $\text{Pa}$ ；

$P_s$  ——排气静压， $\text{Pa}$ ；

$t_s$  ——排气温度， $^{\circ}\text{C}$ ；

$X_{sw}$  ——排气中水分含量体积百分数， $\%$ 。

7.6 酚类化合物的“无组织排放监控浓度值”计算

7.6.1 按下式计算一个无组织排放监控点的酚类化合物平均浓度：

$$c = \frac{\sum_{i=1}^n c_i}{n}$$

式中： $c$  ——一个无组织排放监控点的酚类化合物平均浓度；

$c_i$  ——一个样品中的酚类化合物浓度；

$n$  ——一个无组织排放监控点采集的样品数目。

7.6.2 “无组织排放监控浓度值”的计算：

按本方法附录中 2.3 计酚类化合物的“无组织排放监控浓度值”。

## 8 精密度和准确度

8.1 五个实验室分别以直接比色、蒸馏-比色和萃取比色三种方法六次平行测定浓度为  $0.50\text{mg}/\text{L}$ 、 $4.0\text{mg}/\text{L}$  和  $0.050\text{mg}/\text{L}$  的统一样品，得到方法的精密度数据见下表。

|           | ( mg/L ) |       |        |
|-----------|----------|-------|--------|
|           | 直接比色法    | 蒸馏-比色 | 萃取比色法  |
| 统一样品浓度    | 0.50     | 4.0   | 0.050  |
| 重复性标准偏差   | 0.0084   | 0.038 | 0.0011 |
| 重复性相对标准偏差 | 1.7%     | 1.0%  | 2.3%   |
| 重复性       | 0.025    | 0.11  | 0.032  |
| 再现性标准偏差   | 0.017    | 0.063 | 0.013  |
| 再现性相对标准偏差 | 3.3%     | 1.6%  | 2.6%   |
| 再现性       | 0.054    | 0.21  | 0.0037 |

五个实验室同时对某企业的有组织排放和无组织排放进行平行采样分析的结果见下表，从表中可见三种方法的重复性相对标准偏差在 11%~14%范围内；再现性相对标准偏差在 26%~30%范围内。

|           | ( mg/m <sup>3</sup> ) |       |        |
|-----------|-----------------------|-------|--------|
|           | 直接比色法                 | 蒸馏-比色 | 萃取比色法  |
| 总平均值      | 1.25                  | 1.14  | 0.012  |
| 重复性标准偏差   | 0.17                  | 0.14  | 0.0014 |
| 重复性相对标准偏差 | 14%                   | 13%   | 11%    |
| 重复性       | 0.60                  | 0.48  | 0.0052 |
| 再现性标准偏差   | 0.37                  | 0.32  | 0.0031 |
| 再现性相对标准偏差 | 30%                   | 28%   | 26%    |
| 再现性       | 1.3                   | 1.1   | 0.012  |

8.2 五个实验室分别以三种方法六次平行测定浓度为 0.50mg/L、4.0mg/L 和 0.050mg/L 的统一样品，得到三种方法的准确度数据见下表：

|          | ( mg/L )   |              |              |
|----------|------------|--------------|--------------|
| 方法       | 直接比色法      | 蒸馏-比色        | 萃取比色法        |
| 标准样品浓度   | 0.50       | 4.0          | 0.050        |
| 相对误差 RE% | 2.8%       | 2.2%         | 2.6%         |
| 相对误差范围   | -5.4%~1.0% | -3.0%~0.002% | -3.6%~0.006% |

五个实验室对浓度 0.01~5.2mg/m<sup>3</sup> 的八个实际样品进行加标加标回收率测定的结果表明：三种方法的加标回收率在 88.5%~118%的范围内。

## 9 说明

9.1 二氧化硫、硫化物存在时，吸收液中以亚硫酸钠计的浓度达 240mg/L、以硫化钠计浓度达 100mg/L 以下时，用一次蒸馏预处理基本上可以去上述干扰，碱性样品放置一天分析，上述干扰可以消弱。

9.2 对有氯气存在的碱性样品，样品液中以次氯酸钠计的浓度达 21mg/L 以下时，4h 内分析对结果影响不大，否则，结果严重偏低。

9.3 试剂空白值增高，除因蒸馏水、器皿、容器等受沾污，以及萃取比色法中由于室温升高致使萃取溶剂挥发等因素外，主要是 4-氨基安替比林易受潮并氧化所造成的。因此该试剂应置于干燥器内避光保存，水溶液也应妥善保管并经常更换。

9.4 显色反应受 pH 影响很大。如所测水样中含有挥发性酸，经蒸馏，馏出液仍带酸性，遇此情况，在加入缓冲液前，应先用氨水调节馏出液 pH 至 7~8 后再进行下一步分析。

9.5 在分析过程中加入三种显色用试剂时，每加入一种必须摇匀后再加入后一种，否则严重影响分析结果。

## 10 参考文献

- 10.1 中国标准出版社编，中国环境保护标准汇编：废气废水废渣分析方法，pp.291~298,中国标准出版社，北京，2000（HJ/T 32-1999）
- 10.2 GB 16297—1996 大气污染物综合排放标准
- 10.3 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

### 附录：无组织排放监控点设置方法

- 1 由于无组织排放的实际情况是多种多样的，故本附录仅对无组织排放监控点的设置进行原则性指导，实际监测时应根据情况因地制宜设置监控点。
- 2 单位周界监控点的设置方法。当方法规定监控点设于单位周界时，监控点按下述原则和方法设置。
- 2.1 下列各点为必须遵循的原则
- 2.1.1 监控点一般应设于周界外 10m 范围内，但若现场条件不允许（例如周界延和岸分布），可将监控点移至周界内侧。
- 2.1.2 监控点应设于周界浓度最高点。
- 2.1.3 若经估算预测，无组织排放的最大落地浓度区域超出 10m 范围之外，将监控点设置在该区域之内。
- 2.1.4 为了确定浓度的最高点，实际监控点最多可设置 4 个。
- 2.1.5 设点高度范围为 1.5m 至 15m。
- 2.2 下述设点方案仅为示意，供实际监测时参考。
- 2.2.1 当具有明显风向和风速时，可参考附录图 1 设点。
- 2.2.2 当无明显风向和风速时，可根据情况于可能的浓度最高处设置 4 个点。
- 2.3 由 4 个监控点分别测得的结果，以其中的浓度最高点计值。

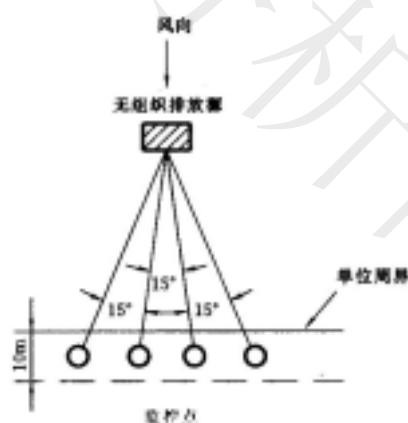


图 C1

附录图 1

- 3 在排放源上、下风向分别设置参照点和监控点的方法。
- 3.1 下列各点为必须遵循的原则
- 3.1.1 于无组织排放源的上风向设参照点，下风向设监控点。
- 3.1.2 监控点应设于排放源下风向的浓度最高点，不受单位周界的限制。
- 3.1.3 为了确定浓度最高点，监控点最多可设 4 个。
- 3.1.4 参照点应以不受被测无组织排放源影响，可以代表监控点的背景浓度为原则。参照点只设 1 个。

3.1.5 监控点和参照点距无组织排放源最近不应小于 2m。

3.2 下述设点方案仅为示意，供实际监测时参考。

3.2.1 当具有明显风向和风速时，可参考附录图 2 设点。

3.3 按上述参考方案的监测结果，以 4 个监控点中的浓度最高点测值与参照点浓度之差计值。

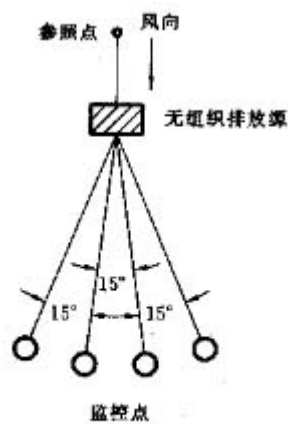


图 C2

附录图 2