

F-HZ-HJ-DQ-0191

工业废气—固定污染源排气中氮氧化物的测定—紫外分光光度法

1 范围

本方法适用于固定污染源有组织排放的氮氧化物测定。

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 原理

样品气体被收集在一个盛有稀硫酸-过氧化氢吸收液的瓶中,氮氧化物受到氧化和被吸收,成为 NO_3^- 存在于吸收液中,于 210nm 处测定 NO_3^- 的光吸收。

3 试剂

除非另有说明,分析中均使用符合中国国家标准和分析纯试剂和蒸馏水。

3.1 硫酸: $\rho=1.84\text{g}/\text{mL}$ 。

3.2 双氧水:30% (m/V)。

3.3 硝酸钾:基准试剂。

3.4 过氧化氢溶液: $c=3\%$ (m/V)。在 100mL 容量瓶中,加入 10.0mL 双氧水 (3.2),用水稀释至标线。

3.5 硝酸钾标准贮备液。准确称取事先于 105~110℃ 干燥 2h 的硝酸钾 (3.3) 2.198g,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 NO_2 1000 μg 。

3.6 硝酸钾标准使用液。准确吸取硝酸钾标准贮备液 (3.5) 10mL,至 1000mL 容量瓶中,用水稀释至刻度。此溶液每毫升相当于 NO_2 10 μg 。

3.7 吸收液。于 1000mL 容量瓶中加入约 500mL 水,缓慢加入 2.8mL 硫酸 (3.1),再加入 6mL 3%过氧化氢溶液 (3.4),摇匀后用水稀释至刻度。该溶液应贮存于棕色容量瓶中,使用时避免阳光直射,存放于暗处,可使用一周。

4 仪器

4.1 分光光度计:具紫外部分和 1cm 石英比色皿。

4.2 采样装置

4.2.1 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。

4.2.2 样品吸收瓶,1L 或 2L 的圆底烧瓶。其瓶口应可与一支三通阀磨口相接,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 1 所示。

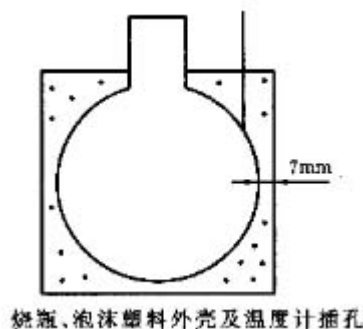


图 1

4.2.3 玻璃三支三通阀,可与样品吸收瓶 (4.2.2) 磨口相接。

4.2.4 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。

4.2.5 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。

4.2.6 温度计，可以从 -5~50 每间隔 1 进行测量。

4.2.7 连接管，内衬聚四氟乙烯薄膜的硅橡胶管。

4.3 玻璃棉。

4.4 真空活塞油脂。

4.5 玻璃三通阀。

5 采样

5.1 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。

5.2 采样时间和频次，按本方法附录 A 设置采样时间和采样频次。

5.3 采样装置的连接，将三通（4.5）和三通阀（4.2.3）的活塞及与吸收瓶相接的磨口部分涂好真空活塞油脂，采样管头部塞适量玻璃棉，吸收瓶内装好 25.0mL 吸收液（3.7）后，按图 2 相连接。连接管尽可能短，并应保证密封性和可靠性。

5.4 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，关闭三通阀活塞，观察负压表指针，若在 1min 内负压下降超过 1.3kpa，应检查漏气原因并重新连接。否则可进行采样。

5.5 样品采集。将吸收瓶内的真空度抽至负 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。

5.6 样品存放。采好样的吸收瓶带回实验室，应放置于阴暗处，时间不少于 16h。

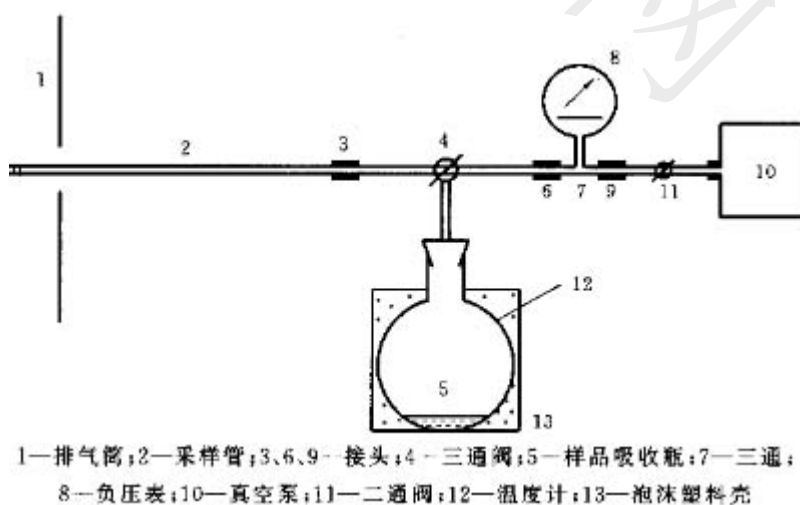


图 2

6 操作步骤

6.1 绘制校准曲线

取 5 只 100mL 容量瓶,分别加入 0.00、5.00、10.0、15.0 和 20.0mL KNO₃ 标准使用液(3.6),向每只容量瓶加入 5.00mL 吸收液 (3.7),用水稀释至刻度。在紫外分光光度计 210nm 处,以空白为参比测定吸光度。以吸光度为纵坐标,对应的 NO₂ 含量 (μg) 为横坐标,绘制校准曲线,并计算校准曲线的线性回归方程。

6.2 样品分析

带回实验室的样品放置 16h (5.6) 以后,再摇动 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 吸收液,注入到 10mL 容量瓶中,用水稀释至刻度。以下按绘制校准曲线相同步骤进行样品分析。

7 结果计算

7.1 采样体积计算

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

式中: V_b ——吸收瓶和阀的容积 (应采用重量法校准), L;

V_i ——吸收液体积, L;

P_f ——采样前吸收瓶内的压力, Pa;

P_i ——采样后吸收瓶内的压力, Pa;

t_f ——采样前吸收瓶内的温度, °C;

t_i ——采样后吸收瓶内的温度, °C;

P_{fv} ——温度为 t_f 度时的饱和水蒸气压力, Pa;

P_{iv} ——温度为 t_i 度时的饱和水蒸气压力, Pa;

V_{nd} ——换算成标准状态的采样体积, L。

7.2 样品中氮氧化物的计算

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

式中: c ——样品中氮氧化物的浓度, mg/m³;

W ——由校准曲线查得,或由回归方程计算得到的氮氧化物 (以 NO₂ 计) 质量, μg;

V_{nd} ——同 7.1。

5 ——在吸收液体积为 25mL,取其中 5mL 进行测定性况下的系数。如果所取进行测定的体积有变化,该系数亦应作相应变化。

7.3 氮氧化物“排放浓度”的计算

7.3.1 氮氧化物的平均浓度按下式计算:

$$\bar{C} = \frac{\sum_{i=1}^n C_i}{n}$$

式中: $\bar{C}$ ——氮氧化物的平均浓度, mg/m³;

n ——采集的样品数。

7.3.2 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:

$$\bar{C} = \frac{C_1 t_1 + C_2 t_2 \dots + C_n t_n}{t_1 + t_2 \dots + t_n}$$

式中: $\bar{C}$ ——时间加权平均浓度, mg/m³;

$C_1', C_2' \dots C_n'$ ——氮氧化物在 $t_1, t_2 \dots t_n$ 时段内的浓度, mg/m^3 ;
 $t_1, t_2 \dots t_n$ ——氮氧化物浓度为 $C_1', C_2' \dots C_n'$ 时的时间段, min。

7.4 氮氧化物“排放速率”的计算

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

式中： G ——氮氧化物的排放速率, kg/h ;

Q_{sn} ——标准状态下干排气流量, m^3/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, m^3/h ;

B_a ——大气压力, Pa ;

P_s ——排气静压, Pa ;

t_s ——排气温度, ;

X_{sw} ——排气中水分含量体积百分数, %。

8 精密度和准确度

8.1 方法的精密度：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%。

8.2 方法的准确度：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，测定总均值的相对误差为 4.9%；各实验室测定均值的相对误差于 2.4%~6.8%之间。

9 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吸液体积；对于浓度过低的样品，可增加取出分析的吸液体积，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。

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.363~366, 中国标准出版社，北京，2000（HJ/T 42-1999）

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 A 采样时间和频次

本方法规定的三项指标，均指任何 1h 平均值不得超过的限值，故在采样时应做到：

A1 排气筒中废气的采样。以连续 1h 的采样获取平均值；或在 1h 内，以等时间间隔采集 4 个样品，并计平均值。

A2 无组织排放监控点的采样。无组织排放监控点和参照点监测的采样，一般采用连续 1h 采样计平均值；若浓度偏低，需要时可适当延长采样时间；若分析方法灵敏度高，仅需用短时间采集样品时，应实行等时间间隔采样，采集 4 个样品计平均值。

A3 特殊情况下的采样时间和频次。若某排气筒的排放为间断性排放，排放时间小于 1h，应在排放时段内实行连续采样，或在排放时段内以等时间间隔采集 2~4 个样品，并计平均值；若某排气筒的排放为间断性排放，排放时间大于 1h，则应在排放时段内按 A1 的要求采样；当进行污染事故排放监测时，按需要设置的采样时间和采样频次，不受上述要求限制；建设

项目环境保护设施竣工验收监测的采样时间和频次，按国家环保局制定的建设项目环境保护设施竣工验收监测办法执行。

中国水利网