


大气污染控制工程实验

Daqi Wuran Kongzhi Gongcheng Shiyan

郝吉明 段 雷 主编



 高等教育出版社

大气污染控制工程实验

郝吉明 段 雷 主编

高等教育出版社

ISBN 7-04-014000-0

内容简介

本书与普通高等教育“十五”国家级规划教材《大气污染控制工程》(第2版,郝吉明、马广大主编)及《大气污染控制工程例题与习题集》、《大气污染控制工程电子教案》等构成“大气污染控制工程”课程的立体化教材。

根据教育部环境工程类教学指导委员会制定的基本教学要求,本书在遴选了部分具有代表性的、较为成熟的实验项目之外,还设计了相当数量的应用现代分析仪器和先进实验设备的实验项目,其中也包括一些面向新技术开发的、具有一定探索性的实验。

全书选编了大气环境监测、除尘器性能测定和气体污染物净化三大类、共二十七个实验项目。其中机动车尾气催化净化、烟气脱硫脱硝、颗粒物排放在线监测和VOCs的生物法去除等新增实验占到实验总数的一半以上。

本书可作为高等学校环境工程专业的实验教材,也可供从事环境保护的科技人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

大气污染控制工程实验 / 郝吉明, 段雷主编. —北京:

高等教育出版社, 2004. 11

ISBN 7-04-015591-5

I. 大... II. ①郝... ②段... III. 空气污染控制 -

实验 - 高等学校 - 教材 IV. X510.6-33

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2004)第 099268 号

策划编辑 陈文 责任编辑 陈海柳 封面设计 于文燕
责任绘图 朱静 版式设计 马静如 责任校对 王雨
责任印制 韩刚

出版发行 高等教育出版社
社址 北京市西城区德外大街4号
邮政编码 100011
总机 010-58581000

购书热线 010-64054588
免费咨询 800-810-0598
网址 <http://www.hep.edu.cn>
<http://www.hep.com.cn>

经销 新华书店北京发行所
印刷 高等教育出版社印刷厂

开本 787×960 1/16
印张 12
字数 220 000

版次 2004年11月第1版
印次 2004年11月第1次印刷
定价 14.30元

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题,请到所购图书销售部门联系调换。

版权所有 侵权必究

物料号:15591-00

前 言

《大气污染控制工程实验》是面向 21 世纪课程教材和国家“十五”规划教材《大气污染控制工程》(第 2 版,郝吉明、马广大主编)的配套教材,与《大气污染控制工程例题与习题集》(郝吉明主编)、《大气污染控制工程电子教案》(郝吉明主编)等构成了“大气污染控制工程”课程的立体化教材。

开设大气污染控制工程实验的主要目的是通过实验手段培养学生对大气污染控制过程的理解与分析能力,配合理论课程掌握当代大气污染控制技术领域的基本概念和基本原理,学习与大气污染控制工程相关的常用技术、方法、仪器和设备,学习如何用实验方法判断控制过程的性能和规律,引导学生了解实验手段在大气污染控制工艺与设备研究、开发过程中所起的作用,使学生获得一定程度的用实验方法和技术研究大气污染控制新工艺、新技术和新设备的独立工作能力,进一步培养学生正确和好的实验习惯和严谨的科学作风。

基于上述的课程目的,根据教育部环境工程专业教学指导委员会制定的基本教学要求,在多年教学和科研经验的基础上编写而成该实验教材。在实验内容上,选取了那些在实验方法和技术上有代表性的实验,注意介绍现代大气污染控制工程研究中常用到的一些重要的实验技术,注意吸取我国科学研究中的新成果。为了扩大学生的知识面,使学生对该领域有比较全面的了解,教材中介绍了一些新的仪器、装置和测量方法等,给出了相当数量的应用现代分析仪器和先进实验设备的实验项目,其中包括一些面向新技术开发、具有一定探索性的研究型实验。本教材的内容可以归结为大气污染物监测、除尘器性能测定和气态污染物净化三大类,共二十七项实验项目,其中机动车尾气催化净化、烟气脱硫脱硝、颗粒物排放在线监测和 VOCs 的生物法去除等研究型实验占有较大的比例。由于大气污染控制工程实验课程涉及面广,值得开设的实验种类多,而学生只能选择其中一部分做实验,因此各院校在安排教学实验时,可根据自身条件,选择性地开设部分实验项目。

本书由郝吉明教授和段雷副教授担任主编,清华大学的周中平教授等教师和研究生、西安建筑科技大学的张承中、曾汉侯等教授参加了编写工作。该教材的出版得到了高等教育出版社的大力支持,陈文副编审和责任编辑陈海柳对书稿提出了宝贵的修改意见,在此致以衷心的感谢。

由于参加本书编写的人员较多,编者水平有限,书中若有错误和不当之处,恳请各位读者批评指正。

编者

2004年中秋于清华园

目 录

实验一	大气环境中 TSP、SO ₂ 和 NO _x 浓度监测	1
实验二	室内空气污染监测	16
实验三	机动车尾气排放检测	28
实验四	烟气流量及含尘浓度的测定	32
实验五	冲击法测定粉尘粒径分布	40
实验六	库尔特法测定粉尘粒径分布	49
实验七	荷电低压捕集器(ELPI)测定粉尘粒径分布	58
实验八	粉尘比电阻的测定	65
实验九	颗粒物排放浓度的在线监测	70
实验十	隧道实验法测定交通源颗粒物排放因子	75
实验十一	机动车尾气排放的车载测定	80
实验十二	旋风除尘器性能测定	89
实验十三	袋式除尘器性能测定	96
实验十四	湿式文丘里除尘器性能测定	103
实验十五	电除尘器除尘效率测定	110
实验十六	电除尘器伏安特性测定	117
实验十七	油烟净化器性能测定	122
实验十八	活性炭吸附气体中的二氧化硫	127
实验十九	碱液吸收气体中的二氧化硫	132
实验二十	氧化镁湿法烟气脱硫	137
实验二十一	炉内喷钙脱硫	141
实验二十二	生物质型煤成型实验	146
实验二十三	生物质型煤燃烧固硫	152
实验二十四	催化转化法去除氮氧化物	158
实验二十五	甲苯的光催化净化	164
实验二十六	生物洗涤塔降解挥发性有机物	172
实验二十七	脉冲电晕放电等离子体烟气脱硫脱氮	177

实验一

大气环境中 TSP、SO₂ 和 NO_x 浓度监测

一、实验意义和目的

大气环境中 TSP、SO₂ 和 NO_x 是三种常规的污染物,它们对人体健康、植被生态和能见度等都有着非常重要的直接和间接影响。因此,这三种污染物的浓度监测是环境监测中一项重要的工作。

本实验在校园中以及附近的工业区、公路旁进行采样分析。通过本实验,应达到以下目的:

- (1) 掌握重量法测定大气环境中 TSP 浓度的方法;
- (2) 掌握盐酸副玫瑰苯胺法测定大气环境中 SO₂ 浓度的方法;
- (3) 掌握盐酸萘乙二胺分光光度法测定大气环境中 NO_x 浓度的方法;
- (4) 学习环境监测中质量控制和保证的概念。

二、环境空气中 TSP 浓度的测定——重量法

(一) 实验原理

通过具有一定切割特性的采样器,以恒速抽取一定体积的空气,空气中粒径小于 100 μm 的悬浮颗粒物被截留在已恒重的滤膜上。根据采样前、后滤膜质量之差及采样体积,计算总悬浮颗粒物的浓度。滤膜经处理后,可再进行组分分析。

本方法适合于用大流量或中流量总悬浮颗粒物采样器(简称采样器)进行空气中总悬浮颗粒物的测定。方法的检测限为 0.001 mg/m³。总悬浮颗粒物含量过高或雾天采样使滤膜阻力大于 10 kPa 时,本方法不适用。

(二) 实验仪器和材料

- (1) 大流量或中流量采样器:1 台,应按 HYQ1.1-89《总悬浮颗粒物采样

器技术要求(暂行)》的规定。

(2) 大流量孔口流量计:1个,量程 $0.7\sim 1.4\text{ m}^3/\text{min}$,流量分辨率 $0.01\text{ m}^3/\text{min}$,精度优于 $\pm 2\%$ 。

(3) 中流量孔口流量计:1个,量程 $70\sim 160\text{ L}/\text{min}$,流量分辨率 $1\text{ L}/\text{min}$,精度优于 $\pm 2\%$ 。

(4) U形管压差计:1个,最小刻度 0.1 hPa 。

(5) X光看片机:1台,用于检查滤膜有无缺损。

(6) 打号机:1台,用于在滤膜及滤膜袋上打号。

(7) 镊子:1个,用于夹取滤膜。

(8) 超细玻璃纤维滤膜:10片,对 $0.3\text{ }\mu\text{m}$ 标准粒子的截留效率不低于 99% ,在气流速度为 $0.45\text{ m}/\text{s}$ 时,单张滤膜阻力不大于 3.5 kPa ,在同样气流速度下,抽取经高效过滤器净化的空气 5 h , 1 cm^2 滤膜失重不大于 0.012 mg 。

(9) 滤膜袋:10个,用于存放采样后对折的采尘滤膜,袋面印有编号、采样日期、采样地点、采样人等项栏目。

(10) 滤膜保存盒:1个,用于保存、运送滤膜,保证滤膜在采样前处于平展不受折状态。

(11) 恒温恒湿箱:1台,箱内空气温度要求在 $15\sim 30\text{ }^\circ\text{C}$ 范围内连续可调,控温精度 $\pm 1\text{ }^\circ\text{C}$;箱内空气相对湿度应控制在 $(50\pm 5)\%$,恒温恒湿箱可连续工作。

(12) 总悬浮颗粒物大盘天平:1台,用于大流量采样滤膜称量,称量范围 $\geq 10\text{ g}$,感量 1 mg ,标准差 $\leq 2\text{ mg}$ 。

(13) 分析天平:1台,用于中流量采样滤膜称量,称量范围 $\geq 10\text{ g}$,感量 0.1 mg ,标准差 $\leq 0.2\text{ mg}$ 。

(三) 实验方法和步骤

1. 采样器的流量校准

新购置或维修后的采样器在启用前,须进行流量校准。正常使用的采样器每月也要进行一次流量校准。流量校准步骤如下:

(1) 计算采样器工作点的流量:采样器应工作在规定的采气流量下,该流量称为采样器的工作点。在正式采样前,应调整采样器,使其工作在正确的工作点上,按下述步骤进行:

采样器采样口的抽气速度 v 为 $0.3\text{ m}/\text{s}$,大流量采样器的工作点流量 $Q_H(\text{m}^3/\text{min})$ 为:

$$Q_H = 1.05 \quad (1-1)$$

中流量采样器的工作点流量 $Q_M(\text{m}^3/\text{min})$ 为:

$$Q_M = 60000 v \times A \quad (1-2)$$

式中: A ——采样器采样口截面积, m^2 。

将 Q_H 或 Q_M 计算值换算成标准状态下的流量 Q_{HN} (m^3/min) 或 Q_{MN} (L/min):

$$Q_{HN} = (Q_H p T_N) / (T p_N) \quad (1-3)$$

$$Q_{MN} = (Q_M p T_N) / (T p_N) \quad (1-4)$$

$$\lg p = \lg 101.3 - h / 18400 \quad (1-5)$$

式中: T ——测试现场月平均温度, K ;

p_N ——标准状态下的压力, 101.3 kPa ;

T_N ——标准状态下的温度, 273 K ;

p ——测试现场平均大气压, kPa ;

h ——测试现场海拔高度, m 。

将式(1-6)中 Q_N 用 Q_{HN} 或 Q_{MN} 代入, 求出修正项 Y , 再按式(1-7)计算 ΔH (Pa):

$$Y = B Q_N + A \quad (1-6)$$

$$\Delta H = (Y^2 p_N T) / (p T_N) \quad (1-7)$$

式中: 斜率 B 和截距 A 由孔口流量计的标定部门给出(参见附录 A)。

(2) 采样器工作点流量的校准: ① 打开采样头的采样盖, 按正常采样位置, 放一张干净的采样滤膜, 将孔口流量计的接口与采样头密封连接, 孔口流量计的取压口接好压差计; ② 接通电源, 开启采样器, 待工作正常后, 调节采样器流量, 使孔口流量计压差值达到式(1-7)计算的 ΔH 值(记录表格见附录 B); ③ 校准流量时, 要确保气路密封连接, 流量校准后, 如发现滤膜上尘的边缘轮廓不清晰或滤膜安装歪斜等情况, 可能造成漏气, 应重新进行校准; ④ 校准合格的采样器即可用于采样, 不得再改动调节器状态。

2. 总悬浮颗粒物含量测试

(1) 滤膜准备: ① 每张滤膜均需用 X 光看片机进行检查, 不得有针孔或任何缺陷。在选中的滤膜光滑表面的两个对角上打印编号。滤膜袋上打印同样编号备用。② 将滤膜放在恒温恒湿箱中平衡 24 h, 平衡温度取 $15 \sim 30^\circ\text{C}$ 中任一点, 记录下平衡温度与湿度。③ 在上述平衡条件下称量滤膜, 大流量采样器滤膜称量精确到 1 mg , 中流量采样器滤膜称量精确到 0.1 mg 。记录下滤膜质量 m_0 (g)。④ 称量好的滤膜平展地放在滤膜保存盒中, 采样前不得将滤膜弯曲或折叠。

(2) 安放滤膜及采样: ① 打开采样头顶盖, 取出滤膜夹。用清洁干布擦去采样头内及滤膜夹的灰尘。② 将已编号并称量过的滤膜绒面向上, 放在滤膜支持网上, 放上滤膜夹, 对正, 拧紧, 使不漏气。安好采样头顶盖, 按照采样器使用

说明,设置采样时间,即可启动采样。③ 样品采完后,打开采样头,用镊子轻轻取下滤膜,采样面向里,将滤膜对折,放入号码相同的滤膜袋中。取滤膜时,如发现滤膜损坏,或滤膜上尘的边缘轮廓不清晰、滤膜安装歪斜(说明漏气),则本次采样作废,需重新采样(记录表格见附录 C)。

(3) 尘膜的平衡及称量:尘膜在恒温恒湿箱中,与干净滤膜平衡条件相同的温度、湿度下,平衡 24 h。在上述平衡条件下称量滤膜,大流量采样器滤膜称量精确到 1 mg,中流量采样器滤膜称量精确到 0.1 mg。记录下滤膜质量 m_1 (g) (记录表格见附录 D)。滤膜增重,大流量滤膜不小于 100 mg,中流量滤膜不小于 10 mg。

(4) 计算:

$$\text{总悬浮颗粒物含量} (\mu\text{g}/\text{m}^3) = \frac{K \times (m_1 - m_0)}{Q_N \times t} \quad (1-8)$$

式中: t ——累积采样时间, min;

Q_N ——采样器平均抽气流量,即式(1-3)或式(1-4) Q_{HN} 或 Q_{MN} 的计算值;

K ——常数,大流量采样器 $K=1 \times 10^6$,中流量采样器 $K=1 \times 10^9$ 。

(5) 测试方法的再现性:当两台总悬浮颗粒物采样器安放位置相距不大于 4 m、不少于 2 m 时,同时采样测定总悬浮颗粒物含量,相对偏差不大于 15%。

附录 A

孔口流量计的校准要求(补充件)

在大流量或中流量孔口流量计的量程范围内,均匀取 7 点,分别由标准罗兹流量计和钟罩式气体计量器进行标定,最后结果以回归方程(A-1)给出:

$$Y = BQ_N + A \quad (A-1)$$

$$\text{修正项:} \quad Y = \sqrt{\frac{T_N p \Delta H}{p_N T}} \quad (A-2)$$

式中: T_N ——标准状态温度, 273 K;

T ——标定时环境温度, K;

ΔH ——孔口流量计测得压差, Pa;

B ——斜率;

A ——截距;

p_N ——标准状态压力, 101.325 kPa;

p ——标定时环境压力, kPa;

Q_N ——折算为标准状态时的流量,大流量孔口流量计以 m^3/min 为单位,中流量孔口流量计以 L/min 为单位。

附录 B

用孔口流量计校准总悬浮颗粒物采样器记录表(参考件)

采样器编号	采样器工作点流量/ ($\text{m}^3 \cdot \text{min}^{-1}$) [*]	孔口流量计编号	月平均温度/K	平均大气压/Pa	孔口压差计算值/Pa	校准日期 月 日	校准人 签字

注: * m^3/min 为大流量采样器流量单位,中流量采样器单位为 L/min 。

附录 C

总悬浮颗粒物现场采样记录(参考件)

月 日	采样器编号	滤膜编号	采样起始时间	采样终了时间	累计采样时间	测试人签字

附录 D

总悬浮颗粒物浓度分析记录(参考件)

月 日	滤膜编号	采样标准状态流量/ ($\text{m}^3 \cdot \text{min}^{-1}$)	累积采样时间/ min	累积采样体积/ m^3	滤膜质量/g			总悬浮微粒浓度/ ($\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$)
					空膜	尘膜	差值	

三、环境空气中 SO₂ 浓度的测定

——盐酸副玫瑰苯胺法

空气中的硫化物有二氧化硫、硫化氢、二硫化碳、羰基硫、硫酸、硫酸盐及微量有机硫等。在环境监测中,对二氧化硫的测定最具有代表性,其污染源多来自煤和矿物油的燃烧等。

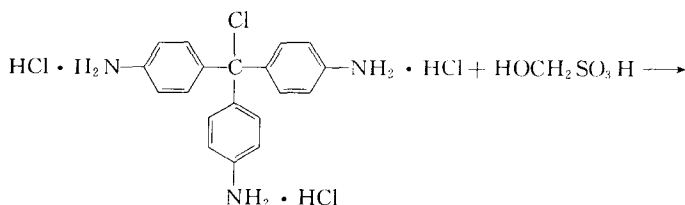
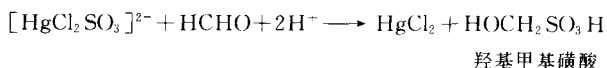
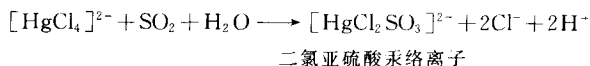
空气中二氧化硫的测定方法较多,主要有分光光度法、紫外荧光法、气相色谱法、电导法、库仑滴定法等。下面重点介绍盐酸副玫瑰苯胺法。

(一) 实验原理

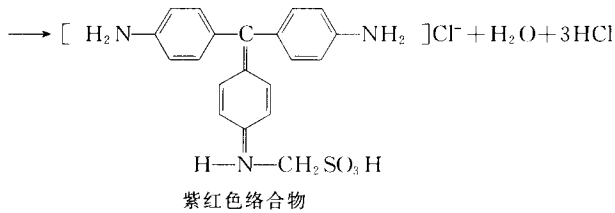
盐酸副玫瑰苯胺法系国际上普遍采用的标准方法。其灵敏度高,适用于瞬时采样,样品采集后较稳定。缺点是使用四氯汞钾吸收液,毒性较大。

该法有两种操作方法:方法一所用的盐酸副玫瑰苯胺使用液含磷酸量少,最后溶液的 pH 为 1.6 ± 0.1 ,其灵敏度较高,但试剂空白值高;方法二所用的盐酸副玫瑰苯胺使用液含磷酸量多,最后溶液的 pH 为 1.2 ± 0.1 ,其灵敏度较低,但试剂空白值低。方法一的溶液呈红紫色,最大吸收峰在 548 nm 处;方法二的溶液呈蓝紫色,最大吸收峰在 575 nm 处。目前我国多采用方法二。

二氧化硫被四氯汞钾溶液吸收形成稳定的络合物,再与甲醛及副玫瑰苯胺作用,生成玫瑰紫色化合物。在波长 548 nm 处(方法一)或 575 nm 处(方法二)测定,根据颜色深浅比色定量。反应式如下:



盐酸副玫瑰苯胺(对品红)



最低检出限:

方法一:当采样体积为 30 L 时,最低检出浓度为 $0.025 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

方法二:当采样体积为 10 L 时,最低检出浓度为 $0.04 \text{mg}/\text{m}^3$ 。

(二) 实验仪器和试剂

1. 仪器

(1) 多孔玻板吸收管:10 个,用于短时间采样,10 mL。

或多孔板吸收瓶:10 个,用于 24 h 采样,75~125 mL。

(2) 空气采样器:1 台,流量 0~1 L/min。

(3) 分光光度计:1 台。

(4) 具塞比色管:10 mL,10 只。

(5) 容量瓶:25 mL,10 个。

(6) 移液管:若干,各种。

2. 试剂

(1) 四氯汞钾(TCM)吸收液(0.04 mol/L):称取 10.9 g 的 HgCl_2 、6.0 g 的 KCl 和 0.070 g 的 Na_2EDTA ,溶解于水,稀释至 1000 mL,在密闭容器中贮存,可稳定 6 个月,如发现有沉淀,不可再用。

(2) 甲醛溶液(2.0 g/L):每天新配。

(3) 氨基磺酸铵溶液(6.0 g/L):每天新配。

(4) 盐酸副玫瑰苯胺(PRA,即对品红)贮备液(2 g/L):称取 0.20 g 经提纯的对品红,溶解于 100 mL 浓度为 1.0 mol/L 的盐酸溶液中。

(5) 对品红使用液(0.016%):吸取 2 g/L 对品红贮备液 20.00 mL 于 250 mL 容量瓶中,加 3 mol/L 磷酸溶液 25 mL,用水稀释至标线,至少放置 24 h 方可使用,存于暗处,可稳定 9 个月。

(6) 碘贮备液(0.010 mol/L)。

(7) 碘溶液(0.010 mol/L)。

(8) 淀粉指示剂(3 g/L)。

(9) 碘酸钾标准溶液(3.0 g/L):用优级纯 KIO_3 于 110°C 烘干 2 h 后配制。

(10) 盐酸溶液(1.2 mol/L)。

(11) 硫代硫酸钠溶液(0.1 mol/L):用碘量法标定其准确浓度。

(12) 硫代硫酸钠标准溶液(0.01 mol/L)。

(13) 亚硫酸钠标准溶液:称取 0.20 g 的 Na_2SO_3 及 Na_2EDTA , 溶解于 200 mL 新煮沸并已冷却的水中, 轻轻摇匀, 放置 2~3 h 后标定. 此溶液相当于每毫升含 320~400 μg 的 SO_2 。

(14) 磷酸溶液(3 mol/L)。

(三) 采样与测定

1. 采样

短时间采样:20 min~1 h, 采用多孔玻板吸收管, 内装 10 mL(方法一)或 5 mL(方法二)四氯汞钾吸收液, 流量为 0.5 L/min, 采样体积依大气中 SO_2 浓度增减。本法可测 25~1000 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 范围的 SO_2 。如采用方法二, 一般避光采样 10~20 L。

长时间采样:24 h, 采用 125 mL 多孔玻板吸收瓶, 内装 50 mL 四氯汞钾吸收液, 采样流量为 0.2~0.3 L/min。

2. 测定

(1) 标准曲线的绘制:配制 0.10% 亚硫酸钠水溶液, 用碘量法标定其浓度, 用四氯汞钾溶液稀释, 配成 2.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的 SO_2 标准溶液, 用于绘制标准曲线。方法一、方法二的标准曲线浓度范围分别为:以 25 mL 计, 为 1~20 μg ; 以 7.5 mL 计为 1.2~5.4 μg 。斜率分别为 0.030 ± 0.002 及 0.077 ± 0.005 。试剂空白值, 方法一不应大于 0.170 吸光度, 方法二不应大于 0.050 吸光度。

(2) 样品的测定:分别按下述步骤进行。

方法一 采样后将样品放置 20 min。取 10.00 mL 样品移入 25 mL 容量瓶, 加入 1.00 mL 0.6% 氨基磺酸铵溶液, 放置 10 min。再加 2.00 mL 0.2% 甲醛溶液及 5.00 mL 0.016% 对品红溶液, 用水稀释至标线。于 20℃ 显色 30 min, 生成紫红色化合物, 用 1 cm 比色皿, 在波长 548 nm 处, 以水为参比, 测定吸光度。

方法二 采样后将样品放置 20 min。取 5 mL 样品移入 10 mL 比色管, 加入 0.50 mL 0.6% 氨基磺酸铵溶液, 放置 10 min 后, 再加 0.50 mL 0.2% 甲醛溶液及 1.50 mL 0.016% 对品红使用液, 摇匀。于 20℃ 显色 20 min, 生成蓝紫色化合物, 用 1 cm 比色皿, 于波长 575 nm 处, 以水作参比, 测定吸光度。

数据记录格式见附录 E。在测定每批样品时, 至少要加入一个已知浓度的 SO_2 控制样, 同时测定, 以保证计算因子(标准曲线斜率的倒数)的可靠性。

(四) 实验结果计算

气体中 SO_2 浓度由下式计算:

$$\rho = \frac{(A - A_0) B_s}{V_N} \quad (1-9)$$

式中： ρ —— SO_2 浓度， mg/m^3 ；

A ——样品显色液吸光度；

A_0 ——试剂空白液吸光度；

B_s ——计算因子， $\mu\text{g}/\text{吸光度}$ ；

V_N ——换算成标准状态下的采样体积，L。

(五) 实验注意事项

(1) 温度对显色有影响，温度越高，空白值越大，温度高时发色快，褪色也快，最好使用恒温水浴控制显色温度。样品测定的温度和绘制标准曲线的温度之差不应超过 $\pm 2^\circ\text{C}$ 。

(2) 对品红试剂必须提纯后方可使用，否则其中所含杂质会引起试剂空白值增高，使方法灵敏度降低。0.2%对品红溶液现已有经提纯合格的产品出售，可直接购买使用。

(3) 四氯汞钾溶液为剧毒试剂，使用时应小心，如溅到皮肤上，应立即用水冲洗。使用过的废液要集中回收处理，以免污染环境。含四氯汞钾废液的处理方法：在每升废液中加入约 10 g 磷酸钠至中性，再加 10 g 锌粒，于黑布罩下搅拌 24 h 后，将上层清液倒入玻璃缸内，滴加饱和硫化钠溶液，至不再产生沉淀为止，弃去溶液，将沉淀物转入一适当的容器内贮存汇总处理。此法可除去废水中 99% 的汞。

(4) 对本法有干扰的物质还有氮氧化物、臭氧、锰、铁、铬等。采样后放置 20 min 使臭氧自行分解；加入氨基磺酸铵可消除氮氧化物的干扰；加入磷酸和乙二胺四乙酸二钠盐可以消除或减小某些重金属的干扰。

附录 E

SO_2 浓度测定记录表(参考件)

测定次数	采样流量/ ($\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$)	采样时间/ min^*	采样体积 V_N/L	样品 吸光度	空白液 吸光度	SO_2 浓度 $\rho/(\text{mg}\cdot\text{m}^{-3})$

注：* 中流量采样时间单位为 min，大流量采样时间单位则为 h。

四、大气环境中氮氧化化合物的测定

—— 盐酸萘乙二胺分光光度法

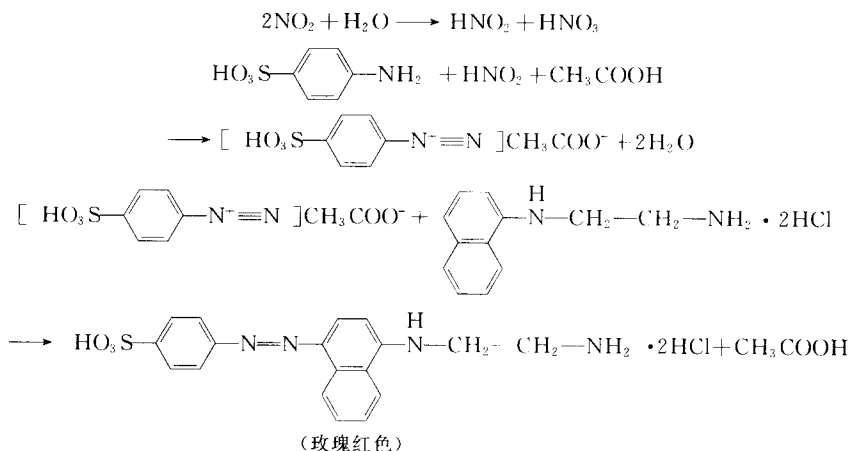
空气中含有氮氧化物的种类很多,如亚硝酸、硝酸、一氧化二氮、一氧化氮、二氧化氮、三氧化氮、四氧化二氮、五氧化二氮等。其中二氧化氮(NO_2)和一氧化氮(NO)是大气中的主要污染物质。通常所指的氮氧化物即为一氧化氮和二氧化氮的混合物(NO_x)。

测定环境中氮氧化物常用的化学分析法为盐酸萘乙二胺分光光度法,其采样与显色同时进行,操作简便,方法灵敏,目前被国内外普遍采用。其自动连续分析常采用化学发光法或原电池库仑法,但后者处于逐步被淘汰趋势。

盐酸萘乙二胺分光光度法有两种采样方法:方法一吸收液用量少,适用于短时间采样,测定空气中氮氧化物的短时间浓度;方法二吸收液用量大,适用于 24 h 连续采样,测定空气中氮氧化物的日平均浓度。

(一) 实验原理

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,于波长 540 nm 处用分光光度法测定。反应方程式如下:



空气中的氮氧化物包括一氧化氮及二氧化氮等。在测定氮氧化物时,应先用三氧化铬将一氧化氮氧化成二氧化氮,然后测定二氧化氮的浓度。

短时间采样(方法一)检出限为 0.01 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。(按与吸光度 0.01 相对应的亚硝酸根含量计),当采样体积为 6 L 时,氮氧化物(以二氧化氮计)的最低检出浓

度为 0.01 mg/m^3 。24 h 采样(方法二)检出限为 0.01 mg/L (按与吸光度 0.01 相对应的亚硝酸根含量计),当用 50 mL 吸收液,24 h 采气样 288 L 时,氮氧化物(以二氧化氮计)的最低检出浓度为 0.002 mg/m^3 。

(二) 实验仪器和试剂

1. 仪器

(1) 多孔玻板吸收管:10 只,用于短时间采样,10 mL。

(2) 多孔玻板吸收瓶:10 个,用于
24 h 采样,75 mL。

(3) 双球玻璃管:10 只,见图 1-1。

(4) 恒温自动连续空气采样器:1
台,流量范围 $0\sim 1 \text{ L/min}$ 。

(5) 分光光度计:1 台。

(6) 具塞比色管:10 只,用于短时间采样,10 mL。

(7) 具塞比色管:10 只,用于 24 h 采样,25 mL。

(8) 容量瓶:10 只,用于 24 h 采样,50 mL。

(9) 移液管:若干,各种。

2. 试剂

所用试剂均用不含亚硝酸根的重蒸蒸馏水配制,即所配吸收液的吸光度不超过 0.005 。

(1) 吸收原液:称取 5.0 g 对氨基苯磺酸,通过玻璃小漏斗直接加入 1000 mL 容量瓶中,加入 50 mL 冰乙酸和 900 mL 水的混合溶液,盖塞振摇使其溶解,待对氨基苯磺酸完全溶解后,加入 0.050 g 盐酸萘乙二胺溶解后,用水稀释至标线。此为吸收原液,贮于棕色瓶中,在冰箱中可保存两个月。保存时,可用聚四氟乙烯密封胶带密封瓶口,以防止空气与吸收液接触。

(2) 采样用吸收液:按 4 份吸收原液和 1 份水的比例混合。

(3) 三氧化铬-海砂(或河砂)氧化管:筛取 $20\sim 40$ 目海砂(或河砂),用盐酸溶液(1:2)浸泡一夜,再用水洗至中性,烘干。把三氧化铬及海砂(或河砂)按质量比 1:20 混合,加少量水调匀,放在红外灯下或烘箱里于 105°C 烘干,烘干过程中应搅拌几次。制备好的三氧化铬-海砂是松散的,若黏在一起,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 8 g 三氧化铬-海砂装入双球玻璃管中,两端用少量脱脂棉塞好,并用乳胶管或用塑料管制的小帽将其密封。使用时氧化管与吸收管之间用一小段乳胶管连接,采集的气体尽可能少和乳胶管接触,以防氮氧化物被吸附。

(4) 亚硝酸钠标准贮备液:称取 0.1500 g 粒状亚硝酸钠(NaNO_2 ,预先在干燥器内放置 24 h 以上),溶解于水,移入 1000 mL 容量瓶中,用水稀释至标线。

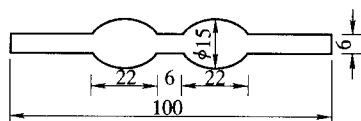


图 1-1 双球玻璃管(单位:mm)