



中华人民共和国城镇建设行业标准

CJ/T 307—2009

城镇排水设施气体的检测方法

Test methods for the gas from town wastewater facilities

2009-04-07 发布

2009-10-01 实施



中华人民共和国住房和城乡建设部 发布

目 次

前言 I

1 范围 1

2 规范性引用文件 1

3 术语和定义 1

4 概述 1

5 样品采集和质量控制 2

6 实验室测定方法 3

6.1 甲烷的测定 气相色谱法 3

6.2 硫化氢的测定 亚甲蓝分光光度法 4

6.3 氨气的测定 纳氏试剂比色法 7

6.4 二氧化硫的测定 甲醛吸收-副玫瑰苯胺分光光度法 9

6.5 氯气的测定 甲基橙分光光度法 13

7 现场便携式测定方法 15

7.1 可燃性气体的测定 催化燃烧法 15

7.2 硫化氢的测定 电化学传感器法 16

7.3 氧气的测定 电化学传感器法 17

7.4 氨气的测定 电化学传感器法 19

7.5 一氧化碳的测定 电化学传感器法 20

7.6 二氧化硫的测定 电化学传感器法 21

7.7 氯气的测定 电化学传感器法 22

7.8 二氧化碳的测定 不分光红外线气体分析法 24

7.9 总挥发性有机物的测定 光离子化总量直接检测法 25

前 言

本标准由住房和城乡建设部标准定额研究所提出。

本标准由住房和城乡建设部给水排水产品标准化技术委员会归口。

本标准负责起草单位：广州市城市排水监测站。

本标准参加起草单位：天津市城市排水监测站、北京排水集团水质监测中心、珠海市水质监测中心、成都市城市排水监测站、昆明市城市排水监测站、南京市城市排水监测站、济南市供排水监测中心、太原市城市排水监测站、深圳市水务集团水质监测站、武汉市城市排水监测站、杭州市城市排水监测站、北京市城市排水监测总站、海口市城市排水监测站、青岛市城市排水监测站、齐齐哈尔市排水管理处城市排水监测站。

本标准主要起草人：林毅、李明、卢宝光、谈勇、孙雷、郭彦娟、李健槟、孟庆强、赵镜浩、陈婷婷、杜姗姗、陈凌云、梁伟臻、苏健成、蒋文翔、王婷、郭伟杰、李鑫、郑念耿、耿杨、李晓燕、张石柱、孙玉利、叶承明、石强、柯真山、翟家骥、李建坡、杨彤、曹佳红、吴欣、赵丁、方新红、吴艳芬、兰生富、刘红涛、赵锐、程正、刘格辛、何洁、白涛、陈冬、林芳、陶豫萍、张炎、王雪元、张静、刘亮、曹轩、马韬、贾瑞宝、孙韶华、陈家全、周维芳、张晋红、李芬、黄伟、吴九如、韩宝连、朱富敏、黄艳、龚兵、张凌云、谭美凌、王春顺、高焱、刘永波、曾新、吴晓晖。

本标准为首次发布。

城镇排水设施气体的检测方法

1 范围

本标准规定了城镇下水道中的可燃性气体、硫化氢、氧气、氨气、一氧化碳、二氧化硫、氯气、二氧化碳和总挥发性有机物气体的实验室检测方法和(或)现场快速检测方法。

本标准适用于城镇接纳和输送城镇污水、工业废水和雨水的管网、沟渠和泵站,污水处理设施,污泥最终处置设施及其他相关设施中蓄积气体的测定。

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过本标准的引用而成为本标准的条款。凡是注日期的引用文件,其随后所有的修改单(不包括勘误的内容)或修订版均不适用于本标准,然而,鼓励根据本标准达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件,其最新版本适用于本标准。

GB/T 11742 居住区大气中硫化氢卫生检验标准方法 亚甲蓝分光光度法
GB/T 14668 空气质量 氨的测定 纳氏试剂比色法
GB/T 15262 环境空气 二氧化硫的测定 甲醛吸收-副玫瑰苯胺分光光度法
GB/T 15263 环境空气 总烃的测定 气相色谱法
GB/T 18204.23 公共场所空气中一氧化碳测定方法
GB 50014 室外排水设计规范
HJ/T 30 固定污染源排气中氯气的测定 甲基橙分光光度法
HJ/T 167 室内环境空气质量技术规范

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

3.1

排水设施 wastewater facilities
排水工程中的管道、构筑物和设备等的统称。

3.2

排水设施气体 gas from wastewater facilities
指排水设施构筑物中常见的易燃易爆和有毒有害气体,即可燃性气体、硫化氢、氧气、氨气、一氧化碳、二氧化硫、氯气、二氧化碳和总挥发性有机物等。

3.3

标准状态 normal state
指温度为 273 K,压力为 101.325 kPa 时的干物质状态。

3.4

总挥发性有机物 Total Volatile Organic Compounds, TVOC
利用 Tenax GC 或 Tenax TA 采样,非极性色谱柱(极性指数小于 10)进行分析,保留时间在正己烷和正十六烷之间的挥发性有机化合物。

4 概述

4.1 实验室测定方法包括:《甲烷的测定 气相色谱法》、《氨气的测定 纳氏试剂比色法》、《硫化氢的

测定 亚甲蓝分光光度法》、《二氧化硫的测定 甲醛吸收-副玫瑰苯胺分光光度法》和《氯气的测定 甲基橙分光光度法》。

4.2 现场便携式测定方法包括:《二氧化碳的测定 不分光红外线气体分析法》、《氨气的测定 电化学传感器法》、《一氧化碳的测定 电化学传感器法》、《硫化氢的测定 电化学传感器法》、《二氧化硫的测定 电化学传感器法》、《氯气的测定 电化学传感器法》、《总挥发性有机物的测定 光离子化总量直接检测法》、《氧气的测定 电化学传感器法》和《可燃性气体的测定 催化燃烧法》。

4.3 便携式测定仪每次使用前应进行调零和校准,并定期进行计量检定。便携式测定仪传感器的使用寿命一般为1年~2年,超过使用寿命的传感器可能失效,造成测定数据偏差,应及时更换。

4.4 便携式方法使用的单位为ppm,实验室方法使用的单位为mg/L,可根据提供的公式转换成标准单位。

5 样品采集和质量控制

5.1 采样计划

采样前应根据检测目的和任务制定采样计划,内容包括:采样目的、检测指标、采样时间、采样地点、采样方法、采样频率、采样数量、采样体积、样品保存和运输方式等。

5.2 采样装置

应根据待测组分的特性选择合适的采样装置,如采样器、气体采样袋和样品吸收管等。

5.3 采样点选择

一般选择待测气体处于相对平衡态的检查井、管道、沟渠和泵站等下水道设施或其他相关设施中的气体富集点进行样品采集或实际测定。操作人员的实际作业位置应进行有毒有害、可燃易爆气体的预先测定,防止发生意外。

5.4 采样步骤

5.4.1 依据实际情况确定采样点的具体位置。对检查井内的采样点建议先用测距仪或其他测距设备,测量采样空间的垂直高度。测量检查井的垂直高度,再根据表1确定采样点的具体高度。

表1 检查井中的采样点垂直高度

气体采样项目	采样点在采样空间的垂直高度
甲烷、氨气	自下往上的五分之四处
一氧化碳、硫化氢、氧气、可燃性气体、总挥发性有机物	自下往上的二分之一处
二氧化硫、二氧化碳、氯气	自下往上的五分之一处

5.4.2 顺序连接采样导出装置、干燥器(根据具体检测项目取舍)和抽气泵。将导出装置的进气头部分置于适当采样点,启动抽气泵,使气体样品导出。

5.4.3 收集抽气泵流出的气体样品,根据实际情况,可采用直接采集或富集采集。

5.4.4 在样品标签上应注明采样编号、采样地点、采样日期和时间、测定项目等信息,做好采样记录。

5.4.5 实际采样体积应按式(1)换算成标准状况下的采样体积。

$$V_0 = V \times \frac{P}{P_0} \times \frac{T_0}{t + 273} \dots\dots\dots(1)$$

式中:

- V_0 标准状况下的体积,L;
- V 一采样体积,由采气流量乘以采样时间而得,L;
- T_0 一标准状况的绝对温度,273 K;
- P_0 一标准状况的大气压力,101.325 kPa;
- P 一采样时的大气压力,kPa;
- t 一采样时的温度,℃。

5.5 样品保存和运输

5.5.1 样品应由专人运送,按采样记录清点样品,防止错漏。为防止运输中采样管震动破损,装箱时可用泡沫塑料等分隔。

5.5.2 样品因物理、化学等因素的影响,使组分和含量可能发生变化,应根据不同项目要求,进行有效处理和防护。

5.5.3 贮存和运输过程中应避开高温、强光。样品运抵后应与接收人员交接并登记。

5.5.4 各样品应标注保质期,样品应在保质期前检测。样品应注明保存期限,超过保存期限的样品,应按照相关规定及时处理。

5.6 质量控制

5.6.1 全程序空白:实验过程至少应做1~2个全程序空白(包括采样空白和检测空白)。空白样品吸收液瓶全程序跟随其他样品保存和运输,并送回实验室,依据检测方法的空白样要求开展测定。

5.6.2 平行样:每批样品中的平行样数量不应少于总样品数量的10%,平行样测定相对标准偏差不应超过20%。

6 实验室测定方法

6.1 甲烷的测定 气相色谱法

6.1.1 原理

本法用气袋采集下水道气体样品,以带氢火焰离子化检测器的气相色谱仪直接测定,用保留时间定性,峰面积定量。

6.1.2 检测范围

当进样量为1 mL,本方法的最低检出浓度为0.007 mg/m³。

6.1.3 试剂材料

6.1.3.1 氮气:≥99.99%。

6.1.3.2 空气:干燥空气。

6.1.3.3 色谱标准物:以氮气为底气的甲烷标准气体。

6.1.4 仪器设备

6.1.4.1 配有氢火焰离子化检测器的气相色谱仪。

6.1.4.2 控制载气的压力表。

6.1.4.3 氢气发生器。

6.1.4.4 气袋、软管及双联球。

6.1.4.5 注射器:5 mL、50 mL、100 mL。

6.1.4.6 色谱柱:可选择 INNOWAX 毛细管柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm)。

6.1.5 采样及样品保存

用双联球配合气袋抽取下水道待测气体,反覆置换3次后,锁紧接口,送往实验室待测。记录采样当时的温度和大气压力,换算标准状态下的采样体积。样品当天分析完毕。

6.1.6 分析步骤

6.1.6.1 色谱分析条件

a) 氮气流量为20 mL/min,氢气流量为30 mL/min,空气流量为300 mL/min。

b) 温度:进样口为220℃,检测器为250℃,柱温为55℃。

c) 分流比:30:1。

d) 进样方式:采用注射器或六通阀进样。

e) 进样量:1 mL。

6.1.6.2 操作方法

- a) 外标法:以标准甲烷气,在仪器线性范围内以氮气为底气配制一系列浓度的标准气体。
- b) 样品分析:用注射器抽取待测气体,反覆置换 3 次后,注入色谱系统进行分析。

6.1.7 结果计算

6.1.7.1 校准曲线的绘制:在规定的色谱条件下做色谱分析,以测得的峰面积和对应的标准气体浓度绘制校准曲线。

6.1.7.2 样品的定性及定量:根据甲烷标气在柱上的保留时间对被测样品中的甲烷定性,并在校准曲线查出样品中甲烷的浓度值。

6.1.8 精密度和准确度

经八个实验室分析浓度为 7.14 mg/m³、45.6 mg/m³ 的标准统一样品,得到方法的精密度和准确度数据见表 2。

表 2 精密度和准确度

统一样品配制浓度/(mg/m ³)		7.14	45.6
测定总均值/(mg/m ³)		7.11	45.5
精密度	重复性标准偏差/(mg/m ³)	0.18	0.62
	重复性相对标准偏差/%	2.6	1.4
	重复性限(r)/(mg/m ³)	0.55	1.8
	再现性标准偏差/(mg/m ³)	0.18	0.62
	再现性相对标准偏差/%	2.6	1.4
	再现性限(R)/(mg/m ³)	0.55	1.8
准确度	相对误差/%	-0.43±1.96	-0.27±0.98
	实际样品加标回收率/%	92.0~101	

6.2 硫化氢的测定 亚甲蓝分光光度法

6.2.1 原理

硫化氢被碱性氢氧化镉悬浮液吸收,形成硫化镉沉淀。吸收液中加入聚乙烯醇磷酸铵可以减低硫化镉的光分解作用。然后,在硫酸溶液中,硫离子与对氨基二甲基苯胺溶液和三氯化铁溶液作用,生成亚甲基蓝。根据颜色深浅,比色定量。

6.2.2 检测范围

测定下限为 0.037 mg/L。若采样体积为 30 L 时,则最低检出浓度为 0.003 mg/m³。测定范围为 10 mL 样品溶液中含 0.13 μg~5.00 μg 硫化氢。若采样体积为 30 L 时,则可测浓度范围为 0.013 mg/m³~0.166 mg/m³。如硫化氢浓度大于 0.166 mg/m³,应适当减小采样体积,或取部分样品溶液,进行分析。

6.2.3 试剂材料

如无特别说明,本法所用试剂纯度均为分析纯。

6.2.3.1 吸收液

称量 4.3 g 硫酸镉(3CdSO₄·8H₂O)和 0.3 g 氢氧化钠以及 10 g 聚乙烯醇磷酸铵分别溶于水中。临用时,将三种溶液相混合,强烈振摇至完全混溶,再用水稀释至 1 L。贮于冰箱中可保存 1 周。此溶液为白色悬浮液,每次用时应强烈振摇均匀再量取。

6.2.3.2 对氨基二甲基苯胺溶液

- a) 储备液:量取 50 mL 浓硫酸,缓慢加入 30 mL 水中,放冷后,称量 12 g 对氨基二甲基苯胺盐酸盐[N,N-dimethyl-p-phenylenediamine dihydrochloride,(CH₃)₂NC₆H₄·2HCl]溶于硫酸溶液

中。置于冰箱中,可保存一年。

b) 使用液:量取 2.5 mL 储备液,用 1+1 硫酸溶液稀释至 100 mL。

6.2.3.3 三氯化铁溶液

称量 100 g 三氯化铁($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)溶于水中,稀释至 100 mL。若有沉淀,需要过滤后使用。

6.2.3.4 混合显色液

临用时,按 1 mL 对氨基二甲基苯胺使用液和 1 滴(0.04 mL)三氯化铁溶液的比例相混合。此混合液应现用现配,若出现有沉淀物生成,应弃之不用。

6.2.3.5 磷酸氢二铵溶液

称量 40 g 磷酸氢二铵 $[(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4]$ 溶于水中,并稀释至 100 mL。

6.2.3.6 碘贮备液 $[c(1/2\text{I}_2)=0.1 \text{ mol/L}]$

称量 40 g 碘化钾,溶于 25 mL 水中,再称量 12.7 g 碘,溶于碘化钾溶液中,并用水稀释 1 L。移入容量色瓶中,暗处贮存。

6.2.3.7 碘溶液 $[c(1/2\text{I}_2)=0.01 \text{ mol/L}]$

精确吸量 50 mL 0.1 mol/L 碘贮备液,用水稀释至 500 mL,储于棕色细口瓶中。

6.2.3.8 5 g/L 淀粉溶液

称量 0.5 g 可溶性淀粉,加 5 mL 水调成糊状后,再加入 100 mL 沸水中,并煮沸 2 min~3 min,至溶液透明,冷却,临用现配。

6.2.3.9 重铬酸钾基准溶液 $[c(1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)=0.1000 \text{ mol/L}]$

准确称量于 120 °C 干燥至恒重的基准重铬酸钾 4.903 g,溶于纯水中,移入 1 000 mL 容量瓶,并用纯水稀释至刻度,摇匀。

6.2.3.10 硫代硫酸钠溶液 $[c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)=0.1 \text{ mol/L}]$

称取 25 g 硫代硫酸钠($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$),溶解于 1 000 mL 新煮沸并已放冷却的水中,加 0.20 g 无水碳酸钠,贮于棕色细口瓶中,放置一周后标定其浓度,若溶液呈现混浊时,应该过滤。浓度标定方法如下:

准确量取 25.00 mL 0.1000 mol/L 重铬酸钾基准溶液($1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)于 500 mL 碘量瓶中,加 2.0 g 碘化钾和 20 mL 硫酸溶液(200 g/L),密塞,摇匀,于暗处放置 10 min。加 150 mL 纯水,用待标定的硫代硫酸钠溶液滴定。

近终点时加入 3 mL 淀粉指示液(5 g/L),继续滴定至蓝色变为亮绿色,同时做空白试验。记录基准溶液和空白试验所用硫代硫酸钠溶液的体积。基准溶液和空白试验各重复两次,平行滴定所用硫代硫酸钠溶液体积相差应小于 0.2%。硫代硫酸钠的浓度按式(2)计算。

$$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = \frac{c(\frac{1}{6}\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \times V}{V_2 - V_1} \dots\dots\dots(2)$$

式中:

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

$c(\frac{1}{6}\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)$ 重铬酸钾基准溶液的浓度, mol/L;

V ——重铬酸钾基准溶液的用量, mL;

V_1 硫代硫酸钠标准滴定溶液的用量, mL;

V_2 空白试验硫代硫酸钠标准滴定溶液的用量, mL。

最后以两次实验的平均值表示结果。

6.2.3.11 硫代硫酸钠标准溶液 $[c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)=0.0100 \text{ mol/L}]$

准确吸量 100 mL 标定过的 0.1 mol/L 硫代硫酸钠标准溶液,用新煮沸冷却后的水稀释至 1 L。

6.2.3.12 (1+1)盐酸溶液

50 mL 浓盐酸与 50 mL 水相混合。

6.2.3.13 硫化钠标准溶液

称量硫化钠晶体($\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)0.75 g,溶于新煮沸并冷却的水中,再稀释至 1 L。用下述的碘量法标定浓度。标定后,立即用新煮沸并冷却的水稀释成 1.00 mL 含 5 μg 的硫化氢标准溶液。由于硫化钠在水溶液中极不稳定,稀释后应立即做标准曲线,标准溶液必须每次新配,现标定,现使用。

标定方法:精确吸量 20.00 mL 0.01 mol/L 碘的标准溶液于 250 mL 碘量瓶中。加 90 mL 水,加 1 mL (1+1)盐酸溶液,准确加入 10.00 mL 硫化钠溶液,混匀,放在暗处 3 min。再用 0.010 0 mol/L 硫代硫酸钠标准溶液滴定至浅黄色,加 1 mL 新配制的 5 g/L 淀粉液呈蓝色,用少量水冲洗瓶的内壁,再继续滴定至蓝色刚刚消失(由于有硫生成,使溶液呈微混浊色。此时,应特别注意滴定终点颜色突变)。

记录所用硫代硫酸钠标准溶液的体积。同时另取 10 mL 水做空白滴定,其滴定步骤完全相同,记录空白滴定所用硫代硫酸钠标准溶液的体积。样品滴定和空白滴定各重复做两次,两次滴定所用硫代硫酸钠的体积误差不超过 0.05 mL。硫化氢浓度用式(3)计算。

$$c = \frac{V_2 - V_1}{10} \times c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \times 17 \quad \text{..... (3)}$$

式中:

- c 硫化氢的浓度,mg/mL;
- V_2 空白滴定所用硫代硫酸钠的体积,mL;
- V_1 样品滴定所用硫代硫酸钠的体积,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;
- 17 相当于 1 L 1 mol/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。

6.2.4 仪器设备

6.2.4.1 气泡吸收管

有 10 mL 刻度线,并配有黑色避光套。

6.2.4.2 空气采样器

0.0 L/min~1.0 L/min,流量稳定。使用时,用皂膜流量计校准采样前后的流量,流量误差应小于 5%。

6.2.4.3 10 mL 具塞比色管

6.2.4.4 分光光度计

用 20 mm 比色皿,在波长 665 nm 处测吸光度。

6.2.5 采样及样品保存

吸取摇匀后的吸收液 10 mL 于大型气泡吸收管内,以 0.1 L/min~1.0 L/min 流量,避光采气体样品 15 L。采样时间最大不超过 30 min。样品采集后应置于暗处,6 h 内显色;或现场加显色液后带回实验室,当天内比色测定。记录采样时的温度和大气压力。

6.2.6 分析步骤

6.2.6.1 标准曲线的绘制

分别吸取 0 mL、0.10 mL、0.20 mL、0.40 mL、0.60 mL、0.80 mL、1.0 mL 硫化氢标准溶液于 10 mL 具塞比色管中,加硫化氢吸收液至标线(各管对应的硫化氢的含量分别为 0 μg 、0.50 μg 、1.00 μg 、2.00 μg 、3.00 μg 、4.00 μg 、5.00 μg)。

向各管立即加入 1.00 mL 混合显色液,倒转缓慢混匀,放置 30 min。加 1 滴磷酸氢二铵溶液,摇匀,以排除 Fe^{3+} 的颜色。用 2 cm 比色皿,以纯水作参比,在波长 665 nm 处测得的各管吸光度减去零浓度空白后,绘制校准曲线。

6.2.6.2 样品测定

采样后,用吸收液补充到采样前的吸收液的体积。由于样品溶液不稳定,应在 6 h 内按用标准溶液

绘制标准曲线的操作步骤显色,测定吸光度需减去全程序空白。如果样品溶液吸光度超过标准曲线的范围,应用吸收液稀释样品后再分析,计算浓度时,要考虑到样品溶液的稀释倍数。

6.2.7 结果计算

6.2.7.1 采样体积换算成标准状况下的采样体积 V_{nd} 。

6.2.7.2 硫化氢浓度计算

用标准溶液制备标准曲线时,硫化氢浓度按式(4)计算。

硫化氢浓度($H_2S, mg/m^3$) = $\frac{W}{V_{nd}}$ (4)

式中:

W——样品溶液中硫化氢的含量, μg ;

V_{nd} ——标准状况下的采样体积, L。

6.2.8 精密度和准确度

经八个实验室分析浓度为 0.508 mg/L、1.54 mg/L 的标准统一样品,得到方法的精密度和准确度数据见表 3。

表 3 精密度和准确度

统一样品配制浓度/(mg/L)		0.508	1.54
测定总均值/(mg/L)		0.506	1.55
精密度	重复性标准偏差/(mg/L)	0.010	0.013
	重复性相对标准偏差/%	2.1	0.87
	重复性/(mg/L)	0.029	0.038
	再现性标准偏差/(mg/L)	0.012	0.022
	再现性相对标准偏差/%	2.3	1.4
	再现性/(mg/L)	0.033	0.061
准确度	相对误差/%	0.02±2.54	0.01±2.24
	实际样品加标回收率/%	95.0~103	

6.2.9 干扰及消除

由于硫化镉在光照下易被氧化,所以采样期和样品分析之前应避光,采样时间不应超过 30 min,采样后应在 6 h 之内显色分析。空气 SO_2 浓度小于 1.0 mg/m^3 , NO_2 浓度小于 0.6 mg/m^3 ,不干扰测定。

6.3 氨气的测定 纳氏试剂比色法

6.3.1 原理

用稀硫酸溶液吸收氨,在碱性条件下以铵离子形成与纳氏试剂反应生成黄棕色络合物,该络合物的色度与氨的含量成正比,在 420 nm 波长处进行分光光度测定。

6.3.2 检测范围

在吸收液体积为 10 mL,采样体积为 20 L 时,本法的检出限为 0.03 mg/m^3 ,测定下限为 0.10 mg/m^3 。

6.3.3 试剂材料

分析时应使用符合标准的分析纯试剂和无氨水。

6.3.3.1 无氨水的制备方法

- a) 离子交换法:将蒸馏水通过一个强酸性阳离子交换树脂(氢型)柱,流出液收集在磨口玻璃瓶中。每升流出液中加入 10 g 同类树脂,以利保存。
- b) 蒸馏法:在 1 000 mL 蒸馏水中,加入 0.1 mL 硫酸并在全玻璃蒸馏器中重蒸馏。弃去前 50 mL 蒸馏液,然后将约 800 mL 馏出液收集在磨口玻璃瓶中。每升收集的馏出液中加入 10 g 强酸性阳

离子交换树脂(氢型),以利保存。

6.3.3.2 硫酸吸收液

硫酸含量 95%~98%, $c(\text{H}_2\text{SO}_4)=0.005 \text{ mol/L}$ 。

6.3.3.3 纳氏试剂

- 称取 12 g 氢氧化钠(NaOH),溶于 60 mL 水中,冷却至室温。
- 称取 1.7 g 二氯化汞(HgCl_2)溶解在 30 mL 水中。
- 称取 3.5 g 碘化钾(KI)溶解于 10.0 mL 水中。在搅拌下,将二氯化汞溶液慢慢加入碘化钾溶液中,直至形成的红色沉淀不再溶解为止。
- 在搅拌下,将冷的氢氧化钠溶液缓慢地加入到上述二氯化汞和碘化钾的混合液中。再加入剩余的二氯化汞溶液,于暗处静置 24 h,倾出上清液,贮于棕色瓶中,用橡皮塞塞紧。于冰箱中保存,可稳定 1 个月。

6.3.3.4 酒石酸钾钠溶液

称取 50 g 酒石酸钾钠($\text{KNaC}_4\text{H}_6\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$),溶于 100 mL 水中,加热煮沸以驱除氨,冷却后补充至 100 mL。

6.3.3.5 盐酸(HCl)溶液

$c(\text{HCl})=0.1 \text{ mol/L}$ 。

6.3.3.6 氨标准贮备液

1.000 0 mg/mL。准确称量 0.314 2 g 经 105 °C 干燥 1 h 的 G. R 级氯化铵(NH_4Cl),用少量无氨水溶解,移入 100 mL 容量瓶中,稀释至标线。

6.3.3.7 氨标准使用液

20.0 $\mu\text{g/mL}$ 。吸取 5.00 mL 氨标准贮备液于 250 mL 容量瓶中,稀释至标线,摇匀,临用前配制。

6.3.4 仪器设备

6.3.4.1 大型玻板吸收瓶或大气冲击式吸收瓶,10 mL 或 50 mL。

6.3.4.2 具塞比色管:10 mL。

6.3.4.3 分光光度计:具 1 cm 比色皿。

6.3.4.4 聚四氟乙烯管(或玻璃管): $\phi 6 \text{ mm} \sim \phi 7 \text{ mm}$ 。

6.3.5 采样及样品保存

样品采集:采样系统由采样管、吸收瓶、流量测量装置和抽气泵等组成。用一个内装 50 mL 吸收液的冲击式气体吸收瓶或大型多孔玻板吸收瓶,以 0.5 L/min~1.0 L/min 的流量,采气 5 min~30 min。记录采样当时的大气压力和温度,换算标准状态下的采样体积。

样品保存:采集好的样品,应尽快分析。必要时于 2 °C~5 °C 下冷藏,可贮存 1 周。

6.3.6 分析步骤

6.3.6.1 绘制校准曲线

按表 4 在 10 mL 比色管中制备标准色列管。

表 4 标准色列管配置表

管号	0	1	2	3	4	5	6
标准溶液/mL	0.00	0.10	0.20	0.50	1.00	1.50	2.00
水/mL	10.00	9.90	9.80	9.50	9.00	8.50	8.00
氨含量/ μg	0	2	4	10	20	30	40

定容后,在各管中分别加入酒石酸钾钠溶液 0.50 mL,摇匀,再加入纳氏试剂 0.50 mL,摇匀,放置 10 min 后(室温低于 20 °C 时放置 10 min~20 min),在波长 420 nm 下,用 1 cm 比色皿,以无氨水作参比,测定各管的吸光度。

由测得的吸光度减去零浓度空白的吸光度后,得到校正吸光度,绘制以氨含量(μg)对校正吸光度的校准曲线。

6.3.6.2 样品测定

试样溶液用吸收液定容至 50 mL,取一定量试样溶液 V_0 (吸取量视试样浓度而定)于 10 mL 比色管中,再用吸收液稀释至 10 mL 标线,与校准曲线相同操作,测量吸光度。

6.3.7 结果计算

由样品测定吸光度减去空白实验的吸光度后,从校准曲线上查得氨含量。

气体样品中的氨浓度,可按(5)式进行计算,以 mg/m^3 表示:

$$\text{氨}(\text{NH}_3, \text{mg}/\text{m}^3) = \frac{m \times V_s}{V_0 \times V_{nd}} \dots\dots\dots (5)$$

式中:

- m ——样品溶液中的氨含量,μg;
- V_s ——样品溶液总体积,mL;
- V_0 ——分析时所取分析液体积,mL;
- V_{nd} ——所采气样标准体积,L。

6.3.8 精密度和准确度

经八个实验室分析浓度为 0.812 mg/L、3.30 mg/L 的标准统一样品,得到方法的精密度和准确度数据见表 5。

表 5 精密度和准确度

统一样品配制浓度/(mg/L)		0.812	3.30
测定总均值/(mg/L)		0.815	3.31
精密度	重复性标准偏差/(mg/L)	0.006 5	0.035
	重复性相对标准偏差/%	0.80	1.1
	重复性限(r)/(mg/L)	0.018	0.099
	再现性标准偏差/(mg/L)	0.006 5	0.050
	再现性相对标准偏差/%	0.80	1.5
	再现性限(R)/(mg/L)	0.018	0.14
准确度	相对误差/%	0.36±0.46	0.27±2.18
	实际样品加标回收率/%	94.4~105	

6.3.9 干扰及消除

样品中若含有三价铁等金属离子、硫化物和有机物时,干扰测定,必须进行预处理。处理方法如下:络合掩蔽,加入 0.50 mL 酒石酸钾钠溶液可消除三价铁离子的干扰。

除硫化物,若样品因产生异色而引起干扰(如硫化物存在时为绿色)时,可在样品溶液中加入稀盐酸而去除干扰。

低 pH 下煮沸,有些有机物质(如甲醛)生成沉淀干扰测定,可在比色前用 0.1 mol/L 的盐酸溶液将吸收液酸化到 pH<2 后煮沸而除之。

6.4 二氧化硫的测定 甲醛吸收-副玫瑰苯胺分光光度法

6.4.1 原理

二氧化硫被甲醛缓冲溶液吸收后,生成稳定的羟甲基磺酸加成化合物。在样品溶液中加入氢氧化钠使加成化合物分解,释放出二氧化硫与副玫瑰苯胺、甲醛作用,生成紫红色化合物,用分光光度计在 577 nm 处进行测定。

6.4.2 检测范围

当用 10 mL 吸收液采样 30 L 时,本法检出限为 0.007 mg/m³。

6.4.3 试剂材料

除非另有说明,分析时均使用符合国家标准和分析纯试剂和蒸馏水或同等纯度的水。

6.4.3.1 氢氧化钠溶液, $c(\text{NaOH})=1.50\text{ mol/L}$ 。

6.4.3.2 环己二胺四乙酸二钠溶液, $c(\text{CDTA-2Na})=0.050\text{ mol/L}$ 。

称取 1.82 g 反式 1,2-环己二胺四乙酸(CDTA-2Na),加入 1.50 mol/L 氢氧化钠溶液 6.5 mL,用水稀释至 100 mL。

6.4.3.3 甲醛缓冲吸收液贮备液。

吸取 36%~38%的甲醛溶液 5.5 mL,0.050 mol/L CDTA-2Na 溶液 20.00 mL;称取 2.04 g 邻苯二甲酸氢钾,溶于少量水中;将三种溶液合并,再用水稀释至 100 mL,贮于冰箱可保存 10 个月。

6.4.3.4 甲醛缓冲吸收液。

用水将甲醛缓冲吸收液贮备液稀释 100 倍而成。临用现配。

6.4.3.5 氨基磺酸钠溶液,0.60 g/100 mL。

称取 0.60 g 氨基磺酸($\text{H}_2\text{NSO}_3\text{H}$)于烧杯中,加入 1.50 mol/L 氢氧化钠溶液 4.0 mL,搅拌至完全溶解后,用水稀释至 100 mL,摇匀。此溶液密封保存可用 10 天。

6.4.3.6 碘贮备液, $c(1/2\text{I}_2)=0.1\text{ mol/L}$ 。

称取 12.7 g 碘(I_2)于烧杯中,加入 40 g 碘化钾和 25 mL 水,搅拌至完全溶解,用水稀释至 1 000 mL,贮存于棕色细口瓶中。

6.4.3.7 碘使用液, $c(1/2\text{I}_2)=0.05\text{ mol/L}$ 。

量取 0.1 mol/L 碘贮备液 250 mL,用水稀释至 500 mL,贮于棕色细口瓶中。

6.4.3.8 淀粉溶液,0.5 g/100 mL。

称取 0.5 g 可溶性淀粉,用少量水调成糊状,慢慢倒入 100 mL 沸水中,继续煮沸至溶液澄清,冷却后贮于试剂瓶中。临用现配。

6.4.3.9 碘酸钾标准溶液, $c(1/6\text{KIO}_3)=0.100\text{ mol/L}$ 。

称取 3.566 7 g 碘酸钾(KIO_3 优级纯,经 110 ℃干燥 2 h)溶于水,移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至标线,摇匀。

6.4.3.10 盐酸溶液(1+9)。

6.4.3.11 硫代硫酸钠贮备液, $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)=0.10\text{ mol/L}$ 。

称取 25.0 g 硫代硫酸钠($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$),溶于 1 000 mL 新煮沸已冷却的水中,加入 0.20 g 无水碳酸钠(Na_2CO_3),贮于棕色细口瓶中,放置 1 周后备用。如溶液呈现混浊,应过滤。

6.4.3.12 硫代硫酸钠标准溶液, $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)=0.05\text{ mol/L}$ 。

取 0.10 mol/L 硫代硫酸钠贮备液 250.0 mL 置于 500 mL 容量瓶中,用新煮沸已冷却的水稀释至标线,摇匀。

标定方法:吸取三份 0.100 0 mol/L 碘酸钾标准溶液 10.00 mL 分别置于 250 mL 碘量瓶中,加 70 mL 新煮沸已冷却的水,加入 1 g 碘化钾,摇匀至完全溶解后,加入(1+9)盐酸溶液 10 mL,立即盖好瓶塞,摇匀。

于暗处放置 5 min 后,用 0.05 mol/L 硫代硫酸钠标准溶液滴定溶液至浅黄色,加入 0.5 g/100 mL 淀粉溶液 2 mL,继续滴定溶液至蓝色刚好褪去为终点。

硫代硫酸钠标准溶液的浓度按公式(6)计算:

$$c = \frac{0.100\ 0 \times 10.00}{V} \dots\dots\dots (6)$$

式中:

c ——硫代硫酸钠标准溶液的浓度, mol/L;

V ——滴定所耗硫代硫酸钠标准溶液的体积, mL。

6.4.3.13 乙二胺四乙酸二钠盐(EDTA-2Na)溶液, 0.05 g/100 mL。

称取 0.25 g EDTA-2Na($C_{10}H_{14}N_2O_8Na_2 \cdot 2H_2O$)溶于 500 mL 新煮沸已冷却的水中, 临用现配。

6.4.3.14 二氧化硫标准溶液。

称取 0.200 g 亚硫酸钠(Na_2SO_3), 溶于 200 mL EDTA-2Na 溶液中, 缓缓摇匀以防充氧, 使其溶解。放置 2~3 h 后标定。此溶液每毫升相当于 320 μ g~400 μ g 二氧化硫。

标定方法: 吸取三份 20.00 mL 二氧化硫标准溶液(2.14), 分别置于 250 mL 碘量瓶中, 加入 50 mL 新煮沸已冷却的水, 20.00 mL 碘使用液及 1 mL 冰乙酸, 盖塞, 摇匀。

于暗处放置 5 min 后, 用 0.05 mol/L 硫代硫酸钠标准溶液滴定溶液至浅黄色, 加入 0.5 g/100 mL 淀粉溶液 2 mL, 继续滴定至溶液蓝色刚好褪去为终点。记录滴定硫代硫酸钠标准溶液的体积 V , mL。

另吸取三份 0.05 g/100 mL EDTA-2Na 溶液 20.00 mL, 用同法进行空白试验。记录滴定硫代硫酸钠标准溶液的体积 V_0 , mL。

平行样滴定所耗硫代硫酸钠标准溶液体积之差应不大于 0.04 mL, 取其平均值。二氧化硫标准溶液浓度按公式(7)计算:

$$c = \frac{(V_0 - V) \times c(Na_2S_2O_3) \times 32.02}{20.00} \times 1000 \quad \dots\dots\dots(7)$$

式中:

c ——二氧化硫标准溶液的浓度, μ g/mL;

V_0 ——空白滴定所耗硫代硫酸钠标准溶液的体积, mL;

V ——二氧化硫标准溶液滴定所耗硫代硫酸钠标准溶液的体积, mL;

$c(Na_2S_2O_3)$ ——硫代硫酸钠标准溶液的浓度, mol/L;

32.02——二氧化硫($1/2SO_2$)的摩尔质量, g/mol。

标定出准确浓度后, 立即用甲醛缓冲吸收液稀释为每毫升含 10.00 μ g 二氧化硫的标准贮备溶液, 临用时再用此吸收液稀释为每毫升含 1.00 μ g 二氧化硫的标准使用溶液。

在冰箱中 5 $^{\circ}$ C 保存, 10.00 μ g/mL 的二氧化硫标准贮备溶液可稳定 6 个月; 1.00 μ g/mL 的二氧化硫标准使用溶液可稳定 1 个月。

6.4.3.15 副玫瑰苯胺(即副品红, 简称 PRA)贮备液, 0.20 g/100 mL。

6.4.3.16 副玫瑰苯胺使用溶液, 0.05 g/100 mL。

吸取 0.20 g/100 mL 副玫瑰苯胺贮备液 25.00 mL 于 100 mL 容量瓶中, 加 85% 的浓磷酸 30 mL, 浓盐酸 12 mL, 用水稀释至标线, 摇匀。放置过夜后使用, 避光密封保存。

6.4.4 仪器设备

6.4.4.1 分光光度计: 可见光波长范围 380 nm~780 nm。

6.4.4.2 多孔玻板吸收管: 10 mL。

6.4.4.3 恒温水浴器: 广口冷藏瓶内放置圆形比色管架, 插一支长约 150 mm, 0 $^{\circ}$ C~40 $^{\circ}$ C 的酒精温度计, 其误差应不大于 0.5 $^{\circ}$ C。

6.4.4.4 具塞比色管: 10 mL。

6.4.4.5 空气采样器: 流量范围 0 L/min~1.0 L/min。空气采样器应在采样前进行气密性检查和流量校准。

6.4.5 采样及样品保存

采用内装 10 mL 甲醛缓冲吸收液的多孔玻板吸收管, 以 0.5 L/min~1.0 L/min 流量, 避光采集气体样品 30 L。记录采样时的大气压力及温度。

样品运输和储存过程中,应避免光保存。

6.4.6 分析步骤

6.4.6.1 校准曲线的绘制

取 14 支 10 mL 具塞比色管,分 A、B 两组,每组 7 支,分别对应编号。A 组按表 6 配制校准溶液系列:

表 6 二氧化硫标准系列

管 号	0	1	2	3	4	5	6
二氧化硫标准溶液/mL	0	0.50	1.00	2.00	5.00	8.00	10.00
甲醛缓冲吸收液/mL	10.00	9.50	9.00	8.00	5.00	2.00	0
二氧化硫含量/ μg	0	0.50	1.00	2.00	5.00	8.00	10.00

B 组各管加入 0.05 g/100 mL 的 PRA 使用溶液 1.00 mL,A 组各管分别加入 0.60 g/100 mL 氨磺酸钠溶液 0.50 mL 和 1.50 mol/L 氢氧化钠溶液 0.50 mL,混匀。

再逐管迅速将溶液全部倒入对应编号并装有 PRA 使用溶液的 B 管中,立即具塞混匀后放入恒温水浴中显色。显色温度与室温之差不应超过 3℃,根据不同季节和环境条件按表 7 选择显色温度与显色时间:

表 7 二氧化硫显色温度和显色时间对照表

显色温度/ $^{\circ}\text{C}$	10	15	20	25	30
显色时间/min	40	25	20	15	5
稳定时间/min	35	25	20	15	10

在波长 577 nm 处,用 1 cm 比色皿,以水为参比溶液,测定吸光度。

由测定的吸光度,扣除空白管的吸光度后得到校正吸光度,绘制以二氧化硫含量(μg)对校正吸光度的校准曲线。

正确掌握本方法的显色温度、显色时间,特别在 25℃~30℃条件下,严格控制反应条件是实验成败的关键。

6.4.6.2 样品测定

样品溶液中如有混浊物,则应离心分离除去。样品放置 20 min,以使臭氧分解。

吸取适量样品溶液于 10 mL 比色管中,用甲醛缓冲吸收液稀释至标线,加入 0.60 g/100 mL 氨磺酸钠溶液 0.50 mL,混匀,放置 10 min 以除去氮氧化物的干扰,以下步骤同校准曲线的绘制。

从校准曲线上查得二氧化硫的含量。

6.4.7 结果计算

二氧化硫的浓度按公式(8)计算:

$$c(\text{SO}_2, \text{mg}/\text{m}^3) = \frac{m}{V_{\text{nd}}} \times \frac{V_{\text{t}}}{V_{\text{a}}} \dots\dots\dots (8)$$

式中:

m 从校准曲线上查得二氧化硫的含量, μg ;

V_{t} 样品溶液总体积,mL;

V_{a} 测定时所取样品溶液的体积,mL;

V_{nd} 换算成标准状况下的采样体积,L。

6.4.8 精密度和准确度

经八个实验室分析浓度为 0.432 mg/L、0.695 mg/L 的标准统一标准样品,得到方法的精密度和准确度数据见表 3。

表 8 精密度和准确度

统一样品配制浓度/(mg/L)		0.432	0.695
测定总均值/(mg/L)		0.434	0.704
精密度	重复性标准偏差/(mg/L)	0.003 2	0.005 8
	重复性相对标准偏差/%	0.74	0.82
	重复性/(mg/L)	0.009 0	0.016
	再现性标准偏差/(mg/L)	0.005 0	0.011
	再现性相对标准偏差/%	1.1	1.6
	再现性/(mg/L)	0.014	0.032
准确度	相对误差/%	0.59±1.84	1.30±2.90
	实际样品加标回收率/%	93.6~104	

6.4.9 干扰及消除

主要干扰物为氮氧化物、臭氧及某些重金属元素。加入氮磺酸钠溶液可消除氮氧化物的干扰；加入CDTA可以消除或减少某些金属离子的干扰。

6.5 氯气的测定 甲基橙分光光度法

6.5.1 原理

含溴化钾、甲基橙的酸性溶液和氯气反应。氯气将溴离子氧化成溴，溴能破坏甲基橙的分子结构，在酸性溶液中将红色减退，用分光光度法测定其褪色的程度来确定氯气的含量。

6.5.2 检测范围

当吸收液体积为 20 mL，采样体积为 30 L 时，方法的检出限为 0.086 mg/m³，测定下限为 0.33 mg/m³。

6.5.3 试剂材料

除非另有说明，分析过程中均使用符合国家标准的分析纯试剂和蒸馏水。

6.5.3.1 浓硫酸： $\rho=1.84$ g/mL。

6.5.3.2 硫酸溶液(1+6)

量取 100 mL 浓硫酸，缓慢地、边倒边搅拌加入到 600 mL 水中。

6.5.3.3 甲基橙吸收贮备液

称取 0.100 0 g 甲基橙，溶解于 100 mL 40℃~50℃ 的水中，冷却至室温，加无水乙醇 20 mL，移入 1 000 mL 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。

6.5.3.4 甲基橙吸收使用液

量取甲基橙吸收贮备液 250 mL，置于 1 000 mL 容量瓶中，加入 500 mL(1+6)硫酸溶液，再加入 5.0 g 溴化钾，溶解后用水稀释至标线，混匀。

6.5.3.5 溴酸钾标准贮备液[$c(1/6KBrO_3)=1.41\times10^{-2}$ mol/L]

称取 1.962 7 g 溴酸钾(基准试剂，于 150℃ 烘干 2 h)，用少量水溶解，移入 500 mL 容量瓶中，加水稀释至标线，混匀。此溴酸钾标准贮备溶液每毫升相当于 5.00 mg 氯。放置暗处，可保存半年。

6.5.3.6 溴酸钾标准使用液[$c(1/6KBrO_3)=1.41\times10^{-3}$ mol/L]

用移液管移取溴酸钾标准贮备液 10 mL，移入 1 000 mL 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 μg 氯。

6.5.4 仪器设备

6.5.4.1 分光光度计：具 1 cm 比色皿。

6.5.4.2 气体采样装置。

6.5.5 采样及样品保存

样品采集:采样系统由采样管、吸收瓶,流量测量装置和抽气泵等组成。将两个内装 10.0 mL 甲基橙吸收使用液的冲击式气体吸收瓶或大型多孔玻板吸收瓶串联连接,以 0.6 L/min 的流量采样。当甲基橙吸收使用液颜色有明显减退时,即可停止采样。如不褪色,采样时间选择 60 min。记录采样当时的温度和大气压力,换算标准状态下的采样体积。

样品的保存:采样后,将两管样品溶液全部转移到 100 mL 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 15 天。

6.5.6 分析步骤

6.5.6.1 校准曲线的绘制

取 7 只 100 mL 容量瓶,各加入 20.0 mL 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 mL、0.20 mL、0.40 mL、0.80 mL、1.20 mL、1.60 mL、2.00 mL(即相当于含氯量为 0 μg、10 μg、20 μg、40 μg、60 μg、80 μg、100 μg),用水稀释至刻度,混匀。

放置 40 min 后,用 1 cm 比色皿,在波长 507 nm 处,以水为参比,测定吸光度。由测得的吸光度,减去空白管的吸光度后得到的校正吸光度,绘制以氯含量(μg)对应校正吸光度的校准曲线。

6.5.6.2 样品测定

采样后转移到 100 mL 容量瓶中的溶液,依照标准曲线的步骤,放置 40 min 后,用 1 cm 比色皿,在波长 507 nm 处,以水为参比,测定吸光度。

6.5.6.3 说明

温度低于 20 ℃时,校准曲线绘制和样品测定都应延长反应显色时间;或将反应后的吸收液置于 20 ℃~30 ℃恒温水浴中 40 min。

6.5.7 结果计算

样品中氯气浓度按式(9)计算:

$$c(\text{Cl}_2, \text{mg}/\text{m}^3) = \frac{m}{V_{\text{nd}}} \dots\dots\dots(9)$$

式中:

m — 样品溶液中测得的含氯量,μg;

V_{nd} — 换算成标准状态下的气体体积,L。

6.5.8 精密度和准确度

经八个实验室分析浓度为 0.300 mg/L、0.700 mg/L 的标准统一样品,得到方法的精密度和准确度数据见表 9。

表 9 精密度和准确度

统一样品配制浓度/(mg/L)		0.300	0.700
测定总均值/(mg/L)		0.302	0.700
精密度	重复性标准偏差/(mg/L)	0.004 4	0.001 9
	重复性相对标准偏差/%	1.5	0.70
	重复性限(r)/(mg/L)	0.012	0.014
	再现性标准偏差/(mg/L)	0.005 1	0.005 7
	再现性相对标准偏差/%	1.7	0.81
	再现性限(R)/(mg/L)	0.014	0.016
准确度	相对误差/%	0.51±1.94	-0.03±0.96
	实际样品加标回收率/%	95.2~105	

6.5.9 干扰及消除

游离溴有和氯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。可在采集氯气的吸收瓶前串联二氧化硫吸收液的吸收瓶排除。

7 现场便携式测定方法

7.1 可燃性气体的测定 催化燃烧法

7.1.1 原理

催化燃烧式气体传感器是利用催化燃烧的热效应原理,由检测元件和补偿元件配对构成测量电桥,当遇到可燃性气体时,可燃气体在检测元件载体表面及催化剂的作用下发生燃烧,载体温度就升高,通过它内部的铂丝电阻也相应升高,从而使平衡电桥失去平衡,输出一个与可燃气体浓度成正比的电信号。

7.1.2 仪器及材料

7.1.2.1 便携式气体检测仪。

一般甲烷测定仪的主要技术指标应满足以下条件:

量程:0%LEL~100%LEL;

分辨率:1%LEL。

7.1.2.2 抽气软管。

7.1.2.3 清洁空气及甲烷标准气体。

清洁空气校准决定了传感器的零点。清洁空气一般指只含干燥的 20.9%氧气而不含其他任何有机、有毒或可燃气体或杂质的空气。无法获得时,可用任何不含可检测杂质的环境空气替代。

7.1.3 分析步骤

7.1.3.1 检查仪器是否正常。

检测电池电量、设置日期、时间、测量模式、报警限值及标准气体等。

7.1.3.2 零点校准。

开启仪器,进入标定程序,按仪器提示步骤用清洁空气进行零点校准。

7.1.3.3 标准气体校准。

通入标准气体 3 min 后,按仪器提示通过甲烷标准气体进行校准,校准后的标准曲线储存于仪器之中。

7.1.3.4 现场测定。

将仪器带到现场,连接好导管,将导管进气口置于适当高度,待仪器读数稳定后,读取可燃气体的浓度数值。

7.1.3.5 检测完毕,将仪器移至清洁空气处,连续进气 3 min,读数回零后,关闭仪器。

7.1.4 结果计算

样品中的可燃性气体浓度,可从气体分析仪直接读出。可燃性气体便携式测定仪一般直读为体积浓度%,当需要换算成标准状态下质量浓度 mg/m³ 时,可按公式(10)进行换算。

$$c_1 = \frac{c_2}{B} \times 16 \times 10^4 \quad \dots\dots\dots (10)$$

式中:

c_1 ——标准状态下质量浓度,mg/m³;

c_2 ——标准状态下体积浓度,%;

B ——标准状态下的气体摩尔体积,22.4 L/mol;

16 ——甲烷摩尔质量,g/mol。

7.1.5 精密度和准确度

经八个实验室分析浓度为 1.33%、2.65% 的标准统一样品,得到方法的精密度和准确度数据见表 10。

表 10 精密度和准确度

统一样品配制浓度/%		1.33	2.65
测定总均值/%		1.35	2.67
精密度	重复性标准偏差/%	0.053	0.076
	重复性相对标准偏差/%	3.9	2.8
	重复性限(r)/%	0.15	0.21
	再现性标准偏差/%	0.063	0.096
	再现性相对标准偏差/%	4.7	3.6
	再现性限(R)/%	0.18	0.27
准确度	相对误差/%	1.60±6.10	0.75±5.04
	实际样品加标回收率/%	90.2~104	

7.2 硫化氢的测定 电化学传感器法

7.2.1 原理

电化学传感器法利用电化学反应机理,硫化氢气体与电解液发生电化学反应,产生电势差,该电势差与硫化氢气体浓度成正比,通过测定电势差来确定硫化氢气体浓度。

7.2.2 仪器及材料

7.2.2.1 硫化氢便携式测定仪。

一般便携式气体检测仪的主要技术指标应满足:

量程:0 ppm~100 ppm;

分辨率:1 ppm。

7.2.2.2 抽气软管。

7.2.2.3 清洁空气及硫化氢标准气体。

清洁空气校准决定了传感器的零点。清洁空气一般指只含干燥的 20.9% 氧气而不含其他任何有机、有毒或可燃气体或杂质的空气。无法获得时,可用任何不含可检测杂质的环境空气替代。

7.2.3 分析步骤

7.2.3.1 检查仪器是否正常。

检测电池电量、设置日期、时间、测量模式、报警限值及标准气体等。

7.2.3.2 零点校准。

开启仪器,进入标定程序,按仪器提示步骤用清洁空气进行零点校准。

7.2.3.3 标准气体校准。

通入标准气体 3 min 后,按仪器提示通过硫化氢标准气体进行校准,校准后的标准曲线储存于仪器之中。

7.2.3.4 现场测定。

将仪器带到现场,连接好导管,将导管进气口置于适当高度,待仪器读数稳定后,读取硫化氢的浓度数值。

7.2.3.5 检测完毕,将仪器移至清洁空气处,连续进气 3 min,读数回零后,关闭仪器。

7.2.4 结果计算

7.2.4.1 直接读出硫化氢浓度。

7.2.4.2 硫化氢便携式测定仪一般直读为体积浓度 ppm,当需要换算成标准状态下质量浓度 mg/m³ 时,可按公式(11)进行换算。

$$c_1 = \frac{c_2}{B} \times 34 \dots\dots\dots(11)$$

式中：

- c_1 标准状态下质量浓度,mg/m³;
- c_2 标准状态下体积浓度,ppm;
- B 一标准状态下的气体摩尔体积,22.4 L/mol;
- 34 硫化氢摩尔质量,g/mol。

7.2.5 精密度和准确度

经八个实验室分析浓度为 30 ppm、80 ppm 的标准统一样品,得到方法的精密度和准确度数据见表 11。

表 11 精密度和准确度

统一样品配制浓度/ppm		30	80
测定总值/ppm		30	80
精密度	重复性标准偏差/ppm	0.87	0.81
	重复性相对标准偏差/%	2.9	1.0
	重复性限/ppm	2.4	2.3
	再现性标准偏差/ppm	0.87	0.97
	再现性相对标准偏差/%	2.9	1.2
	再现性限/ppm	2.4	2.7
准确度	相对误差/%	-0.67±2.36	-0.34±1.58
	实际样品加标回收率/%	83.5~103	

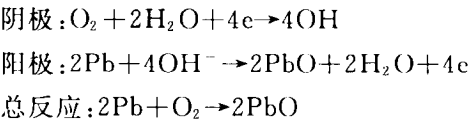
7.2.6 干扰及消除

电化学反应受温度变化影响较大,检测仪需内附感温元件来补偿温度变化造成的影响。

7.3 氧气的测定 电化学传感器法

7.3.1 原理

被测气体中的氧气,通过传感器半透膜充分扩散进入铅镍合金-空气电池内。经电化学反应产生电能,其电流大小遵循法拉第定律与参加反应的氧原子摩尔数成正比,放电形成的电流经过负载形成电压,测量负载上的电压大小得到氧含量数值。传感器工作时的化学反应如下:



7.3.2 仪器及材料

7.3.2.1 氧气便携式测定仪。一般测定仪的主要技术指标应满足:

- 测定范围:0.0%~30.0%(体积分数)。
- 分辨率:0.1%(体积分数)。

- 7.3.2.2 抽气软管。
- 7.3.2.3 高纯氮气。
- 7.3.2.4 清洁空气。

清洁空气一般指只含干燥的 20.9%氧气而不含其他任何有机、有毒或可燃气体或杂质的空气。无法获得时,可用任何不含可检测杂质的环境空气替代。

7.3.3 分析步骤

7.3.3.1 检查仪器是否正常。

检测电池电量、设置日期、时间、测量模式、报警限值及标准气体等。

7.3.3.2 零点校准。

开启仪器,进入标定程序,按仪器提示步骤用高纯氮气进行零点校准。

7.3.3.3 标准气体校准。

通入标准气体 3 min 后,按仪器提示通过清洁空气标准气体进行校准,校准后的标准曲线储存于仪器之中。

7.3.3.4 现场测定。

将仪器带到现场,连接好导管,将导管进气口置于适当高度,待仪器读数稳定后,读取氧气的浓度数值。

7.3.3.5 检测完毕,将仪器移至清洁空气处,连续进气 3 min,读数稳定至 20.9%,关闭仪器。

7.3.4 结果计算

样品中的氧气浓度,可从气体分析仪直接读出。氧气便携式测定仪一般直读为体积浓度%,当需要换算成标准状态下质量浓度 mg/m^3 时,可按公式(12)进行换算。

$$c_1 = \frac{c_2}{B} \times 32 \times 10^4 \dots\dots\dots(12)$$

式中:

- c_1 —— 标准状态下质量浓度, mg/m^3 ;
- c_2 —— 标准状态下体积浓度, %;
- B —— 标准状态下的气体摩尔体积, $22.4 \text{ L}/\text{mol}$;
- 32 —— 氧气摩尔质量, g/mol 。

7.3.5 准确度和精密度

经八个实验室分析浓度为 10.0%、21.1% 的标准统一样品,得到方法的精密度和准确度数据见表 12。

表 12 精密度和准确度

统一样品配制浓度/%		10.0	21.1
测定总均值/%		10.0	21.1
精密度	重复性标准偏差/%	0.069	0.082
	重复性相对标准偏差/%	0.69	0.39
	重复性限/%	0.19	0.23
	再现性标准偏差/%	0.30	0.30
	再现性相对标准偏差/%	3.0	1.4
	再现性限/%	0.83	0.84
准确度	相对误差/%	0.13 ± 5.80	0.16 ± 2.74
	实际样品加标回收率/%	$95.2 \sim 105$	

7.3.6 说明

7.3.6.1 一般传感器使用寿命为 1 至 2 年,当在清洁空气中测定含氧量小于 20.9% 时,传感器可能失效,应及时更换。

7.3.6.2 仪器使用中应防止排气口堵塞,造成传感器损坏。

7.3.6.3 仪器的校准及技术指标的计算方法:

- a) 检查并清洁采样预处理器的烟尘过滤器、气水分离器及输气管路。
- b) 连接采样预处理器与氧测试仪的气路和电路,确认无误后,按规定顺序接通电源。
- c) 用氧气标准气将气袋清洗三次,然后将标准气注入气袋备用。
- d) 将流量计与氧测试仪连接(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,当仪器完成倒计时自检校准零点后,操作仪器进入检测状态。

- e) 将装有标准气的气袋与流量计进气口连接,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,使仪器抽入空气,清洗传感器。计算示值误差和重复性误差。
- f) 将阻力调节阀、U 型压力计与氧测试仪连接,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 kPa 条件下,通入上述标准气,待仪器示值温度后,读取并记录测试值,计算负载误差。当仪器显示值达到 20 g/m³ 以下时,关闭仪器。

7.4 氨气的测定 电化学传感器法

7.4.1 原理

电化学传感器法利用电化学反应机理,氨气与电解液发生电化学反应,产生电势差,该电势差与氨气浓度成正比,通过测定电势差来确定氨气浓度。

7.4.2 仪器及材料

7.4.2.1 便携式气体检测仪。

一般氨气测定仪的主要技术指标应满足以下条件:

量程:0 ppm~50 ppm;

分辨率:1 ppm。

7.4.2.2 抽气软管。

7.4.2.3 清洁空气和氨气标准气体。

清洁空气校准决定传感器的零点。清洁空气一般指只含干燥的 20.9% 氧气而不含其他任何有机、有毒或可燃气体或杂质的空气。无法获得时,可用任何不含可检测杂质的环境空气替代。

7.4.3 分析步骤

7.4.3.1 检查仪器是否正常。

检测电池电量、设置日期、时间、测量模式、报警限值及标准气体等。

7.4.3.2 零点校准。

开启仪器,进入标定程序,按仪器提示步骤用清洁空气进行零点校准。

7.4.3.3 标准气体校准。

通入标准气体 3 min 后,按仪器提示通过氨气标准气体进行校准,校准后的标准曲线储存于仪器之中。

7.4.3.4 现场测定。

将仪器带到现场,连接好导管,将导管进气口置于适当高度,待仪器读数稳定后,读取氨气的浓度数值。

7.4.3.5 检测完毕,将仪器移至清洁空气处,连续进气 3 min,读数回零后,关闭仪器。

7.4.4 结果计算

7.4.4.1 直接读出氨气浓度。

7.4.4.2 氨气便携式测定仪一般直读为体积浓度 ppm,当需要换算成标准状态下质量浓度 mg/m³ 时,可按公式(13)进行换算。

$$c_1 = \frac{c_2}{B} \times 17 \dots\dots\dots (13)$$

式中:

- c_1 ——标准状态下质量浓度,mg/m³;
- c_2 ——标准状态下体积浓度,ppm;
- B ——标准状态下的气体摩尔体积,22.4 L/mol;
- 17——氨气摩尔质量,g/mol。

7.4.5 精密度和准确度

经八个实验室分析浓度为 10 ppm、30 ppm 的标准统一样品,得到方法的精密度和准确度数据见表 13。

表 13 精密度和准确度

统一样品配制浓度/ppm		10	30
测定总均值/ppm		9	30
精密度	重复性标准偏差/ppm	0.55	1.5
	重复性相对标准偏差/%	5.8	5.1
	重复性限/ppm	1.5	4.2
	再现性标准偏差/ppm	0.57	1.5
	再现性相对标准偏差/%	6.1	5.1
	再现性限/ppm	1.6	4.2
准确度	相对误差/%	-6.38±5.66	-1.21±1.06
	实际样品加标回收率/%	81.9~103	

7.4.6 干扰及消除

电化学反应受温度变化影响较大,检测仪需内附感温元件来补偿温度变化造成的影响。

7.5 一氧化碳的测定 电化学传感器法

7.5.1 原理

电化学传感器法利用电化学反应机理,一氧化碳气体与电解液发生电化学反应,产生电势差,该电势差与一氧化碳气体浓度成正比,通过测定电势差来确定一氧化碳气体浓度。

7.5.2 仪器及材料

7.5.2.1 便携式气体检测仪。

一般一氧化碳测定仪的主要技术指标应满足:

量程:0 ppm~300 ppm;

分辨率:1 ppm。

7.5.2.2 抽气软管。

7.5.2.3 清洁空气及一氧化碳标准气体。

清洁空气校准决定传感器的零点。清洁空气一般指只含干燥的 20.9%氧气而不含其他任何有机、有毒或可燃气体或杂质的空气。无法获得时,可用任何不含可检测杂质的环境空气替代。

7.5.3 分析步骤

7.5.3.1 检查仪器是否正常。

检测电池电量、设置日期、时间、测量模式、报警限值及标准气体等。

7.5.3.2 零点校准。

开启仪器,进入标定程序,按仪器提示步骤用清洁空气进行零点校准。

7.5.3.3 标准气体校准。

通入标准气体 3 min 后,按仪器提示通过一氧化碳标准气体进行校准,校准后的标准曲线储存于仪器之中。

7.5.3.4 现场测定。

将仪器带到现场,连接好导管,将导管进气口置于适当高度,待仪器读数稳定后,读取一氧化碳的浓度数值。

7.5.3.5 检测完毕,将仪器移至清洁空气处,连续进气 3 min,读数回零后,关闭仪器。

7.5.4 结果计算

7.5.4.1 直接读出一氧化碳浓度。

7.5.4.2 一氧化碳便携式测定仪一般直读为体积浓度 ppm,当需要换算成标准状态下质量浓度 mg/m³ 时,可按公式(14)进行换算。

$$c_1 = \frac{c_2}{B} \times 28 \dots\dots\dots (14)$$

- 式中:
- c₁ 标准状态下质量浓度,mg/m³;
 - c₂ 标准状态下体积浓度,ppm;
 - B 标准状态下的气体摩尔体积,22.4 L/mol;
 - 28 一氧化碳摩尔质量,g/mol。

7.5.5 精密度和准确度

经八个实验室分析浓度为 16.3 ppm、32.7 ppm 的标准统一样品,得到方法的精密度和准确度数据见表 14。

表 14 精密度和准确度

统一样品配制浓度/ppm		16.3	32.7
测定总均值/ppm		16.2	32.6
精密度	重复性标准偏差/ppm	1.0	1.1
	重复性相对标准偏差/%	6.1.4	3.4
	重复性限/ppm	2.9	3.1
	再现性标准偏差/ppm	1.0	1.1
	再现性相对标准偏差/%	6.1.4	3.4
	再现性限/ppm	2.9	3.1
准确度	相对误差/%	-0.54±2.90	-0.27±1.54
	实际样品加标回收率/%	90.2~105	

7.5.6 干扰及消除

H₂S 和 CO 会在电极上氧化,因此,CO 气体测定易受 H₂S 干扰,应尽量避免使用同一个传感器测定,减少相互间的干扰。

此外,电化学反应受温度变化影响较大,检测仪需内附感温元件来补偿温度变化造成的影响。

7.6 二氧化硫的测定 电化学传感器法

7.6.1 原理

电化学传感器法利用电化学反应机理,二氧化硫气体与电解液发生电化学反应,产生电势差,该电势差与硫化氢气体浓度成正比,通过测定电势差来确定二氧化硫气体浓度。

7.6.2 仪器及材料

7.6.2.1 二氧化硫便携式测定仪。

- 一般便携式气体检测仪的主要技术指标应满足:
- 量程:0.0 ppm~20.0 ppm;
 - 分辨率:0.1 ppm。

7.6.2.2 抽气软管。

7.6.2.3 清洁空气及二氧化硫标准气体。

清洁空气校准决定了传感器的零点。清洁空气一般指只含干燥的 20.9% 氧气而不含其他任何有机、有毒或可燃气体或杂质的空气。无法获得时,可用任何不含可检测杂质的环境空气替代。

7.6.3 分析步骤

7.6.3.1 检查仪器是否正常。

检测电池电量、设置日期、时间、测量模式、报警限值及标准气体等。

7.6.3.2 零点校准。

开启仪器,进入标定程序,按仪器提示步骤用清洁空气进行零点校准。

7.6.3.3 标准气体校准。

通入标准气体 3 min 后,按仪器提示通过二氧化硫标准气体进行校准,校准后的标准曲线储存于仪器之中。

7.6.3.4 现场测定。

将仪器带到现场,连接好导管,将导管进气口置于适当高度,待仪器读数稳定后,读取二氧化硫的浓度数值。

7.6.3.5 检测完毕,将仪器移至清洁空气处,连续进气 3 min,读数回零后,关闭仪器。

7.6.4 结果计算

7.6.4.1 直接读出二氧化硫气体浓度。

7.6.4.2 二氧化硫便携式测定仪一般直读为体积浓度 ppm,当需要换算成标准状态下质量浓度 mg/m³ 时,可按公式(15)进行换算。

$$c_1 = \frac{c_2}{B} \times 64 \dots\dots\dots (15)$$

式中:

- c₁ 标准状态下质量浓度,mg/m³;
- c₂ 标准状态下体积浓度,ppm;
- B 标准状态下的气体摩尔体积,22.4 L/mol;
- 64 二氧化硫摩尔质量,g/mol。

7.6.5 精密度和准确度

经八个实验室分析浓度为 10.0 ppm、18.0 ppm 的标准统一样品,得到方法的精密度和准确度数据见表 15。

表 15 精密度和准确度

统一样品配制浓度/ppm		10.0	18.0
测定总均值/ppm		9.9	17.9
精密度	重复性标准偏差/ppm	0.17	0.16
	重复性相对标准偏差/%	1.7	0.90
	重复性限/ppm	0.47	0.45
	再现性标准偏差/ppm	0.17	0.16
	再现性相对标准偏差/%	1.7	0.90
	再现性限/ppm	0.47	0.45
准确度	相对误差/%	-1.09±0.72	-0.60±0.46
	实际样品加标回收率/%	85.0~103	

7.7 氯气的测定 电化学传感器法

7.7.1 原理

电化学传感器法利用电化学反应机理,氯气与电解液发生电化学反应,产生电势差,该电势差与氯气浓度成正比,通过测定电势差来确定氯气浓度。

7.7.2 仪器及材料

7.7.2.1 氯气便携式测定仪。

一般便携式气体检测仪的主要技术指标应满足:

量程:0.0 ppm~10.0 ppm;

分辨率:0.1 ppm。

7.7.2.2 抽气软管。

7.7.2.3 清洁空气及氯气标准气体。

清洁空气校准决定了传感器的零点。清洁空气一般指只含干燥的 20.9% 氧气而不含其他任何有机、有毒或可燃气体或杂质的空气。无法获得时,可用任何不含可检测杂质的环境空气替代。

7.7.3 分析步骤

7.7.3.1 检查仪器是否正常。

检测电池电量、设置日期、时间、测量模式、报警限值及标准气体等。

7.7.3.2 零点校准。

开启仪器,进入标定程序,按仪器提示步骤用清洁空气进行零点校准。

7.7.3.3 标准气体校准。

通入标准气体 3 min 后,按仪器提示通过氯气标准气体进行校准,校准后的标准曲线储存于仪器之中。

7.7.3.4 现场测定。

将仪器带到现场,连接好导管,将导管进气口置于适当高度,待仪器读数稳定后,读取氯气的浓度数值。

7.7.3.5 检测完毕,将仪器移至清洁空气处,连续进气 3 min,读数回零后,关闭仪器。

7.7.4 结果计算

7.7.4.1 直接读出氯气浓度。

7.7.4.2 氯气便携式测定仪一般直读为体积浓度 ppm,当需要换算成标准状态下质量浓度 mg/m³ 时,可按公式(16)进行换算。

$$c_1 = \frac{c_2}{B} \times 71 \dots\dots\dots (16)$$

式中:

- c₁——标准状态下质量浓度,mg/m³;
- c₂——标准状态下体积浓度,ppm;
- B——标准状态下的气体摩尔体积,22.4 L/mol;
- 71——氯气摩尔质量,g/mol。

7.7.5 精密度和准确度

经八个实验室分析浓度为 5.0 ppm、10.0 ppm 的标准统一样品,得到方法的精密度和准确度数据见表 16。

表 16 精密度和准确度

统一样品配制浓度/ppm		5.0	10.0
测定总均值/ppm		5.0	10.0
精密度	重复性标准偏差/ppm	0.13	0.13
	重复性相对标准偏差/%	2.7	1.3
	重复性限/ppm	0.38	0.36
	再现性标准偏差/ppm	0.13	0.14
	再现性相对标准偏差/%	2.7	1.4
	再现性限/ppm	0.38	0.40
准确度	相对误差/%	0.25±1.44	-0.06±1.62
	实际样品加标回收率/%	83.7~102	

7.7.6 干扰及消除

电化学反应受温度变化影响较大,检测仪需内附感温元件来补偿温度变化造成的影响。

氯气在有氧气存在下保存寿命很短,其标准气体瓶中需用氮气平衡确保无氧。

7.8 二氧化碳的测定 不分光红外线气体分析法

7.8.1 原理

二氧化碳对红外线具有选择性的吸收,在一定范围内,吸收值与二氧化碳浓度呈线性关系。根据吸收值确定样品二氧化碳的浓度。

7.8.2 仪器及材料

7.8.2.1 二氧化碳便携式测定仪。

一般便携式气体检测仪的主要技术指标应满足:

量程:0~20 000 ppm;

分辨率:10 ppm。

7.8.2.2 抽气软管。

7.8.2.3 高纯氮气。

7.8.2.4 二氧化碳标准气体。

7.8.3 分析步骤

7.8.3.1 检查仪器是否正常。

检测电池电量、设置日期、时间、测量模式、报警限值及标准气体等。

7.8.3.2 零点校准。

开启仪器,进入标定程序,按仪器提示步骤用高纯氮气进行零点校准。

7.8.3.3 标准气体校准。

通入标准气体 3 min 后,按仪器提示通过二氧化碳标准气体进行校准,校准后的标准曲线储存于仪器之中。

7.8.3.4 现场测定。

将仪器带到现场,连接好导管,将导管进气口置于适当高度,待仪器读数稳定后,读取二氧化碳的浓度数值。

7.8.3.5 检测完毕,将仪器移至清洁空气处,连续进气 3 min,关闭仪器。

7.8.4 结果计算

样品中二氧化碳的浓度,可从气体分析仪直接读出。二氧化碳便携式测定仪一般直读为体积浓度 ppm,当需要换算成标准状态下质量浓度 mg/m³ 时,可按公式(17)进行换算。

$$c_1 = \frac{c_2}{B} \times 44 \dots\dots\dots (17)$$

式中:

- c₁——标准状态下质量浓度,mg/m³;
- c₂——标准状态下体积浓度,ppm;
- B——标准状态下的气体摩尔体积,22.4 L/mol;
- 44——二氧化碳摩尔质量,g/mol。

7.8.5 精密度和准确度

经八个实验室分析浓度为 5 050 ppm、10 100 ppm 的标准统一样品,得到方法的精密度和准确度数据见表 17。

表 17 精密度和准确度

统一样品配制浓度/ppm		5 050	10 100
测定总均值/ppm		5 072	9 783
精密度	重复性标准偏差/ppm	44	84
	重复性相对标准偏差/%	0.88	0.86
	重复性限/ppm	125	235
	再现性标准偏差/ppm	93	224
	再现性相对标准偏差/%	1.8	2.3
	再现性限/ppm	261	626
准确度	相对误差/%	0.43±3.32	-3.14±4.16
	实际样品加标回收率/%	91.9~104	

7.8.6 干扰及消除

室内空气中非待测组分,如甲烷、一氧化碳、水蒸气等影响测定结果。红外线滤光片的波长为4.26 μm,二氧化碳对该波长有强烈的吸收;而一氧化碳和甲烷等气体不吸收。因此,一氧化碳和甲烷的干扰可以忽略不计;但水蒸气对测定二氧化碳有干扰,它可以使气室反射率下降,从而使仪器灵敏度降低,影响测定结果的准确性,因此,应使空气样品经干燥后,再进入仪器。

7.9 总挥发性有机物的测定 光离子化总量直接检测法

7.9.1 原理

本法选择合适的吸附剂(TenaxGC 或 TenaxTA),用吸附管采集一定体积的下水道气体样品,将气体样品直接注入光离子化气体分析仪,样品采样泵直接吸入后进入离子化室,在真空紫外光子(VUV)的轰击下,将 TVOC 电离成正负离子。测量离子电流的大小,就可确定 TVOC 的含量。

7.9.2 仪器及材料

7.9.2.1 光离子化气体分析仪。

一般便携式气体检测仪的主要技术指标应满足:

量程:0.0 ppm~200.0 ppm;

分辨率:0.1 ppm。

7.9.2.2 抽气软管。

7.9.2.3 清洁空气及异丁烯标准气体。

清洁空气校准决定了传感器的零点。清洁空气一般指只含干燥的 20.9%氧气而不含其他任何有机、有毒或可燃气体或杂质的空气。无法获得时,可用任何不含可检测杂质的环境空气替代。

7.9.2.4 活性炭:20 目~40 目,用于净化零空气;

7.9.2.5 高纯氮气:99.99%。

7.9.3 分析步骤

7.9.3.1 检查仪器是否正常。

检测电池电量、设置日期、时间、测量模式、报警限值及标准气体等。

7.9.3.2 零点校准。

开启仪器,进入标定程序,按仪器提示步骤用清洁空气进行零点校准。

7.9.3.3 标准气体校准。

通入标准气体 3 min 后,按仪器提示通过异丁烯标准气体进行校准,校准后的标准曲线储存于仪器之中。

7.9.3.4 现场测定。

将仪器带到现场,连接好导管,将导管进气口置于适当高度,待仪器读数稳定后,读取异丁烯的浓度数值。

7.9.3.5 检测完毕,将仪器移至清洁空气处,连续进气 3 min,读数回零后,关闭仪器。

7.9.4 结果计算

样品中总挥发性有机物的浓度,可从气体分析仪直接读出。总挥发性有机物便携式测定仪一般直读为体积浓度 ppm,当需要换算成标准状态下质量浓度 mg/m^3 时,可按公式(18)进行换算。

$$c_1 = \frac{c_2}{B} \times 56 \quad \dots\dots\dots(18)$$

式中:

- c_1 ——标准状态下质量浓度, mg/m^3 ;
- c_2 ——标准状态下体积浓度, ppm;
- B ——标准状态下的气体摩尔体积, 22.4 L/mol;
- 56——异丁烯摩尔质量, g/mol。

7.9.5 精密度和准确度

经八个实验室分析浓度为 51.5 ppm、98.6 ppm 的标准统一样品,得到方法的精密度和准确度数据见表 18。

表 18 精密度和准确度

统一样品配制浓度/ppm		51.5	98.6
测定总均值/ppm		51.4	99.0
精密度	重复性标准偏差/ppm	0.33	0.69
	重复性相对标准偏差/%	0.65	0.70
	重复性限/ppm	0.94	1.9
	再现性标准偏差/ppm	0.67	1.3
	再现性相对标准偏差/%	1.3	1.3
	再现性限/ppm	1.9	3.5
准确度	相对误差/%	-0.15±2.30	0.37±2.20
	实际样品加标回收率/%	84.3~105	

中华人民共和国城镇建设
行 业 标 准
城镇排水设施气体的检测方法
CJ/T 307—2009

*

中国标准出版社出版发行
北京复兴门外三里河北街16号
邮政编码:100045

网址 www.spc.net.cn

电话:68523946 68517548

中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷
各地新华书店经销

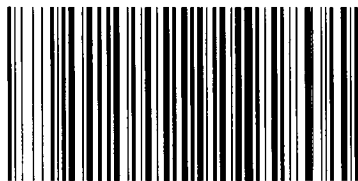
*

开本 880×1230 1/16 印张 2 字数 53 千字
2009年6月第一版 2009年6月第一次印刷

*

书号: 155066·2-19758 定价 30.00 元

如有印装差错 由本社发行中心调换
版权专有 侵权必究
举报电话:(010)68533533



CJ/T 307-2009

打印日期: 2010年3月10日