

# 工业废气 耗氧值和氧化氮的测定

## 重铬酸钾氧化、萘乙二胺比色法

UDC 628.54.628  
.31:543.432

GB 4921-85

### Waste gas from manufacturing process—Determination of chemical oxygendemand and nitrogen oxide— Potassium dichromate oxidation and naphthylethylene diamine colorimetric method

本标准适用于经过处理或初步处理后的雷汞废气中的耗氧值和氧化氮的测定。适用范围耗氧值 2~200 mg/L, 氧化氮 1~100 mg/m<sup>3</sup>。

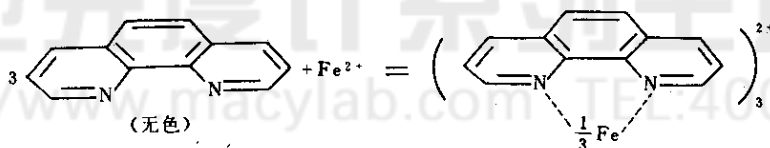
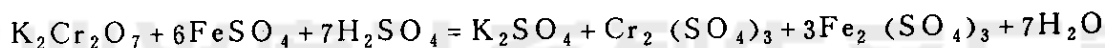
本标准中耗氧值系指在特定条件下, 废气中能使重铬酸钾还原的某些有机气体和还原性气体的含量, 以氧的消耗值计。

本标准中氧化氮系指一氧化氮、二氧化氮等氮氧化物的总和, 以二氧化氮计。

#### 1 原理

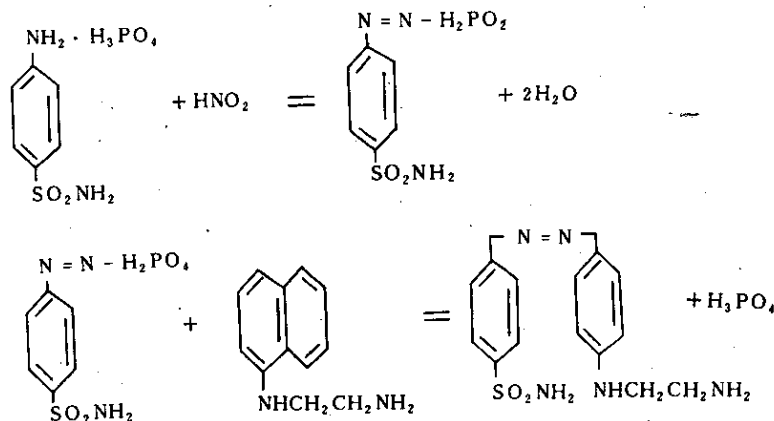
1.1 雷汞废气中含有醇、酯、醛等多种有机物质和一氧化氮等还原性物质。为评价废气治理效果, 将废气通入重铬酸钾-硫酸溶液, 并加热回流, 由消耗的重铬酸钾来衡量这些物质的治理效果。

1.2 重铬酸钾用硫酸亚铁铵进行滴定, 以邻菲罗啉为指示剂。



1.3 废气中的一氧化氮经过重铬酸钾氧化, 成为二氧化氮, 可被含有少量亚磷酸钠的氢氧化钠吸收, 然后和氨基苯磺酰胺及萘乙二胺显色, 进行比色分析。

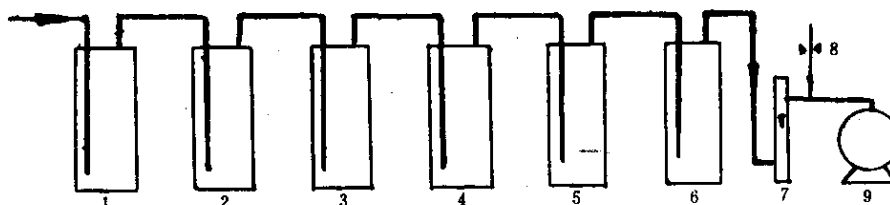
亚硝酸使对氨基苯磺酰胺重氮化, 然后和萘乙二胺连接成红色偶氮染料。



## 2 仪器

除一般通用化学分析仪器外，应具备：

### 2.1 具有五个吸收管的采样装置：见下图。



耗氧值二氧化氮采样装置示意图

1, 2, 3—大型吸收管，盛氧化液用；4, 5—大型吸收管，盛吸收液用；  
6—缓冲瓶；7—流量计；8—调节气流的弹簧夹；9—真空泵

### 2.2 具有回流冷凝管的锥形瓶（500ml）。

### 2.3 分光光度计。

## 3 试剂

本标准所使用的试剂，除指明外，均为分析纯；所有百分比浓度除指明外，均为重量体积百分比（W/V）。

3.1 氧化液：称49g重铬酸钾，加水600ml溶解，边搅拌边加硫酸300ml，冷却后用水稀释至1000ml。

3.2 吸收液：称4g氢氧化钠和1g亚砷酸钠溶于水，稀释至1000ml。

3.3 重铬酸钾标准溶液（0.25N）：精确称取重铬酸钾（基准试剂，在105℃烘干2h）12.2579g溶于水。在20℃下；在容量瓶中稀释至1000ml。

3.4 硫酸亚铁铵标准溶液（0.25N）：称取硫酸亚铁铵98.0g，加入1:1硫酸40ml，加水溶解，冷却后用水稀释至1000ml，如有混浊可澄清过滤。同时用0.25N重铬酸钾标准溶液标定（标定结果当天有效）。

3.5 试亚铁灵指示剂：称取邻菲罗啉（ $C_{12}H_8N_2 \cdot H_2O$ ）1.485g与硫酸亚铁0.695g溶于水，稀释至100ml，贮于棕色瓶中。

3.6 硫酸银。

3.7 浓硫酸：1:1。

3.8 对氨基苯磺酰胺溶液（2%）：称2g对氨基苯磺酰胺（又名磺胺， $H_2NC_6H_4SO_2NH_2$ ）溶于95ml水中，加85%磷酸5ml，混匀，贮于棕色瓶中，在冰箱内保存。

3.9 亚硝酸钠标准贮备液（ $NO_2^-$  0.1mg/ml）：准确称取预先在105℃烘干2h的亚硝酸钠0.1500g，溶于水，以容量瓶稀释至1000ml。贮存于棕色瓶中，此溶液每毫升含亚硝酸根离子0.1mg。

3.10 亚硝酸钠标准溶液（亚硝酸根含量1μg/ml）：使用时以吸收液将上述（3.9）亚硝酸钠标准贮备液稀释100倍，使每毫升含亚硝酸根离子1μg。

## 4 操作步骤

### 4.1 标准工作曲线的绘制

测定二氧化氮需事先绘制标准工作曲线，方法如下。

4.1.1 于六只具塞的25ml比色管中，分别准确加入亚硝酸钠标准溶液0、2、4、6、8、10ml，再各加10、8、6、4、2、0ml吸收液混合，加2%对氨基苯磺酰胺10ml、0.1%萘乙二胺溶液1.4ml，混匀，加塞，在暗处放置15min。

4.1.2 用2 cm比色皿,于波长540nm处,以空白溶液调零,测定吸光度。

4.1.3 以亚硝酸根含量微克数为横坐标,以测得吸光度为纵坐标绘制标准工作曲线。

#### 4.2 样品采集和保存

4.2.1 雷汞废气应在处理装置出口、进入排烟筒或排烟道之前进行采样。由于在操作周期中所生成的有害物质浓度不均匀,因此规定应采集一个操作周期中的平均试样进行分析。在正常生产情况下,可采集雷汞化合物投料开始至雷汞化合终止出料完毕的平均试样作为分析的样品。

4.2.2 采样时应记录采样点的温度、气压,以便将采样体积换算成标准状态下的采样体积。

4.2.3 在三个(见2.1图中1, 2, 3)大型吸收管内各装氧化液20ml,二个(见2.1图中4, 5)大型吸收管内各装吸收液20ml,然后按图串联接好,可以用真空泵或排气法采集样品。对只经过初步处理的雷汞废气,以排水法抽样为好。

4.2.4 对深度处理的雷汞废气,以每分钟1000ml的速度抽取一个操作周期的样品(约50~60L),然后以同样速度抽入空气3 min(抽入空气不计入样品体积)。

4.2.4.1 对只经过初步处理的雷汞废气,以每分钟100毫升的速度抽取一个操作周期的样品(约5~6L),然后以同样速度抽入空气10min(抽入空气不计入样品体积)。

4.2.5 抽样完毕,将吸收管内氧化液移入100ml量瓶中,用水稀释至刻度,混匀,备测耗氧值之用。将吸收管内吸收液移入另一个100ml量瓶中,用水稀释至刻度,混匀,备测氧化氮之用。

4.2.6 在密闭避光的条件下,样品允许保存二周。

#### 4.3 耗氧值的测定

4.3.1 于100ml盛样品的容量瓶中,吸取10ml于具有回流冷凝管的500ml锥形瓶中,加水23ml,缓缓加入浓硫酸27ml,加硫酸银0.5g,摇动溶解,加入数粒玻璃珠或数根直径约1mm的玻璃管,并使其上端露出液面,交叉放置,加热回流。在回流过程中,每隔20min用少量水将冷凝管内壁水珠冲下,回流2h后,再用少量水冲洗冷凝管内壁,冷却,取下回流冷凝管。

4.3.2 于锥形瓶中,加水至140毫升,加邻菲罗啉指示剂2滴,用0.25N硫酸亚铁铵标准溶液滴定至溶液经蓝绿色变为红褐色为终点。

4.3.3 于分析样品的同时,另取3×20ml氧化液于另一个100ml容量瓶中,以水稀释至刻度,混匀,按样品同样操作(4.3.1~4.3.2)作为空白。

#### 4.4 氧化氮的测定

4.4.1 吸取1ml样品于25ml比色管中,加入吸收液至10ml,混匀。

4.4.2 加2%对氨基苯磺酰胺10ml,加萘乙二胺溶液1.4ml,混匀,加塞,在暗处放置15min。

4.4.3 另取10ml吸收液按上述(4.4.2)同样操作,作为试剂空白,供比色调零之用。

4.4.4 用2 cm比色皿,于波长540nm处,以试剂空白调零,测定样品溶液(4.4.2)的吸光度。

4.4.5 由吸光度从标准工作曲线上查出相应的亚硝酸根含量。

### 5 计算

5.1 按式(1)将采样体积换算成标准状态下的气体体积。

$$V_0 = V \times \frac{273}{273 + t} \times \frac{P}{760} \dots\dots\dots (1)$$

式中:  $V_0$ ——标准状态下的采样体积, L;

$V$ ——现场记录采样体积, L;

$t$ ——采样点的温度, °C;

$P$ ——采样点的大气压力, mmHg。

## 5.2 按式(2)计算耗氧值。

$$\text{耗氧值} = \frac{(V_1 - V_2) \times N \times 8}{V_0 \times \frac{V}{100}} \quad (2)$$

式中:  $V_0$ ——标准状态下的采样体积, L;  
 $V_1$ ——滴定空白氧化液时消耗的硫酸亚铁铵标准溶液的体积, ml;  
 $V_2$ ——滴定样品时消耗的硫酸亚铁铵标准溶液的体积, ml;  
 $V$ ——由100 ml容量瓶中分取溶液的体积, ml;  
 $N$ ——硫酸亚铁铵的当量浓度(以重铬酸钾基准溶液当日标定)。

## 5.3 按式(3)计算氧化氮含量。

$$\text{氧化氮}(\text{NO}_x, \text{mg/m}^3) = \frac{W}{0.85 \times V_0 \times \frac{V}{100}} \quad (3)$$

式中:  $W$ ——由标准工作曲线上查出的亚硝酸根含量,  $\mu\text{g}$ ;  
 $V_0$ ——换算成标准状态下的采样体积, L;  
 $V$ ——由100 ml容量瓶中分取测定的溶液体积, ml;  
0.85——氧化氮(气)转换成亚硝酸根的系数。

## 6 注意事项

- 6.1 允许用一台真空泵抽多个样品,但每个样品要保持应有的流速。
- 6.2 测定氧化氮时,如果出现褐色沉淀,颜色不正常,则可能是样品中氧化氮浓度过高所致,应少分取样品重做。当氧化氮浓度低时,可以多取样品。
- 6.3 采样完毕立即记下采样体积升数,将取样头由污染源检测点取出。将进样管置于清洁空气中,使清洁空气不断进入,将氧化液上层空间的氧化氮驱入吸收管中。
- 6.4 如空气不清洁,则使空气先通过二个串联的250 ml孟氏洗瓶(其中第一个装氧化液100 ml,第二个装吸收液100 ml),使空气净化。如果空气特别污浊,则应根据情况按2.1图中串连3,4号至5,6号孟氏洗瓶洗涤空气。

## 7 允许误差

7.1 当废气中耗氧值在2 mg/L以下时,允许误差为0.3;当废气中耗氧值在2 mg/L以上时,允许相对误差为15%。

7.2 当废气中氧化氮浓度低于5 mg/m<sup>3</sup>时,允许误差为0.5 mg/m<sup>3</sup>;当废气中氧化氮浓度高于5 mg/m<sup>3</sup>时,允许相对误差为15%。

## 附加说明:

本标准由原国务院环境保护领导小组提出。

本标准由国营长江电工厂、国营龙江电工厂负责起草。

本标准主要起草人杨德俊、关恩保。

本标准委托兵器工业部环保部门负责解释。