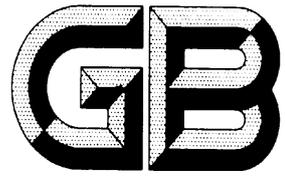


ICS
Z



中华人民共和国国家标准

GB 21900—2008

电镀污染物排放标准

Emission standard of pollutants for electroplating

(发布稿)

本电子版为发布稿。请以中国环境科学出版社出版的正式标准文本为准。

2008—06—25 发布

2008—08—01 实施

环 境 保 护 部
国家质量监督检验检疫总局

发布

目 次

前 言	II
1 适用范围	1
2 规范性引用文件	1
3 术语和定义	3
4 污染物排放控制要求	4
4.1 水污染物排放控制要求	4
4.2 大气污染物排放控制要求	8
5 污染物监测要求	9
6 实施与监督	11
附录 A	13
附录 B	16
附录 C	21
附录 D	25

前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》、《中华人民共和国水污染防治法》、《中华人民共和国大气污染防治法》、《中华人民共和国海洋环境保护法》，《国务院关于落实科学发展观 加强环境保护的决定》等法律、法规和《国务院关于编制全国主体功能区规划的意见》，保护环境，防治污染，促进电镀生产工艺和污染治理技术的进步，制定本标准。

本标准规定了电镀企业水和大气污染物排放限值、监测和监控要求。为促进区域经济与环境协调发展，推动经济结构的调整和经济增长方式的转变，引导电镀生产工艺和污染治理技术的发展方向，本标准规定了水污染物特别排放限值。

电镀企业排放恶臭污染物、环境噪声适用相应的国家污染物排放标准，产生固体废物的鉴别、处理和处置适用国家固体废物污染控制标准。

本标准首次发布。

自本标准实施之日起，电镀企业水和大气污染物排放控制按本标准的规定执行，不再执行《污水综合排放标准》（GB 8978-1996）和《大气污染物综合排放标准》（GB 16297-1996）中的相关规定。

本标准由环境保护部科技标准司组织制订。

本标准主要起草单位：北京中兵北方环境科技发展有限责任公司、环境保护部环境标准研究所、中国兵器工业集团公司、石家庄市环境监测中心站、北京电镀协会、内蒙古北方重工业集团有限公司。

本标准环境保护部 2008 年 4 月 29 日批准。

本标准自 2008 年 8 月 1 日起实施。

本标准由环境保护部解释。

电镀污染物排放标准

1 适用范围

本标准规定了电镀企业和拥有电镀设施的企业的电镀水污染物和大气污染物的排放限值等内容。

本标准适用于现有电镀企业的水污染物排放管理、大气污染物排放管理。

本标准适用于对电镀企业建设项目的环境影响评价、环境保护设施设计、竣工环境保护验收及其投产后的水、大气污染物排放管理。

本标准也适用于阳极氧化表面处理工艺设施。

本标准适用于法律允许的污染物排放行为；新设立污染源的选址和特殊保护区域内现有污染源的管理，按照《中华人民共和国大气污染防治法》、《中华人民共和国水污染防治法》、《中华人民共和国海洋环境保护法》、《中华人民共和国固体废物污染环境防治法》、《中华人民共和国放射性污染防治法》、《中华人民共和国环境影响评价法》等法律、法规、规章的相关规定执行。

本标准规定的水污染物排放控制要求适用于企业向环境水体的排放行为。

企业向设置污水处理厂的城镇排水系统排放废水时，有毒污染物总铬、六价铬、总镍、总镉、总银、总铅、总汞在本标准规定的监控位置执行相应的排放限值；其他污染物的排放控制要求由企业与企业与城镇污水处理厂根据其污水处理能力商定或执行相关标准，并报当地环境保护主管部门备案；城镇污水处理厂应保证排放污染物达到相关排放标准要求。

建设项目拟向设置污水处理厂的城镇排水系统排放废水时，由建设单位和城镇污水处理厂按前款的规定执行。

2 规范性引用文件

本标准内容引用了下列文件或其中的条款。

GB/T 6920-1986	水质	pH值的测定	玻璃电极法
GB/T 7466-1987	水质	总铬的测定	高锰酸钾氧化-二苯碳酰二肼分光光度法
GB/T 7467-1987	水质	六价铬的测定	二苯碳酰二肼分光光度法
GB/T 7468-1987	水质	汞的测定	冷原子吸收分光光度法
GB/T 7469-1987	水质	汞的测定	双硫脲分光光度法
GB/T 7470-1987	水质	铅的测定	双硫脲分光光度法
GB/T 7471-1987	水质	镉的测定	双硫脲分光光度法

GB/T 7472-1987	水质	锌的测定	双硫脲分光光度法
GB/T 7473-1987	水质	铜的测定	2,9-二甲基-1,10 菲罗林分光光度法
GB/T 7474-1987	水质	铜的测定	二乙基二硫氨基甲酸钠分光光度法
GB/T 7475-1987	水质	铜、锌、铅、镉的测定	原子吸收分光光度法
GB/T 7478-1987	水质	铵的测定	蒸馏和滴定法
GB/T 7479-1987	水质	铵的测定	纳氏试剂比色法
GB/T 7481-1987	水质	铵的测定	水杨酸分光光度法
GB/T 7483-1987	水质	氟化物的测定	氟试剂分光光度法
GB/T 7484-1987	水质	氟化物的测定	离子选择电极法
GB/T 7486-1987	水质	氰化物的测定	硝酸银滴定法
GB/T 7487-1987	水质	氰化物的测定	异烟酸-吡啶啉酮比色法
GB/T 11893-1989	水质	总磷的测定	钼酸铵分光光度法
GB/T 11894-1989	水质	总氮的测定	碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法
GB/T 11901-1989	水质	悬浮物的测定	重量法
GB/T 11907-1989	水质	银的测定	火焰原子吸收分光光度法
GB/T 11908-1989	水质	银的测定	镉试剂 2B 分光光度法
GB/T 11910-1989	水质	镍的测定	丁二酮肟分光光度法
GB/T 11911-1989	水质	铁的测定	火焰原子吸收分光光度法
GB/T 11912-1989	水质	镍的测定	火焰原子吸收分光光度法
GB/T 11914-1989	水质	化学需氧量的测定	重铬酸钾法
GB/T 16157-1996	固定污染源排气中颗粒物的测定与气态污染物采样方法		
GB/T 16488-1996	水质	石油类的测定	红外光度法
GB 18871-2002	电离辐射防护与辐射源安全基本标准		
HJ/T 27-1999	固定污染源排气中氯化氢的测定	硫氰酸汞分光光度法	
HJ/T 28-1999	固定污染源排气中氰化氢的测定	异烟酸-吡啶啉酮分光光度法	
HJ/T 29-1999	固定污染源排气中铬酸雾的测定	二苯基碳酰二肼分光光度法	
HJ/T 42-1999	固定污染源排气中氮氧化物的测定	紫外分光光度法	
HJ/T 43-1999	固定污染源排气中氮氧化物的测定	盐酸萘乙二胺分光光度法	
HJ/T 67-2001	固定污染源排气	氟化物的测定	离子选择电极法
HJ/T 84-2001	水质	氟化物的测定	离子色谱法

HJ/T 195-2005 水质 氨氮的测定 气相分子吸收光谱法
HJ/T 199-2005 水质 总氮的测定 气相分子吸收光谱法
HJ/T 345-2007 水质 总铁的测定 邻菲罗啉分光光度法（试行）
《污染源自动监控管理办法》（国家环境保护总局令第 28 号）
《环境监测管理办法》（国家环境保护总局令第 39 号）

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

3.1 电镀

指利用电解方法在零件表面沉积均匀、致密、结合良好的金属或合金层的过程。包括镀前处理（去油、去锈）、镀上金属层和镀后处理（钝化、去氢）。

3.2 现有企业

指本标准实施之日前，已建成投产或环境影响评价文件已通过审批的电镀企业、电镀设施。

3.3 新建企业

指本标准实施之日起环境影响文件通过审批的新建、改建和扩建电镀设施建设项目。

3.4 镀锌

指将零件浸在镀锌溶液中作为阴极，以锌板作为阳极，接通直流电源后，在零件表面沉积金属锌镀层的过程。

3.5 镀铬

指将零件浸在镀铬溶液中作为阴极，以铅合金作为阳极，接通直流电源后，在零件表面沉积金属铬镀层的过程。

3.6 镀镍

指将零件浸在金属镍盐溶液中作为阴极，以金属镍板作为阳极，接通直流电源后，在零件表面沉积金属镍镀层的过程。

3.7 镀铜

指将零件浸在金属铜盐溶液中作为阴极，以电解铜作为阳极，接通直流电源后，在零件表面沉积金属铜镀层的过程。

3.8 阳极氧化

指将金属或合金的零件作为阳极，采用电解的方法使其表面形成氧化膜的过程。对钢铁零件表面进

行阳极氧化处理的过程，称为发蓝。

3.9 单层镀

指通过一次电镀，在零件表面形成单金属镀层或合金镀层的过程。

3.10 多层镀

指进行二次以上的电镀，在零件表面形成复合镀层的过程。如钢铁零件镀防护-装饰性铬镀层，需先镀中间镀层（镀铜、镀镍、镀低锡青铜等）后再镀铬。

3.11 排水量

指生产设施或企业向企业法定边界以外排放的废水的量，包括与生产有直接或间接关系的各种外排废水（如厂区生活污水、冷却废水、厂区锅炉和电站排水等）。

3.12 单位产品基准排水量

指用于核定水污染物排放浓度而规定的生成单位面积镀件镀层的废水排放量上限值。

3.13 排气量

指企业生产设施通过排气筒向环境排放的工艺废气的量。

3.14 单位产品基准排气量

指用于核定废气污染物排放浓度而规定的生产单位面积镀件镀层的废气排放量的上限值。

3.15 标准状态

指温度为 273.15K、压力为 101325Pa 时的状态。本标准规定的大气污染物排放浓度限值均以标准状态下的干气体为基准。

4 污染物排放控制要求

4.1 水污染物排放控制要求

4.1.1 现有企业自 2009 年 1 月 1 日至 2010 年 6 月 30 日起执行表 1 规定的水污染物排放限值。

表 1 现有企业水污染物排放限值

序号	污染物项目	排放限值	污染物排放监控位置
1	总 铬(mg/L)	1.5	车间或生产设施废水排放口
2	六价铬(mg/L)	0.5	车间或生产设施废水排放口
3	总 镍(mg/L)	1.0	车间或生产设施废水排放口
4	总 镉(mg/L)	0.1	车间或生产设施废水排放口
5	总 银(mg/L)	0.5	车间或生产设施废水排放口

6	总 铅(mg/L)	1.0	车间或生产设施废水排放口
7	总 汞(mg/L)	0.05	车间或生产设施废水排放口
8	总 铜(mg/L)	1.0	企业废水总排放口
9	总 锌(mg/L)	2.0	企业废水总排放口
10	总 铁(mg/L)	5.0	企业废水总排放口
11	总 铝(mg/L)	5.0	企业废水总排放口
12	pH 值	6~9	企业废水总排放口
13	悬浮物(mg/L)	70	企业废水总排放口
14	化学需氧量(COD _{Cr} , mg/L)	100	企业废水总排放口
15	氨 氮(mg/L)	25	企业废水总排放口
16	总 氮(mg/L)	30	企业废水总排放口
17	总 磷(mg/L)	1.5	企业废水总排放口
18	石油类(mg/L)	5.0	企业废水总排放口
19	氟化物(mg/L)	10	企业废水总排放口
20	总氰化物(以 CN ⁻ 计, mg/L)	0.5	企业废水总排放口
单位产品基准排水量, L/m ² (镀件镀层)	多层镀	750	排水量计量位置与污染物排放监控位置一致
	单层镀	300	

4.1.2 现有企业自 2010 年 7 月 1 日起执行表 2 规定的水污染物排放限值。

4.1.3 新建企业自 2008 年 8 月 1 日起执行表 2 规定的水污染物排放限值。

表 2 新建企业水污染物排放限值

序号	污染物项目	排放限值	污染物排放监控位置
1	总 铬(mg/L)	1.0	车间或生产设施废水排放口
2	六价铬(mg/L)	0.2	车间或生产设施废水排放口
3	总 镍(mg/L)	0.5	车间或生产设施废水排放口
4	总 镉(mg/L)	0.05	车间或生产设施废水排放口
5	总 银(mg/L)	0.3	车间或生产设施废水排放口
6	总 铅(mg/L)	0.2	车间或生产设施废水排放口
7	总 汞(mg/L)	0.01	车间或生产设施废水排放口

8	总铜(mg/L)	0.5	企业废水总排放口
9	总锌(mg/L)	1.5	企业废水总排放口
10	总铁(mg/L)	3.0	企业废水总排放口
11	总铝(mg/L)	3.0	企业废水总排放口
12	pH 值	6~9	企业废水总排放口
13	悬浮物(mg/L)	50	企业废水总排放口
14	化学需氧量(COD _{Cr} , mg/L)	80	企业废水总排放口
15	氨氮(mg/L)	15	企业废水总排放口
16	总氮(mg/L)	20	企业废水总排放口
17	总磷(mg/L)	1.0	企业废水总排放口
18	石油类(mg/L)	3.0	企业废水总排放口
19	氟化物(mg/L)	10	企业废水总排放口
20	总氰化物(以CN ⁻ 计, mg/L)	0.3	企业废水总排放口
单位产品基准排水量, L/m ² (镀件镀层)	多层镀	500	排水量计量位置与污染物排放监控位置一致
	单层镀	200	

4.1.4 根据环境保护工作的要求,在国土开发密度较高、环境承载能力开始减弱,或水环境容量较小、生态环境脆弱,容易发生严重水环境污染问题而需要采取特别保护措施的地区,应严格控制设施的污染物排放行为,在上述地区的企业执行表3规定的水污染物特别排放限值。

执行水污染物特别排放限值的地域范围、时间,由国务院环境保护行政主管部门或省级人民政府规定。

表3 水污染物特别排放限值

序号	污染物项目	排放限值	污染物排放监控位置
1	总铬(mg/L)	0.5	车间或生产设施废水排放口
2	六价铬(mg/L)	0.1	车间或生产设施废水排放口
3	总镍(mg/L)	0.1	车间或生产设施废水排放口
4	总镉(mg/L)	0.01	车间或生产设施废水排放口
5	总银(mg/L)	0.1	车间或生产设施废水排放口

6	总 铅(mg/L)	0.1	车间或生产设施废水排放口
7	总 汞(mg/L)	0.005	车间或生产设施废水排放口
8	总 铜(mg/L)	0.3	企业废水总排放口
9	总 锌(mg/L)	1.0	企业废水总排放口
10	总 铁(mg/L)	2.0	企业废水总排放口
11	总 铝(mg/L)	2.0	企业废水总排放口
12	pH 值	6~9	企业废水总排放口
13	悬浮物(mg/L)	30	企业废水总排放口
14	化学需氧量(COD _{Cr} , mg/L)	50	企业废水总排放口
15	氨 氮(mg/L)	8	企业废水总排放口
16	总 氮(mg/L)	15	企业废水总排放口
17	总 磷(mg/L)	0.5	企业废水总排放口
18	石油类(mg/L)	2.0	企业废水总排放口
19	氟化物(mg/L)	10	企业废水总排放口
20	总氰化物(以 CN ⁻ 计, mg/L)	0.2	企业废水总排放口
单位产品基准排水量, L/m ² (镀件镀层)	多层镀	250	排水量计量位置与污染物排放监控位置一致
	单层镀	100	

4.1.5 对于排放含有放射性物质的污水，除执行本标准外，还应符合 GB18871 的规定。

4.1.6 水污染物排放浓度限值适用于单位产品实际排水量不高于单位产品基准排水量的情况。若单位产品实际排水量超过单位产品基准排水量，须按公式（1）将实测水污染物浓度换算为水污染物基准水量排放浓度，并以水污染物基准水量排放浓度作为判定排放是否达标的依据。产品产量和排水量统计周期为一个工作日。

在企业的生产设施同时生产两种以上产品、可适用不同排放控制要求或不同行业国家污染物排放标准，且生产设施产生的污水混合处理排放的情况下，应执行排放标准中规定的最严格的浓度限值，并按公式（1）换算水污染物基准水量排放浓度：

$$C_{基} = \frac{Q_{总}}{\sum Y_i Q_{i基}} \times C_{实} \quad (1)$$

式中：

$C_{基}$ ——水污染物基准水量排放浓度 (mg/L)

$Q_{总}$ ——排水总量 (m^3)

Y_i ——某种镀件镀层的产量 (m^2)

$Q_{i基}$ ——某种镀件的单位产品基准排水量 (m^3/m^2)

$C_{实}$ ——实测水污染物浓度 (mg/L)

若 $Q_{总}$ 与 $\sum Y_i Q_{i基}$ 的比值小于 1, 则以水污染物实测浓度作为判定排放是否达标的依据。

4.2 大气污染物排放控制要求

4.2.1 现有企业自 2009 年 1 月 1 日至 2010 年 6 月 30 日, 执行表 4 规定的大气污染物排放限值。

表 4 现有企业大气污染物排放限值

序号	污染物项目	排放限值 (mg/m^3)	污染物排放监控位置
1	氯化氢	50	车间或生产设施排气筒
2	铬酸雾	0.07	车间或生产设施排气筒
3	硫酸雾	40	车间或生产设施排气筒
4	氮氧化物	240	车间或生产设施排气筒
5	氰化氢	1.0	车间或生产设施排气筒
6	氟化物	9	车间或生产设施排气筒

4.2.2 现有企业自 2010 年 7 月 1 日起执行表 5 规定的大气污染物排放限值。

4.2.3 新建企业自 2008 年 8 月 1 日起执行表 5 规定的大气污染物排放限值。

表 5 新建企业大气污染物排放限值

序号	污染物项目	排放限值 (mg/m^3)	污染物排放监控位置
1	氯化氢	30	车间或生产设施排气筒
2	铬酸雾	0.05	车间或生产设施排气筒
3	硫酸雾	30	车间或生产设施排气筒
4	氮氧化物	200	车间或生产设施排气筒
5	氰化氢	0.5	车间或生产设施排气筒

6	氟化物	7	车间或生产设施排气筒
---	-----	---	------------

4.2.4 现有和新建企业单位产品基准排气量按表 6 的规定执行。

表 6 单位产品基准排气量

序号	工艺种类	基准排气量， m ³ /m ² （镀件镀层）	排气量计量位置
1	镀锌	18.6	车间或生产设施排气筒
2	镀铬	74.4	车间或生产设施排气筒
3	其他镀种 （镀铜、镍等）	37.3	车间或生产设施排气筒
4	阳极氧化	18.6	车间或生产设施排气筒
5	发蓝	55.8	车间或生产设施排气筒

4.2.5 产生空气污染物的生产工艺装置必须设立局部气体收集系统和集中净化处理装置，净化后的气体由排气筒排放。排气筒高度不低于 15m，排放含氰化氢气体的排气筒高度不低于 25m。排气筒高度应高出周围 200m 半径范围的建筑 5m 以上；不能达到该要求高度的排气筒，应按排放浓度限值的 50% 执行。

4.2.6 大气污染物排放浓度限值适用于单位产品实际排气量不高于单位产品基准排气量的情况。若单位产品实际排气量超过单位产品基准排气量，须将实测大气污染物浓度换算为大气污染物基准气量排放浓度，并以大气污染物基准气量排放浓度作为判定排放是否达标的依据。大气污染物基准气量排放浓度的换算，可参照采用水污染物基准水量排放浓度的计算公式。

产品产量和排气量统计周期为一个工作日。

5 污染物监测要求

5.1 污染物监测的一般要求

5.1.1 对企业排放废水和废气的采样，应根据监测污染物的种类，在规定的污染物排放监控位置进行，有废水、废气处理设施的，应在该设施后监控。在污染物排放监控位置须设置永久性排污口标志。

5.1.2 新建设施应按照《污染源自动监控管理办法》的规定，安装污染物排放自动监控设备，并与环保部门的监控中心联网，并保证设备正常运行。各地现有企业安装污染物排放自动监控设备的要求由省级环境保护行政主管部门规定。

5.1.3 对企业污染物排放情况进行监测的频次、采样时间等要求，按国家有关污染源监测技术规范的规定执行。

5.1.4 镀件镀层面积的核定，以法定报表为依据。

5.1.5 企业应按照有关法律和《环境监测管理办法》的规定，对排污状况进行监测，并保存原始监测记录。

5.2 水污染物监测要求

5.2.1 对企业排放水污染物浓度的测定采用表 6 所列的方法标准。

表 6 水污染物浓度测定方法标准

序号	污染物项目	方法标准名称	方法标准编号
1	总铬	水质 总铬的测定 高锰酸钾氧化-二苯碳酰二肼分光光度法	GB/T 7466-1987
2	六价铬	水质 六价铬的测定 二苯碳酰二肼分光光度法	GB/T 7467-1987
3	总镍	水质 镍的测定 丁二酮肟分光光度法	GB/T 11910-1989
		水质 镍的测定 火焰原子吸收分光光度法	GB/T 11912-1989
4	总镉	水质 镉的测定 双硫脲分光光度法	GB/T 7471-1987
		水质 铜、锌、铅、镉的测定 原子吸收分光光度法	GB/T 7475-1987
5	总银	水质 银的测定 火焰原子吸收分光光度法	GB/T 11907-1989
		水质 银的测定 镉试剂 2B 分光光度法	GB/T 11908-1989
6	总铅	水质 铅的测定 双硫脲分光光度法	GB/T 7470-1987
		水质 铜、锌、铅、镉的测定 原子吸收分光光度法	GB/T 7475-1987
7	总汞	水质 汞的测定 冷原子吸收分光光度法	GB/T 7468-1987
		水质 汞的测定 双硫脲分光光度法	GB/T 7469-1987
8	总铜	水质 铜的测定 2,9-二甲基-1,10 菲罗啉分光光度法	GB/T 7473-1987
		水质 铜的测定 二乙基二硫氨基甲酸纳分光光度法	GB/T 7474-1987
		水质 铜、锌、铅、镉的测定 原子吸收分光光度法	GB/T 7475-1987
9	总锌	水质 锌的测定 双硫脲分光光度法	GB/T 7472-1987
		水质 铜、锌、铅、镉的测定 原子吸收分光光度法	GB/T 7475-1987
10	总铁	水质 铁的测定 火焰原子吸收分光光度法	GB/T 11911-1989
		水质 总铁的测定 邻菲罗啉分光光度法（试行）	HJ/T 345-2007
11	总铝	水质 铝的测定 间接火焰原子吸收法	见附录 A
		水质 铝的测定 电感耦合等离子发射光谱法	见附录 B
12	pH 值	水质 pH 值的测定 玻璃电极法	GB/T 6920-1986
13	悬浮物	水质 悬浮物的测定 重量法	GB/T 11901-1989
14	化学需氧量	水质 化学需氧量的测定 重铬酸钾法	GB/T 11914-1989

15	氨氮	水质 氨氮的测定 蒸馏和滴定法	GB/T 7478-1987
		水质 铵的测定 纳氏试剂比色法	GB/T 7479-1987
		水质 铵的测定 水杨酸分光光度法	GB/T 7481-1987
		水质 氨氮的测定 气相分子吸收光谱法	HJ/T 195-2005
16	总氮	水质 总氮的测定 碱性过硫酸钾消解分光光度法	GB/T 11894-1989
		水质 总氮的测定 气相分子吸收光谱法	HJ/T 199-2005
17	总磷	水质 总磷的测定 钼酸铵分光光度法	GB/T 11894-1989
18	石油类	水质 石油类的测定 红外光度法	GB/T 16488-1996
19	氟化物	水质 氟化物的测定 氟试剂分光光度法	GB/T 7483-1987
		水质 氟化物的测定 离子选择电极法	GB/T 7484-1987
		水质 氟化物的测定 离子色谱法	HJ/T 84-2001
20	总氰化物	水质 氰化物的测定 硝酸银滴定法	GB/T 7486-1987
		水质 氰化物的测定 异烟酸-吡啶啉酮比色法	GB/T 7487-1987
说明：测定暂无适用方法标准的污染物项目，使用附录所列方法，待国家发布相应的方法标准并实施后，停止使用。			

5.3 大气污染物监测要求

5.3.1 采样点的设置与采样方法按 GB/T 16157 执行。

5.3.2 对企业排放大气污染物浓度的测定采用表 7 所列的方法标准。

表 7 大气污染物浓度测定方法标准

序号	污染物项目	方法标准名称	方法标准编号
1	氯化氢	固定污染源排气中氯化氢的测定 硫氰酸汞分光光度法	HJ/T 27-1999
2	铬酸雾	固定污染源排气中铬酸雾的测定 二苯基碳酰二肼分光光度法	HJ/T 29-1999
3	硫酸雾	废气中硫酸雾的测定 铬酸钼分光光度法	见附录 C
		废气中硫酸雾的测定 离子色谱法	见附录 D
4	氮氧化物	固定污染源排气中氮氧化物的测定 盐酸萘乙二胺分光光度法	HJ/T 43-1999
		固定污染源排气中氮氧化物的测定 紫外分光光度法	HJ/T 42-1999
5	氰化氢	固定污染源排气中氰化氢的测定 异烟酸-吡啶啉酮分光光度法	HJ/T 28-1999
6	氟化物	固定污染源排气 氟化物的测定 离子选择电极法	HJ/T 67--2001
说明：测定暂无适用方法标准的污染物项目，使用附录所列方法，待国家发布相应的方法标准并实施后，停止使用。			

6 标准实施与监督

6.1 本标准由县级以上人民政府环境保护行政主管部门负责监督实施。

6.2 在任何情况下，企业均应遵守本标准的污染物排放控制要求，采取必要措施保证污染防治设施正

常运行。各级环保部门在对设施进行监督性检查时，可以现场即时采样或监测的结果，作为判定排污行为是否符合排放标准以及实施相关环境保护管理措施的依据。在发现设施耗水或排水量、排气量有异常变化的情况下，应核定设施的实际产品产量、排水量和排气量，按本标准的规定，换算水污染物基准水量排放浓度和大气污染物基准气量排放浓度。

附录 A

(规范性附录)

水质 铝的测定 间接火焰原子吸收法

1. 方法原理

在 pH 4.0~5.0 的乙酸-乙酸钠缓冲介质中及在 1-(2-吡啶偶氮)-2-萘酚 (PAN) 存在的条件下, Al^{3+} 与 Cu(II)-EDTA 发生定量交换, 反应式如下:



生成物 Cu(II)-PAN 可被氯仿萃取, 用空气-乙炔火焰测定水相中剩余的铜, 从而间接测定铝的含量。

2. 干扰及消除

K^+ 、 Na^+ (各 10mg), Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Fe^{2+} (各 200 μg), Cr^{3+} (125 μg), Zn^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Mo^{6+} (各 50 μg), PO_4^{3-} 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} (各 1mg) 不干扰 20 μg Al^{3+} 的测定。

Cr^{6+} 超过 125 μg 稍有干扰, Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 干扰严重, 但在加入 Cu(II)-EDTA 前, 先加入 PAN, 则 50 μg Cu^{2+} 及 5 μg Ni^{2+} 无干扰。 Fe^{3+} 干扰严重, 加入抗坏血酸可使 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} , 从而消除干扰。 F^- 与 Al^{3+} 形成很稳定的络合物, 加入硼酸可消除其干扰。

3. 方法的适用范围

本方法测定范围为 0.1~0.8mg/L, 可用于地表水、地下水、饮用水及污染较轻的废水中铝的测定。

4. 仪器及工作条件

- ① 原子吸收分光光度计。
- ② 铜空心阴极灯。
- ③ 工作条件: 按仪器使用说明书调节仪器至测定 Cu 的最佳工作状态。波长: 324.7nm, 火焰种类: 空气-乙炔, 贫燃焰。

5. 试剂

(1) 铝标准贮备液: 准确称取预先磨细并在硅胶干燥器中放置 3d 以上的 $\text{KAl(SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O(AR)}$ 1.759g, 用 0.5% H_2SO_4 溶液溶解, 并定容至 100ml, 此液含铝 1.000mg/ml。

(2) 铝标准使用液: 临用前, 用 0.05% H_2SO_4 溶液将铝标准贮备液逐级稀释, 使成为含铝 10 $\mu\text{g/ml}$ 的标准使用液。

(3) 0.01mol/L 乙二胺四乙酸 (EDTA) 溶液: 称取乙二胺四乙酸二钠 0.372g, 溶于 100ml

水中（使用时稀释 10 倍）。

(4) 0.1mg/ml 铜溶液：称取预先磨细并在硅胶干燥器中放置 3 天以上的 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 0.039g 溶于 100ml 水中。

(5) 1-(2-吡啶偶氮)-2-萘酚 (PAN)：0.1% 乙醇溶液。

(6) 乙酸-乙酸钠缓冲溶液，pH4.5：称取乙酸钠 ($\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) 32g，溶于适量水中，加入冰乙酸 24ml，稀释至 500ml，用 pH 计加以校准。

(7) Cu(II)-EDTA 溶液：吸取 0.001mol/L EDTA 溶液 50ml 于 250ml 锥形瓶中，加乙酸-乙酸钠缓冲溶液 (pH4.5) 5ml，0.1% PAN 乙醇溶液 5 滴，加热至 60~70℃，用 0.1mg/ml 铜溶液滴定，至颜色由黄变紫红，过量三滴，待溶液冷至室温，用 20ml 三氯甲烷萃取，弃去有机相。水相即为 Cu(II)-EDTA 溶液，备用。

(8) 95% 乙醇，分析纯。

(9) 三氯甲烷，分析纯。

(10) 0.1% 百里香酚蓝的 20% 乙醇溶液。

(11) 2% 硼酸溶液。

(12) 5% 抗坏血酸溶液（临用时现配）。

6. 步骤

(1) 样品的预处理

取水样 100ml 于 250ml 烧杯中，加入 HNO_3 5ml，置于电热板上消解，待溶液约剩 10ml 时，加入 2% 的硼酸溶液 5ml，继续消解，蒸至近干。取下稍冷，加入 5% 抗坏血酸 10ml，转至 100ml 容量瓶中，用水定容。

(2) 试液的制备

准确转移试样 0.5~30ml（使 $\text{Al}^{3+} \leq 50 \mu\text{g}$ ）于 50ml 比色管中，加入 1 滴百里香酚蓝指示剂，用 (1+1) 氨水调至刚刚变黄，然后依次加入 pH4.5 的 HAc-NaAc 缓冲溶液 5ml，95% 乙醇 6ml，0.1% PAN 溶液 1ml，摇匀。准确加入 Cu(II)-EDTA 溶液 5ml，用水定容至刻度，摇匀。在约 80℃ 水浴中加热 10min，冷却至室温，用 10ml 三氯甲烷萃取 1min，静置分层，水相待测。

(3) 试液的测定

按仪器使用说明书调节仪器至最佳工作状态，测定水相中铜的吸光度。测定波长为 324.7nm，通带宽度 1.3nm，空气-乙炔火焰。

(4) 校准曲线的绘制

于 7 支 50ml 比色管中，加入铝标准使用液 0、0.5、1.0、2.0、3.0、4.0ml，以下操作同试液制备。按试液的测定条件测其吸光度，并绘制铜的吸光度-铝的量 (μg) 曲线。

7. 计算

$$\text{铝}(c, \text{mg/L}) = \frac{m}{V} \quad (\text{A-1})$$

式中： m —— 从校准曲线上查得样品中铝的微克数 (μg)；

V —— 取样的体积 (ml)。

8. 精密度和准确度

六个实验室对含 Al^{3+} 0.5mg/L 的统一样品进行分析，测定的平均值为 0.50mg/L，室内相对标准偏差为 4.95%；室间相对标准偏差为 4.95%。

9. 注意事项

(1) 配制铝标准溶液前，应先将 $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 在玛瑙研钵中研碎，平铺于培养皿中，在硅胶干燥器中放置 3 天，以除去湿存水，再进行称量。

(2) 需挑选刻线和塞之间空间较大的比色管，以便于萃取。

(3) 如水样含量低，在消解水样时，可将样品适当浓缩。

(4) 消解到最后时，应尽量降低溶液中酸的浓度，否则在下一步调酸度时会因加入的氨水太多，使体积增大，超出 50ml 刻度线。

附录 B

(规范性附录)

水质 铝的测定 电感耦合等离子发射光谱法 (ICP-AES)

1. 方法原理

等离子体发射光谱法可以同时测定样品中多元素的含量。当氩气通过等离子体火炬时，经射频发生器所产生的交变电磁场使其电离、加速并与其他氩原子碰撞。这种连锁反应使更多的氩原子电离，形成原子、离子、电子的粒子混合气体，即等离子体。等离子体火炬可达6000~8000K的高温。过滤或消解处理过的样品经进样器中的雾化器被雾化并由氩载气带入等离子体火炬中，气化的样品分子在等离子体火炬的高温下被原子化、电离、激发。不同元素的原子在激发或电离时可发射出特征光谱，所以等离子体发射光谱用来定性测定样品中存在的元素。特征光谱的强弱与样品中原子浓度有关，与标准溶液进行比较，即可定量测定样品中各元素的含量。

2. 干扰及消除

ICP-AES 法通常存在的干扰大致可分为两类：一类是光谱干扰，主要包括了连续背景和谱线重叠干扰，另一类是非光谱干扰，主要包括了化学干扰、电离干扰、物理干扰以及去溶剂干扰等，在实际分析过程中各类干扰很难截然分开。在一般情况下，必须予以补偿和校正。

此外，物理干扰一般由样品的粘滞程度及表面张力变化而致；尤其是当样品中含有大量可溶盐或样品酸度过高，都会对测定产生干扰。消除此类干扰的最简单方法是将样品稀释。

① 基体元素的干扰：优化实验条件选择出最佳工作参数，无疑可减少 ICP-AES 法的干扰效应，但由于废水成分复杂，大量元素与微量元素间含量差别很大，因此来自大量元素的干扰不容忽视。表 B2-1 列出了待测元素在建议的分析波长下的主要光谱干扰。

表 B2-1 元素间干扰

测定元素	测定波长 (nm)	干扰元素
Al	308.21	Mn、V、Na
	396.15	Ca、Mo

② 干扰的校正：校正元素间干扰的方法很多，化学富集分离的方法效果明显并可提高元素的检出能力，但操作手续繁冗且易引入试剂空白；基体匹配法（配制与待测样品基体成分相似的标准溶液）效果十分令人满意。此种方法对于测定基体成分固定的样品，是理想的消除干扰的方法，但存在高纯试剂难于解决的问题，而且废水的基体成分变化莫测，在实际分析中，标准溶液的配制工作将是十分麻烦的；比较简单并且目前经常采用的方法是背景扣除法（凭实验，确定扣除背景的位置及方式）及干扰系数法。当存在单元素干扰时，可按公式

$k_i = \frac{Q' - Q}{Q_i}$ 求得干扰系数。式中 K_i 是干扰系数； Q' 是干扰元素加分析元素的含量； Q 是分析

元素的含量； Q_i 是干扰元素的含量。通过配制一系列已知干扰元素含量的溶液在分析元素波长的位置测定其 Q' ，根据上述公式求出 K_i ，然后进行人工扣除或计算机自动扣除。鉴于水的主要成分为 K、Na、Ca、Mg、Fe 等元素。因此，可依据所用仪器的性能及待测废水的成分选择适当的元素谱线和适当的修正干扰的方法予以消除。

3. 方法的适用范围

本方法适用于地表水和污水中 Al 元素溶解态及元素总量的测定。

① 溶解态元素：未经酸化的样品中，能通过 $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜的元素成分。

② 元素总量：未经过滤的样品，经消解后测得的元素浓度。即样品中溶解态和悬浮态两部分元素浓度的总和。

ICP-AES 法一般地把元素检出限的 5 倍作为方法定量浓度的下限，其校准曲线有较大的线性范围，在多数情况下可达 3~4 个数量级，这就可以用同一条校准曲线同时分析样品中从痕量到较高浓度的各种元素。表 B3-1 给出了一般仪器宜采用的元素特征谱线波长及检出限。

4. 仪器及主要工作参数

① 仪器：电感耦合等离子发射光谱仪和一般实验室仪器以及相应的辅助设备。常用的电感耦合等离子发射光谱仪通常分为多道式及顺序扫描式两种。

② 主要工作参数：影响 ICP-AES 法分析特性的因素很多，但主要工作参数有三个，即：高频功率、载气流量及观测高度。对于不同的分析项目及分析要求，上述三项参数存在一定差异。表 B4-1 列出了一般仪器采用通用的气动雾化器时，同时测定多种元素的工作参数折衷值范围，供使用时参考。

表 B3-1 测定元素推荐波长及检出限

测定元素	波长 (nm)	检出限 (mg/L)
Al	308.21	0.1
	396.15	0.09

表 B4-1 工作参数折衷值范围

高频功率 (kW)	反射功率 (W)	观测高度 (mm)	载气流量 (L/min)	等离子气流量 (L/min)	进样量 (ml/min)	测量时间 (s)
1.0~1.4	<5	6~16	1.0~1.5	1.0~1.5	1.5~3.0	1~20

5. 试剂

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准或专业标准的分析纯试剂、去离子水或同等

纯度的水。所用试剂对被测元素浓度的影响应小至忽略不计。

- 1) 硝酸 (HNO₃): $\rho = 1.42\text{g/ml}$, 优级纯。
- 2) 盐酸 (HCl): $\rho = 1.19\text{g/ml}$, 优级纯。
- 3) (1+1) 硝酸溶液。
- 4) 氩气: 钢瓶气, 纯度不低于 99.9%。
- 5) 标准溶液:

① 单元素标准贮备液的配制: ICP-AES 法所用的标准溶液, 一般采用高纯金属 (>99.99%) 或组成一定的盐类 (基准物质) 溶解配制成 1.00mg/ml 的标准贮备液。市售的金属有板状、线状、粒状、海绵状或粉末状等。为了称量方便, 需将其切屑 (粉末状除外), 切屑时应防止由于剪切或车床切削带来的沾污, 一般先用稀 HCl 或稀 HNO₃ 迅速洗涤金属以除去表面的氧化物及附着的污物, 然后用水洗净。为干燥迅速, 可用丙酮等挥发性强的溶剂进一步洗涤, 以除去水分, 最后用纯氩或氮气吹干。贮备溶液配制酸度保持在 0.1mol/L 以上 (见表 B5-1)。

② 单元素中间标准溶液的配制: 取表 B5-1 中单元素标准贮备液, 稀释成 0.10mg/ml。

表 B5-1 单元素标准贮备液配制方法

元素	浓度(mg/ml)	配制方法
Al	1.00	称取 1.0000g 金属铝, 用 150mlHCl (1+1) 加热溶解, 煮沸, 冷却后用水定容至 1L

6. 步骤

(1) 样品预处理

① 测定溶解态元素: 样品采集后立即通过 0.45 μm 滤膜过滤, 弃去初始的 50~100ml 溶液, 收集所需体积的滤液并用 (1+1) 硝酸把溶液调节至 pH<2。废水试样加入硝酸至含量达到 1%。

② 测定元素总量: 取一定体积的均匀样品 (污水取含悬浮物的均匀水样, 地表水自然沉降 30min 取上层非沉降部分), 加入 (1+1) 硝酸若干毫升 (视取样体积而定, 通常每 100ml 样品加 5.0ml 硝酸) 置于电热板上加热消解, 确保溶液不沸腾, 缓慢加热至近干 (注意: 防止把溶液蒸至干涸) 取下冷却, 反复进行这一过程, 直到试样溶液颜色变浅或稳定不变。冷却后, 加入硝酸若干毫升, 再加入少量水, 置电热板上继续加热使残渣溶解。冷却后用水定容至原取样体积, 使溶液保持 5% 的硝酸酸度。

③ 空白溶液: 取与样品相同体积的水按相同的步骤制备试剂空白溶液。

(2) 样品测定

将预处理好的样品及空白溶液, 在仪器最佳工作参数条件下, 按照仪器使用说明书的有关规定, 两点标准化后, 做样品及空白测定。扣除背景或以干扰系数法修正干扰。

7. 计算

① 扣除空白值后的元素测定值即为样品中该元素的浓度。

② 如果试样在测定之前进行了富集或稀释，应将测定结果除以或乘以一个相应的倍数。

③ 测定结果最多保留三位有效数字，单位以 mg/L 计。

8. 精密度和准确度

① 三个实验室对同一个质控样各进行 11 次重复测定，测定结果的室内相对标准偏差为 5.5%，室间相对标准偏差为 10.2%（见表 B8-1）。

表 B8-1 三个实验室对质控标样测定结果统计

元素	Al
标准值 (mg/L)	0.819
测定均值 (\bar{x})	0.842
相对误差 (%)	+2.8
室内标准偏差 (mg/L)	0.046
室内相对偏差 (%)	5.5
室间标准偏差 (mg/L)	0.084
室间相对偏差 (%)	10.2

② 三个实验室对同一种实际废水进行 11 次重复测定，测定结果的室内相对标准偏差为 7.9%，室间相对标准偏差为 15.8%；回收率为 103% 之间。结果列于表 B8-2。

表 B8-2 三个实验室对同一个实际废水重复 11 次测定结果统计

元素	Al
测定均值 (\bar{x})	0.567
室内标准偏差 (mg/L)	0.045
室内相对偏差 (%)	7.9
室间标准偏差 (mg/L)	0.087
室间相对偏差 (%)	15.8
平均回收率 (%)	103

③ 三个实验室分别对冶金、化工、焦化、食品加工、木材加工、石化、化肥、制药、造纸、日化、含磷农药、电镀、有机染色、荆马河及奎河等 15 种实际水样进行了多次重复测定，各元素的室内相对标准偏差 < 20%。

9. 注意事项

① 仪器要预热 1h，以防波长漂移。

② 测定所使用的所有容器需清洗干净后，用 10% 的热硝酸荡洗后，再用自来水冲洗、去离子水反复冲洗，以尽量降低空白背景。

③ 若所测定样品中某些元素含量过高，应立即停止分析，并用 2% 硝酸 + 0.05% TritonX-100 溶液来冲洗进样系统。将样品稀释后，继续分析。

④ 含量太低的元素，可浓缩后测定。

⑤ 如测定非溶解态元素，可把未通过 0.45 μ m 滤膜的元素残存物，经 HNO₃ + HCl 混酸消解后，按本方法测定，亦可由元素总量减去可溶态元素含量而得。

⑥ 成批量测定样品时，每 10 个样品为一组，加测一个待测元素的质控样品，用以检查仪器的漂移程度。当质控样品测定值超出允许范围时，需用标准溶液对仪器重新调整，然后在继续测定。

附录 C

(规范性附录)

废气中硫酸雾的测定 铬酸钡分光光度法

1. 原理

用玻璃纤维滤筒进行等速采样，用水浸取，除去阳离子。在弱酸性溶液中，样品溶液中的硫酸根离子与铬酸钡悬浊液发生以下交换反应：



在氨—乙醇溶液中，分离除去硫酸钡及过量的铬酸钡，反应释放出的黄色铬酸根离子与硫酸根浓度成正比，根据颜色深浅，用分光光度法测定。

2. 干扰及消除

样品中有钙、锶、镁、铅、钍等金属阳离子共存时对测定有干扰，通过阳离子树脂柱交换处理后可除去干扰。

测定范围：5~120mg/m³。

3. 仪器

- ① 酸式滴定管：25ml。
- ② 玻璃漏斗：直径 60mm。
- ③ 中性定量滤纸。
- ④ 玻璃棉。
- ⑤ 电炉或电热板。
- ⑥ 烟尘采样器。
- ⑦ 过氯乙烯滤膜、中速定量滤纸、慢速定量滤纸。
- ⑧ 紫外或近紫外分光光度计。

4. 试剂

- ① 玻璃纤维滤筒。
- ② 阳离子交换树脂（732 型等均可）200g。
- ③ 氢氧化铵溶液 C(NH₄OH) = 6.0mol/L：量取 160ml 浓氨水，用水稀释至 400ml。
- ④ 氯化钙—氨溶液：称取 1.1g 氯化钙，用少量 1mol/L 盐酸溶液溶解后，加 6.0mol/L 氢氧化铵溶液至 400ml。若浑浊应过滤。
- ⑤ 酸性铬酸钡悬浊液：称取 0.50g 铬酸钡于 200ml 含有 0.42ml 浓盐酸和 14.7ml 冰乙酸

的水中，得悬浊液。贮存于聚乙烯塑料瓶中，使用前充分摇匀。

⑥ 硫酸钾标准溶液：称取 1.778g 硫酸钾（优级纯，105~110℃烘干 2h），溶解于水，移入 1000ml 容量瓶中，用水稀释至标线，摇匀。此溶液每毫升相当于含 1000 μg 硫酸。临用时，用水稀释成每毫升含 100.0 μg 硫酸的标准溶液。

⑦ 偶氮胂III指示剂：称取 0.40g 偶氮胂III，溶解于 100ml 水中，放置过夜后取上清液贮于棕色瓶中，在冷暗处保存，可使用一个月。

5. 采样

按国家有关污染源监测技术规范规定的采样方法，用玻璃纤维滤筒，等速采样 5~30min。

6. 步骤

（1）样品溶液的制备

将采样后的滤筒撕碎放入 250ml 锥形瓶中，加 100ml 水浸没，瓶口上放一玻璃漏斗，于电炉或电热板上加热近沸，约 30min 后取下，冷却后将浸出液用中速定量滤纸滤入 250ml 容量瓶中，用 20~30ml 水洗涤锥形瓶及滤筒残渣 3~4 次，洗涤液并入容量瓶中，用 pH 试纸试验，加 1.0 或 0.10 mol/L 氢氧化钠溶液中和至溶液 pH7~9，再用水稀释至标线。

（2）空白滤筒溶液的制备

另取与采样用同批滤筒 2~3 个，撕碎放入 250ml 锥形瓶中，同上法制备空白滤筒溶液。

（3）阳离子树脂柱的制备及样品处理

① 将 25ml 酸式滴定管洗净，在底层加入 5~10 mm 高的玻璃棉，再放入经洗净处理好的阳离子交换树脂，高度 150~200 mm。水面应略高于树脂，防止气泡进入而降低柱效。先用去离子水洗涤一下，在上口端放一小玻璃漏斗，下端放 1 个 50ml 小烧杯，即可自上端加入样品溶液进行交换处理，最初流出的 30ml 溶液弃去不用，然后将滤液收集在容量瓶中待测。

② 同法处理空白滤筒溶液。

（4）标准曲线的绘制

取八支 25ml 具塞比色管，按表 C6-1 配置标准系列。

表 C6-1 硫酸钾标准系列

管号	0	1	2	3	4	5	6	7
硫酸钾标准溶液 (ml)	0	0.50	1.00	2.00	3.00	4.00	5.00	6.00
水 (ml)	10.00	9.50	9.00	8.00	7.00	6.00	5.00	4.00
硫酸含量 (μg)	0	50	100	200	300	400	500	600

向各管中分别加入铬酸钡悬浊液 2.0 ml，混匀，再加氯化钙—氨溶液 1.00ml 混匀，加 95%乙醇 10.0 ml，混匀，立即放入 15℃ 以下冷水浴中冷却 10min，取出用一层慢速定量滤

纸（上层）和一层过氯乙烯滤膜（下层）过滤（或用两层慢速定量滤纸过滤），弃去 2~3ml 初滤液，然后将滤液收集在比色管中。于波长 372（或 370）nm 处，用 1cm 比色皿，以水为参比，测定吸光度。以吸光度对硫酸含量（ μg ），绘制标准曲线。

（5）样品测定

吸取适量经处理的样品溶液（浓度低时取 10.00ml，浓度高时，取 2~5ml），置于 25ml 具塞比色管中，加水至 10.00ml，以下步骤同标准曲线的绘制。

另取经处理的空白滤筒溶液 10.00ml，同法测定，计算出每个滤筒所含硫酸的量（ μg ）。

7. 计算

$$\text{硫酸雾}(\text{H}_2\text{SO}_4, \text{mg}/\text{m}^3) = \left[\frac{W \times V_t}{V_a} - d \right] \times \frac{1}{V_{nd}}$$

式中：W —— 测定时所取样品溶液中硫酸含量， μg ；

V_t —— 样品溶液总体积，ml；

V_a —— 测定时所取样品溶液体积，ml；

d —— 每个空白滤筒所含硫酸的量， μg ；

V_{nd} —— 标准状态下干气的采样体积，L。

8. 说明

① 实验表明，当硫酸雾浓度高、含湿量大时，须进行等速采样。例如硫酸雾浓度在 100~400 mg/m^3 范围内，烟气含湿量在 25% 以上，采样速度（采样嘴流速）超过烟道气流速 30% 时，所得结果比等速采样时偏低 20%，和烟尘等速采样规律一致。在经多级净化之后，硫酸雾浓度在 10 mg/m^3 以下，烟气含湿量在 20% 以下时，等速采样与以二倍于烟气流速的流速采样，所得结果无明显差异。在已知排气中硫酸雾和含湿量都不高时，以 15~25L/min 流量恒流采样即可。因样品中硫酸浓度不高，可用分光光度法或离子色谱法测定。

② 实验表明，在滤筒后串联两个内装吸收液的冲击式吸收瓶采集硫酸雾，一般情况下吸收液中均检不出硫酸。当烟气中硫酸雾在 1000 mg/m^3 以上，含湿量在 30% 以上时，采取强制冷却收集冷凝水进行测定的方法，水中硫酸雾的含量，最高时相当于 23 mg/m^3 ，这时滤筒的阻留效率在 98% 左右。浓度低、含湿量低时，阻留效率高，一般在 99% 以上，低浓度时接近 100%。因此，在高浓度、高温度、高湿度情况下，采样时可采取强制冷却收集冷凝水测定和滤筒阻留量相加的办法，提高采样效率。在一般情况下，单用超细玻璃纤维滤筒阻留，可达到较好的效果，而不必用其他滤料多级捕集。

③ 在溶液中加入氯化钙-氨溶液、乙醇，并在冷水中冷却 10min，可降低硫酸钡及铬酸钡的溶解度，使方法的重现性好，试剂空白值低而且稳定。

④ 在测定吸光度前，采用上层用慢速定量滤纸、下层用过氯乙烯滤膜过滤，速度快、效

果好、试剂空白值低，方法重现性好。也可采用 0.45 μm 微孔滤膜抽气过滤。

⑤ 铬酸钡的精制：称取 5.0g 氯化钡，3.0g 重铬酸钾，分别溶解于 50ml 水中，混合，生成铬酸钡沉淀。加浓盐酸 16.7ml，再加水至 500ml，加热到 70~80 $^{\circ}\text{C}$ ，使之溶解。加 0.1% 溴代百里酚蓝指示剂 3 滴，用 2 mol/L 氢氧化铵中和至溶液呈蓝色，沉淀析出。以倾注法用温热的水洗涤沉淀 2~3 次，再用冷水洗涤 2~3 次，经 0.45 μm 微孔滤膜抽滤。在 105~110 $^{\circ}\text{C}$ 干燥 2h，于研钵中研细，在广口瓶中保存。

⑥ 在本法中，不可往样品溶液中加入酚酞指示剂，可用 pH 试纸试验，用氢氧化钠中和样品溶液至 pH7~9 后定容至 250 ml。因酚酞在氢氧化铵溶液中为红色，妨碍分光光度法测定铬酸根离子。

附录 D

(规范性附录)

废气中硫酸雾的测定 离子色谱法

1. 原理

用玻璃纤维滤筒进行等速采样，用水浸取，除去阳离子。

样品溶液注入离子色谱仪，基于待测阴离子对低容量强碱性阴离子交换树脂（交换柱）的相对亲和力不同而彼此分开。被分离的阴离子随淋洗液流经强酸性阳离子树脂（抑制柱）时，被转换为高电导的酸型，淋洗液组分（ Na_2CO_3 — NaHCO_3 ）则转变成电导率很低的碳酸（清除背景电导），用电导检测器测定转变为相应酸型的阴离子，与标准溶液比较，根据保留时间定性，峰高或峰面积定量。

2. 干扰及消除

样品中有钙、锶、镁、铅、钍、铜、铁等金属阳离子共存时对测定有干扰，通过阳离子树脂柱交换处理后可除去干扰。

测定范围： $0.3\sim 500\text{mg}/\text{m}^3$ 。

3. 仪器

- ① 酸式滴定管：25ml。
- ② 玻璃漏斗：直径 60mm。
- ③ 中性定量滤纸。
- ④ 玻璃棉。
- ⑤ 电炉或电热板。
- ⑥ 烟尘采样器。
- ⑦ 抽气过滤装置及 $0.45\ \mu\text{m}$ 微孔滤膜。
- ⑧ 玻璃或聚乙烯塑料注射器：1ml。
- ⑨ 离子色谱仪：具电导检测器。

4. 试剂

- ① 玻璃纤维滤筒。
- ② 阳离子交换树脂（732 型等均可）200g。
- ③ 去离子水电导小于 $1\ \mu\text{S}/\text{cm}$ 。凡进入离子色谱仪的水，须经过 $0.45\ \mu\text{m}$ 微孔滤膜过滤。
- ④ 淋洗贮备液，碳酸钠溶液 $C(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0.400\ \text{mol}/\text{L}$ ：称取 21.198g 无水碳酸钠（优级纯），溶解于水，移入 500ml 容量瓶中，用水稀释至标线，摇匀。

⑤ 淋洗液，碳酸钠溶液 $C(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0.00400 \text{ mol/L}$ ：临用时，用水将贮备液稀释 100 倍。

⑥ 硫酸钾标准溶液：称取 1.814g 硫酸钾（优级纯，105~110℃烘干 2h），溶解于水，移入 1000ml 容量瓶中，用水稀释至标线，摇匀。此溶液每毫升含 1000 μg 硫酸根离子。临用时，用淋洗液（0.004 mol/L 碳酸钠溶液）稀释成每毫升含 100.0 μg 硫酸根离子的中间贮备液，然后吸取 25.00ml 此溶液，置于 100ml 容量瓶中，用 0.004 mol/L 碳酸钠溶液稀释至标线，摇匀。此溶液为每毫升含 25.0 μg 硫酸根离子的标准使用溶液。

⑦ 再生液：按仪器使用说明书规定的方法配制。

5. 采样

按国家有关污染源监测技术规范规定的采样方法，用玻璃纤维滤筒，等速采样 5~30min。

6. 步骤

（1）样品溶液的制备

将采样后的滤筒撕碎放入 250ml 锥形瓶中，加 100ml 水浸没，瓶口上放一玻璃漏斗，于电炉或电热板上加热近沸，约 30min 后取下，冷却后将浸出液用中速定量滤纸滤入 250ml 容量瓶中，用 20~30ml 水洗涤锥形瓶及滤筒残渣 3~4 次，洗涤液并入容量瓶中，用 pH 试纸试验，加 1.0 或 0.10 mol/L 氢氧化钠溶液中和至溶液 pH7~9，再用水稀释至标线。

（2）空白滤筒溶液的制备

另取与采样用同批滤筒 2~3 个，撕碎放入 250ml 锥形瓶中，同上法制备空白滤筒溶液。

（3）阳离子树脂柱的制备及样品处理

① 将 25ml 酸式滴定管洗净，在底层加入 5~10 mm 高的玻璃棉，再放入经洗净处理好的阳离子交换树脂，高度 150~200 mm。水面应略高于树脂，防止气泡进入而降低柱效。先用去离子水洗涤一下，在上口端放一小玻璃漏斗，下端放 1 个 50ml 小烧杯，即可自上端加入样品溶液进行交换处理，最初流出的 30ml 溶液弃去不用，然后将滤液收集在容量瓶中待测。

② 同法处理空白滤筒溶液。

（4）色谱条件

淋洗液：0.004 mol/L 碳酸钠溶液；流速：2ml/min；纸速：4mm/min；柱温：室温（不低于 18℃） $\pm 0.5^\circ\text{C}$ ；进样体积：100 μl 。

（5）标准曲线的绘制

取六个 10ml 容量瓶，按表 D6-1 配制标准系列。

表 D6-1 硫酸钾标准系列

瓶号	0	1	2	3	4	5
25.0 $\mu\text{g/ml}$ 标准使用溶液 (ml)	0	2.00	4.00	6.00	8.00	10.00
硫酸根离子浓度 ($\mu\text{g/ml}$)	0	5.0	10.0	15.0	20.0	25.0

用淋洗液稀释至 10ml 标线, 摇匀, 注入离子色谱仪, 测量保留时间和峰高。以峰高对硫酸根离子浓度 ($\mu\text{g}/\text{ml}$), 绘制标准曲线。

(6) 样品测定

将样品溶液用 $0.45\ \mu\text{m}$ 微孔滤膜抽气过滤, 滤液注入离子色谱仪, 在与绘制标准曲线相同的条件下测定。

用 $0.45\ \mu\text{m}$ 微孔滤膜抽气过滤空白滤筒溶液, 同法测定, 计算出每个空白滤筒所含硫酸根离子的量 (μg)。

7. 计算

$$\text{硫酸雾}(H_2SO_4, \text{mg}/\text{m}^3) = \frac{C \cdot V_t - d}{V_{nd}} \times \frac{98.08}{96.06}$$

式中: C —— 样品溶液中硫酸根离子浓度, $\mu\text{g}/\text{ml}$;

V_t —— 样品溶液总体积, ml ;

d —— 每个空白滤筒所含硫酸根离子的量, μg ;

98.08 —— $1\text{mol } H_2SO_4$ 分子的质量, g ;

96.06 —— 1mol 硫酸根离子的质量, g ;

V_{nd} —— 标准状态下干气的采样体积, L 。

当用外标法定量时, C 由下式计算:

$$C = K \cdot h$$

式中: K —— 校正因子, 即标准溶液中硫酸根离子浓度与峰高的比值, $\mu\text{g}/(\text{ml} \cdot \text{mm})$;

h —— 样品溶液峰高, mm 。

8. 说明

① 实验表明, 当硫酸雾浓度高、含湿量大时, 须进行等速采样。例如硫酸雾浓度在 $100 \sim 400\text{mg}/\text{m}^3$ 范围内, 烟气含湿量在 25% 以上, 采样速度 (采样嘴流速) 超过烟道气流速 30% 时, 所得结果比等速采样时偏低 20%, 和烟尘等速采样规律一致。在经多级净化之后, 硫酸雾浓度在 $10\text{mg}/\text{m}^3$ 以下, 烟气含湿量在 20% 以下时, 等速采样与以二倍于烟气流速的流速采样, 所得结果无明显差异。在已知排气中硫酸雾和含湿量都不高时, 以 $15 \sim 25\text{L}/\text{min}$ 流量恒流采样即可。因样品中硫酸浓度不高, 可用分光光度法或离子色谱法测定。

② 实验表明, 在滤筒后串联两个内装吸收液的冲击式吸收瓶采集硫酸雾, 一般情况下吸收液中均检不出硫酸。当烟气中硫酸雾在 $1000\text{mg}/\text{m}^3$ 以上, 含湿量在 30% 以上时, 采取强制冷却收集冷凝水进行测定的方法, 水中硫酸雾的含量, 最高时相当于 $23\ \text{mg}/\text{m}^3$, 这时滤筒的阻留效率在 98% 左右。浓度低、含湿量低时, 阻留效率高, 一般在 99% 以上, 低浓度时接近

100%。因此，在高浓度、高温度、高湿度情况下，采样时可采取强制冷却收集冷凝水测定和滤筒阻留量相加的办法，提高采样效率。在一般情况下，单用超细玻璃纤维滤筒阻留，可达到较好的效果，而不必用其他滤料多级捕集。

③ 用外标法定量时，所用标准溶液浓度应与被测样品溶液浓度相近，否则测定误差较大。
