

冶炼烟气中砷的监测方法改进

郎雅娣¹, 梁 静¹, 鹿海峰²

(1. 北京市西城区环境监测站, 北京 100055; 2. 北京市环境保护监测中心, 北京 100044)

摘 要: 金属冶炼烟气中的砷大都以颗粒物的形式存在, 对环境造成污染。2010年, 国家颁布了《铜、镍、钴工业污染物排放标准》(GB 25467—2010), 对于废气中砷的监测, 该标准中规定使用《空气和废气砷的测定 二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法(暂行)》(HJ 540—2009)。然而该方法中对于烟气中砷的监测方法存在一定问题, 高氯酸在高温消解过程中易爆炸, 比较危险, 另外采用在锥形瓶内加热至产生白烟的排酸方式不能有效地排净硝酸, 会导致反应无法进行。为此, 就该方法中有组织排放废气中砷的前处理部分提出了改进意见。

关键词: 烟气; 砷; 颗粒物

中图分类号: X831

文献标识码: B

文章编号: 1674-6732(2012)-04-0023-03

Improvement on the Determining Method of Particulate Arsenic and Arsenic Compounds in Stationary Emissions Sources

LANG Ya-di¹, LIANG Jing¹, LU Hai-feng²

(1. Xicheng District Environmental Monitoring Station, Beijing 100055, China; 2. Beijing Environmental Monitoring Center, Beijing 100044, China)

ABSTRACT: Arsenic is mostly in the form of particulate matter in the course of metal smelting, which pollutes the environment. In 2010, the state promulgated the "copper, nickel, cobalt industry emission standards" (GB 25467—2010), which requires the method, "Determination of arsenic in ambient air and exhaust using diethyl dithiocarbamate silver by spectrophotometer (Interim)" (HJ 540—2009) to detect arsenic. But there are certain problems in this method applied to detect arsenic in exhaust. Perchloric acid is explosive and dangerous at high temperature and the nitric acid can not effectively drain which will affect the reaction. In this paper, this method has been improved in the pre-treatment part by the actual laboratory simulation and field verification of the analysis method.

KEY WORDS: stationary emissions sources; arsenic; particulate

砷在地壳中含量并不大, 但是在自然界中广泛存在。砷广泛用于农药、医学、冶炼矿石、除锈剂、毛皮加工和颜料工业, 尤其是金属冶炼行业, 经烟气排入环境中的砷, 主要以固态氧化物和砷酸盐形式悬浮于空气中和沉降到地面, 对环境造成污染。

2010年, 国家颁布了《铜、镍、钴工业污染物排放标准》(GB 25467—2010), 对砷的排放提出了严格的要求。对于废气中砷的监测, 该标准中规定使用《空气和废气砷的测定 二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法(暂行)》(HJ 540—2009)^[1]。然而, 该方法中对于烟气中砷的监测方法存在一定问题, 高氯酸在高温消解过程中易爆炸, 比较危险, 另外采用在锥形瓶内加热至产生白烟的排酸方式不能有效地排净硝酸, 可能导致反应无法进行。为此, 特别就该方法中有组织排放废气中砷的前处理

部分提出改进意见, 并通过实验室模拟和现场验证发现改进后的方法检出限、精密性、准确度均能满足测定的要求。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

烟尘采样器, 可见分光光度计及 10 mm 比色皿, 电热板, 砷化氢发生与吸收装置, 石英纤维滤筒。

无砷锌粒, 砷标准使用液, 硝酸, 硫酸, 过氧化氢溶液(30%), 15% 碘化钾溶液二乙基二硫代氨基甲酸银(Ag·DDC)吸收液, 乙酸铅棉。

收稿日期: 2011-10-12; 修订日期: 2011-10-31

作者简介: 郎雅娣(1983—), 女, 工程师, 本科, 从事环境监测工作。

1.2 样品采集

采样方法按《固定污染源排气中颗粒物测定与气态污染物采样方法》(GB/T 16157)中第4、8章的有关规定执行^[2]。烟枪枪头内滤筒采集颗粒物态砷,根据污染源排放烟气量,控制采样速度和时间,原则上采样体积不少于100 L。样品采集完成后,滤筒用镊子取出包好,放入专用盒中保存。

1.3 样品分析

1.3.1 样品的处理

滤筒样品:滤筒剪碎,置于200 mL容量瓶中,先加25 mL水润湿,再加入25 mL硝酸和几滴过氧化氢,瓶口插一漏斗,在电热板上加热至175℃,剧烈反应并保持微沸状态2 h,然后取下漏斗继续加热至近干。冷却,加入少量水,置于超声清洗器中超声5 min,用定量滤纸过滤,反复5~6次,最后用水洗涤锥形瓶和滤渣,收集滤液和洗涤液于150 mL烧杯中,加入4 mL硫酸,在电热板上加热排酸至溶液剩余约4 mL。冷却,转移至氢发生瓶,加水至50 mL。

1.3.2 标准曲线的绘制

标准曲线的取点和分析步骤详见HJ 540-2009。

1.3.3 样品的测量

处理后样品加入5 mL碘化钾溶液、3 mL氯化亚锡溶液,不必再添加硫酸溶液,摇匀后放置15 min后进行反应,步骤同标准曲线的绘制。

2 结果与讨论

2.1 标准曲线的绘制

以溶液中砷含量为横坐标,扣除空白后的吸光度为纵坐标,绘制校准曲线(表1)。回归方程: $y = 0.002 + 0.020 2x$ 。

表1 砷标准曲线

砷含量/ μg	0.0	1.0	3.0	5.0	10.0	15.0
吸光度 A	0.020	0.043	0.081	0.124	0.229	0.321
$A-A_0$	0	0.023	0.061	0.104	0.209	0.301

2.2 方法检出限

按照《二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法》样品分析的全部步骤,重复7次空白实验,将测定结果换算为样品中的含量,计算7次平行测定的标准偏差,按公式 $MDL = t_{(n-1,0.99)} \times S$ 计算方法检出限^[3]。式中:MDL—方法检出限;n—样品的平行测

定次数;t—自由度为n-1,置信度为99%时的t分布;S—n次平行测定的标准偏差。

重复7次滤筒空白实验,并将测定结果换算为样品中的含量,计算检出限和测定下限,见表2。

表2 检出限、测定下限测定值

序号	空白滤筒吸光度	空白滤筒砷含量/ μg
1	0.023	0.050
2	0.024	0.099
3	0.024	0.099
4	0.025	0.149
5	0.025	0.149
6	0.027	0.248
7	0.028	0.297
平均值/ μg	—	0.156
标准偏差 S/ μg	—	0.088
t 值	—	3.143
检出限/ μg	—	0.28
测定下限/ μg	—	1.12

2.3 方法精密度

采用空白滤筒加标准溶液的方法测定,取3种浓度(应包括一个在测定下限附近的浓度或含量),使用同一批次的滤筒,相同的消解步骤,对每个样品平行测定6次,扣除空白,分别计算不同浓度或含量样品的平均值、标准偏差、相对标准偏差。

空白滤筒中分别加入1.0、5.0、10.0 mL砷标准溶液(1.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$),6次平行测定结果见表3。

表3 精密度测定值

序号	标准物质加入量 1 μg	标准物质加入量 5 μg	标准物质加入量 10 μg
测量值 1/ μg	0.79	4.33	8.96
测量值 2/ μg	0.83	4.46	9.17
测量值 3/ μg	0.88	4.53	9.59
测量值 4/ μg	0.92	4.62	9.87
测量值 5/ μg	0.93	4.65	10.15
测量值 6/ μg	0.95	4.70	10.23
平均值/ μg	0.88	4.55	9.66
标准偏差 S/ μg	0.063	0.137	0.518
相对标准偏差/%	7.1	3.0	5.4

2.4 方法准确度

为了更加接近实际样品,准确度采用滤筒加飞

灰标准物质进行测定。称取 0.200 g 飞灰样品 (11.4 ± 0.3 mg/kg) 和滤膜同时进行消解, 平行测定 6 次, 扣除空白, 计算出样品含量、绝对误差、相对误差。含砷量为 2.28 μg 的飞灰标准物质, 测定结果见表 4。

表 4 准确度测定值

序号	1	2	2	4	5	6	平均值
测量值/ μg	1.88	1.94	2.13	2.30	2.09	2.26	2.10
绝对误差/ μg	—	—	—	—	—	—	-0.18
相对误差/%	—	—	—	—	—	—	-7.9

2.5 现场监测结果

云南某炼铜厂烟道处理设施前后烟气中砷含量的监测结果见表 5。

表 5 云南某炼铜厂烟气砷含量监测结果统计

序号	点位名称	采气量/ L	测定值/ μg	空气中砷浓度/ ($\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$)	评价标准/ ($\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$)
1	处理设施前	520	38.66	0.074	0.5
2	处理设施后	1590	8.56	0.005	

3 结论

《环境空气和废气砷的测定 二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法(暂行)》(HJ 540—2009)中采用硝酸-高氯酸的消解体系, 高氯酸在高温消解过程中易爆炸, 比较危险, 故选择了硝酸-过氧化

氢的消解体系。实验证实, 过氧化氢在酸性环境下氧化能力极强, 该体系可以有效地消解烟气中颗粒物态的砷, 且试剂安全易得, 完全可以替代原消解体系。

硝酸对于该方法有较大干扰, 如不排净硝酸会导致检测结果偏低甚至影响反应的发生。暂行方法中采用在锥形瓶内加热至产生白烟的排酸方式不能有效地排净硝酸, 因为滤筒吸附的硝酸是无法排除的。所以采取先过滤, 合并滤液然后再加热排酸的方式, 这样可以有效地排尽硝酸, 防止硝酸产生的干扰。

由于滤筒吸附性较强, 传统的过滤方式效率极低, 建议在过滤前用超声波清洗器超声 5 min, 反复几次, 可以有效地提高过滤效率。

实验证明, 该方法的精密度和准确度均能满足测定要求, 等速采样采集 100 L 烟气时, 该方法检出限为 0.003 mg/m^3 , 远低于《铜、镍、钴工业污染物排放标准》中的限制要求, 现场验证也得到了较好的结果。

[参考文献]

- [1] HJ 540—2009. 环境空气和废气砷的测定 二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法(暂行)[S].
- [2] 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[S].
- [3] HJ 168—2010. 环境监测 分析方法标准制修订技术导则[S].

· 时讯快递 ·

江苏将出台《大气颗粒物污染防治管理办法》“灰尘量”考核不达标暂停环评

近日, 江苏省政府法制办发布了《江苏省大气颗粒物污染防治管理办法》(征求意见稿), 这意味着该办法出台后, 容易产生扬尘、粉尘的工地施工、交通运输等都要被“管起来”。同时, 如果违反相关规定, 江苏也将开出最严罚单。

征求意见稿给出了大气颗粒物的定义, 指工程施工、工业生产、物料转运与堆放、交通运输、开山采石、绿化养护、露天焚烧、烟花爆竹燃放、餐饮经营等活动中直接排放的烟尘、粉尘和扬尘等固态物质。南京大学大气科学系教授刘红年介绍, 空气中以 PM_{2.5} 为代表的细颗粒物主要来自于燃煤、工地扬尘和汽车尾气。南京信息工程大学专家研究发现, 南京市扬尘和建筑尘是 PM_{2.5} 最主要的“贡献”源。

具体措施为: 1. “灰尘量”考核不达标, 暂停相关环评。2. 风速达 5 级以上, 停止房屋爆破或拆除。3. 渣土运输要有“许可证”, 违规将被罚。4. 露天烧烤不得开在居民区等公共场所。

(摘自江苏环保网)