

# 国家环境保护总局标准

## 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

Stationary source emission—Determination of chromate fog—  
Diphenyl carbazide spectrophotometric method

### 1 适用范围

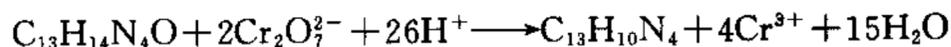
- 1.1 本标准适用于固定污染源有组织排放和无组织排放的铬酸雾测定。
- 1.2 在无组织排放样品分析中,当采样体积为 60 L 时,方法的检出限为  $5 \times 10^{-4} \text{ mg/m}^3$ ,方法的定量测定浓度范围为  $1.8 \times 10^{-3} \sim 30.3 \text{ mg/m}^3$ ;在有组织排放样品分析中,当采样体积为 30 L 时,方法的检出限为  $5 \times 10^{-3} \text{ mg/m}^3$ ,方法的定量测定浓度范围为  $1.8 \times 10^{-2} \sim 12 \text{ mg/m}^3$ 。
- 1.3 在有还原性物质存在的条件下,铬酸雾的测定受到明显干扰。

### 2 定义

铬酸雾:指以气雾状态存在的铬酸或可溶性铬酸盐,本标准以测定其中的六价铬为基础,以铬酸计。

### 3 方法原理

固定污染源有组织排放的铬酸雾用玻璃纤维滤筒吸附后,用水溶解;无组织排放的铬酸雾用水吸收。在酸性条件下,铬酸中的六价铬与二苯基碳酰二肼作用,生成玫瑰红色的化合物,该化合物的吸光度和六价铬的浓度成正比,在 540 nm 波长处用分光光度法测定,反应式如下:



### 4 引用标准

下列标准所包含的条文,通过在本标准中的引用而构成为本标准的条文。

GB 16297—1996 大气污染物综合排放标准

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

### 5 试剂和材料

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。

- 5.1 乙醇:95%。
- 5.2 硫酸: $\rho=1.84 \text{ g/ml}$ 。
- 5.3 二苯基碳酰二肼。
- 5.4 重铬酸钾:基准试剂。
- 5.5 硫酸溶液:1+9。

用量筒量取  $\rho=1.84 \text{ g/ml}$  硫酸(5.2)100 ml,缓慢(边搅拌)倒入约 500 ml 水中,转移至 1 000 ml 容量瓶中,用水稀释到标线。

### 5.6 二苯基碳酰二肼溶液

称取 0.05 g 二苯基碳酰二肼(5.3),溶于 40 ml 95%乙醇(5.1)中,加入 1+9 硫酸溶液(5.5)80 ml,摇匀,放入冰箱中保存。此试剂应无色,颜色改变即不宜使用。

### 5.7 六价铬标准储备液: $c(\text{Cr}^{6+})=0.100 \text{ mg/ml}$ 。

称取预先在 110℃ 烘干两小时并在干燥器中冷却 30 min 的基准试剂重铬酸钾(5.5)0.2829 g,用少量水溶解后,移入 1000 ml 容量瓶中,稀释至标线,摇匀。

### 5.8 六价铬标准溶液: $c(\text{Cr}^{6+})=1.00 \mu\text{g/ml}$ 。

吸取 5.00 ml 六价铬标准储备液(5.7)于 500 ml 容量瓶中,用蒸馏水稀至标线,摇匀。

## 6 仪器

### 6.1 分光光度计:附 1 cm 比色皿。

### 6.2 具塞磨口锥形瓶:250 ml。

### 6.3 采样仪器

#### 6.3.1 有组织排放监测采样仪器

按照 GB/T 16157—1996 中 8 节颗粒物采样配置采样仪器。

##### 6.3.1.1 采样管

采用不锈钢材质,头部具有滤筒夹的采样管。

##### 6.3.1.2 样品收集装置

与采样管头部滤筒夹相匹配的玻璃纤维(无胶)滤筒。

##### 6.3.1.3 流量计量装置

根据等速采样方法,配置相应的流量计量装置。

##### 6.3.1.4 抽气泵

根据选用的等速采样方法配置适当的抽气泵。

##### 6.3.1.5 连接管

内衬聚四氟乙烯薄膜的乳胶管或硅橡胶管。

#### 6.3.2 无组织排放监测采样仪器

##### 6.3.2.1 引气管

采用聚乙烯或聚四氟乙烯软管,头部接装一个玻璃漏斗。

##### 6.3.2.2 样品吸收装置

U 型多孔玻板吸收管,25 ml。

##### 6.3.2.3 流量计量装置

参考 GB/T 16157—1996 中 9.3.6 配置流量计量装置。

##### 6.3.2.4 抽气泵

参考 GB/T 16157—1996 中 9.3.7 配置抽气泵。

##### 6.3.2.5 连接管

聚乙烯、聚四氟乙烯软管,或内衬聚四氟乙烯薄膜的硅橡胶管。

## 7 样品采集和保存

### 7.1 有组织排放样品采集

#### 7.1.1 采样位置和采样点

按 GB/T 16157—1996 中 4.2.1 和 4.2.4 确定采样位置和采样点。

#### 7.1.2 采样装置的连接

采样前要彻底清洗采样管的采样嘴和弯管,并吹干。将玻璃纤维滤筒装入采样管头部的滤筒夹内,

根据所选择的等速采样方法,按照 GB/T 16157—1996 中 8 的有关部分连接好采样系统,连接管要尽可能短,并检查系统的气密性和可靠性。

### 7.1.3 样品采集

将装有玻璃纤维滤筒的采样管伸入排气筒内的采样点,按颗粒物等速采样原理确定采样流量,根据铬酸雾浓度适当选择采样时间,同时测定必要的温度、压力等参数。

### 7.1.4 样品保存

采样完毕后,小心取出滤筒,放入具塞 250 ml 磨口锥形瓶中,并用少量蒸馏水冲洗采样嘴及弯管,洗涤液并入锥形瓶中,盖好瓶塞,带回实验室。采样嘴用棉签擦干,弯管用吸球吹干后备用。样品密闭保存,于 7 天内分析完毕。

## 7.2 无组织排放样品采集

### 7.2.1 采样位置和采样点

按 GB 16297—1996 中附录 C 确定无组织排放监控点的位置,或按其他特定要求确定采样点。

### 7.2.2 连接采样装置

按照引气管、吸收管、流量计量装置和抽气泵的顺序连接采样系统,连接管要尽可能短,如无必要可不接引气管。按 GB/T 16157—1996 中 9.4 的要求检查采样系统的气密性和可靠性。

### 7.2.3 样品采集

在 25 ml U 型玻板吸收管中装入 5.0 ml 蒸馏水,接入采样系统,以 0.5 L/min 的流量采气 30~60 min,记录采气时间、环境温度和气压。

### 7.2.4 样品保存

采样结束后,用聚四氟乙烯薄膜封住吸收管的进、出口,再用乳胶管将进、出口密封,带回实验室分析。样品应尽快分析,如不能及时分析,应密封保存,时间不超过 24 h。

## 8 分析步骤

### 8.1 绘制校准曲线

#### 8.1.1 标准色列的配制

取 7 支 25 ml 具塞比色管,按下表配制标准色列。

管 号	1	2	3	4	5	6	7
六价铬标准液(1.00 $\mu\text{g}/\text{ml}$ ),ml	0	1.00	2.00	4.00	6.00	8.00	10.00
蒸馏水,ml	10.00	9.00	8.00	6.00	4.00	2.00	0
六价铬, $\mu\text{g}$	0	1.00	2.00	4.00	6.00	8.00	10.00

#### 8.1.2 显色

于上述比色管(8.1.1)中加入二苯基碳酰二肼溶液(5.6)3.00 ml,加蒸馏水稀至标线,摇匀。放置 10 min 后,在波长 540 nm 处,以蒸馏水为参比,用 1 cm 比色皿,测定各管的吸光度  $A$ 。

#### 8.1.3 校准曲线的绘制

将上述标准色列溶液测得的吸光度(8.1.2)扣除试剂空白(零浓度)的吸光度  $A_0$ ,便得到校正吸光度  $Y$ 。以校正吸光度  $Y$  为纵坐标,以六价铬含量  $X(\mu\text{g})$  为横坐标,绘制校准曲线,并计算其线性回归方程。

## 8.2 样品测定

### 8.2.1 无组织排放样品的测定

将吸收管中的吸收液移入 25 ml 具塞比色管中,并用 10 ml 蒸馏水分 3 次冲洗吸收管,洗涤液并入具塞比色管中,以下按(8.1)校准曲线绘制相同的步骤进行样品分析,测定各样品的吸光度  $A$ 。

### 8.2.2 有组织排放样品测定

在放有滤筒的锥形瓶(7.1.4)中,加 50~70 ml 煮沸的蒸馏水,小心捣碎滤筒,振摇数分钟后,将溶液滤入 250 ml 容量瓶中,用适量热蒸馏水洗涤滤筒残渣 3~5 次,洗涤液并入容量瓶中。待滤液冷却至室温后,用蒸馏水稀至标线,摇匀,即为样品溶液。同时取一个同批号的滤筒放入 250 ml 锥形瓶中,同样品处理操作,滤入 250 ml 容量瓶中,作为滤筒空白溶液。分别从 250 ml 容量瓶中取出适量的样品溶液和滤筒空白溶液移入 25 ml 具塞比色管,按(8.1)校准曲线绘制的步骤进行实样分析,测定样品和滤筒空白的吸光度  $A$  和  $A_1$ 。

## 9 计算和结果表示

### 9.1 无组织排放样品中铬酸雾浓度的计算和表示

9.1.1 由(8.2.1)测定的无组织排放样品吸光度  $A$  在校准曲线上查出样品中六价铬的含量  $X(\mu\text{g})$ ,也可由回归方程式计算出样品中六价铬的含量  $X(\mu\text{g})$ 。

9.1.2 样品中铬酸雾的浓度  $c(\text{mg}/\text{m}^3)$ 用下式计算:

$$c = \frac{X}{V_{\text{nd}}} \times 2.27$$

式中:  $X$ ——样品中所含六价铬的量,  $\mu\text{g}$ ;

$V_{\text{nd}}$ ——换算成标准状态下的干采气体积( $0^\circ\text{C}$ ,  $101.325 \text{ kPa}$ ),  $\text{L}$ ;

2.27——六价铬换算成铬酸雾的系数。

### 9.2 有组织排放样品中铬酸雾浓度的计算和表示

9.2.1 由(8.2.2)样品和滤筒空白的吸光度  $A$  和  $A_1$  在校准曲线上查出所取样品和滤筒空白溶液的六价铬含量  $X(\mu\text{g})$  及  $X_1(\mu\text{g})$ 。也可由回归方程进行计算。

9.2.2 样品中铬酸雾浓度  $c(\text{mg}/\text{m}^3)$ 用下式计算

$$c = \frac{(X - X_1) \times 250}{V_t \times V_{\text{nd}}} \times 2.27$$

式中:  $X$ ——分析样品溶液的六价铬含量,  $\mu\text{g}$ ;

$X_1$ ——分析滤筒空白溶液的六价铬含量,  $\mu\text{g}$ ;

250——滤筒浸取液的总体积,  $\text{ml}$ ;

$V_t$ ——分析所取样品和滤筒空白溶液的体积,  $\text{ml}$ ;

$V_{\text{nd}}$ ——换算成标准状态下的干采气体积( $0^\circ\text{C}$ ,  $101.325 \text{ kPa}$ ),  $\text{L}$ ;

2.27——六价铬换算成铬酸雾的系数。

按 GB/T 16157—1996 中 10.1 或 10.2 计算  $V_{\text{nd}}$  值。

### 9.3 铬酸雾有组织排放的“排放浓度”计算

按 GB/T 16157—1996 中 11.1.2 或 11.1.4 计算铬酸雾的“排放浓度”。

### 9.4 铬酸雾有组织排放的“排放速率( $\text{kg}/\text{h}$ )”计算

按 GB/T 16157—1996 中 11.4 计算铬酸雾的“排放速率”。

### 9.5 铬酸雾的“无组织排放监控浓度值”计算

9.5.1 按下式计算一个无组织排放监控点的铬酸雾平均浓度:

$$c = \frac{\sum_{i=1}^n c_i}{n}$$

式中:  $c$ ——一个无组织排放监控点的铬酸雾平均浓度;

$c_i$ ——一个样品中的铬酸雾浓度;

$n$ ——一个无组织排放监控点采集的样品数。

9.5.2 “无组织排放监控浓度值”的计算:

按 GB 16297—1996 附录 C 中 C2.3 计算铬酸雾的“无组织排放监控浓度值”。

## 10 精密度和准确度

### 10.1 精密度

经五个实验室测定浓度为  $0.19 \text{ mg/m}^3$  和  $20.8 \text{ mg/m}^3$  的铬酸雾统一样品,得到方法精密度数据见下表:

统一样品浓度	0.19	20.8
重复性标准偏差	0.062	0.39
重复性相对标准偏差	3.3%	1.9%
重复性	0.017	1.1
再现性标准偏差	0.010	1.7
再现性相对标准偏差	5.4%	8.2%
再现性	0.028	4.7

### 10.2 准确度

五个实验室测定浓度为  $0.19 \text{ mg/m}^3$  的铬酸雾统一样品,测定总均值的相对误差为 3.5%;各实验室测定均值的相对误差于 0.88%~9.6%。

五个实验室测定浓度为  $20.8 \text{ mg/m}^3$  的铬酸雾统一样品,测定总均值的相对误差为 3.2%;各实验室测定均值的相对误差于 3.2%~10.4%。

#### 附加说明:

本标准由国家环境保护总局科技标准司提出。

本标准由中船总公司第九设计院负责起草。

本标准主要起草人:吴嘉莉、黄 莎。

本标准委托中国环境监测总站负责解释。