

HJ

国家环境保护总局标准

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

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

1999-08-18 发布

2000-01-01 实施

国家环境保护总局 发布

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

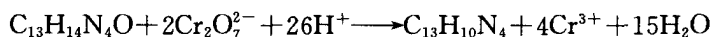
- 1.1 本标准适用于固定污染源有组织排放和无组织排放的铬酸雾测定。
- 1.2 在无组织排放样品分析中,当采样体积为 60 L 时,方法的检出限为 $5 \times 10^{-4} \text{ mg/m}^3$,方法的定量测定浓度范围为 $1.8 \times 10^{-3} \sim 30.3 \text{ mg/m}^3$;在有组织排放样品分析中,当采样体积为 30 L 时,方法的检出限为 $5 \times 10^{-3} \text{ mg/m}^3$,方法的定量测定浓度范围为 $1.8 \times 10^{-2} \sim 12 \text{ mg/m}^3$ 。
- 1.3 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 16157—1996 固定污染源排气中颗粒物测定和气体污染物采样方法。

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。此试剂应为无色, 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°C 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 1 000 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 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, 25ml。

6.3.2.3 流量计量装置

参考 GB 16157—1996 中 9.3.6 配置流量计量装置。

6.3.2.4 抽气泵

参考 GB 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 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 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 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, μg	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 (μg) 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 (μg), 也可由回归方程式计算出样品中六价铬的含量 X (μg)。

9.1.2 样品中铬酸雾的浓度 c (mg/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, μg ;

V_{nd} ——换算成标准状态下的干采气体积 (0°C , 101.325kPa), 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 (μg) 及 X_1 (μg)。也可由回归方程进行计算。

9.2.2 样品中铬酸雾浓度 c (mg/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, μg ;

X_1 ——分析滤筒空白溶液的六价铬含量, μg ;

250——滤筒浸取液的总体积, ml;

V_t ——分析所取样品和滤筒空白溶液的体积, ml;

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

2.27——六价铬换算成铬酸雾的系数。

按 GB 16157—1996 中 10.1 或 10.2 计算 V_{nd} 值。

9.3 铬酸雾有组织排放的“排放浓度”计算

按 GB 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 (kg/h)”计算

按 GB 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 mg/m^3 和 20.8 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 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 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。