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5×10^{-4} mg/m³，方法的定量测定浓度范围为1.8×10^{-3}～30.3 mg/m³；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5×10^{-3} mg/m³，方法的定量测定浓度范围为1.8×10^{-2}～12 mg/m³。

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：

$$C_{13}H_{14}N_4O+2Cr_2O_7^{2-}+26H^+\longrightarrow C_{13}H_{10}N_4+4Cr^{3+}+15H_2O$$

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的分析纯试剂和蒸馏水。

5.1 乙醇：95%。

5.2 硫酸：ρ=1.84 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ρ=1.84 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。

国家环境保护总局1999-08-18批准　　2000-01-01实施

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（Cr^{6+}）=0.100 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 1 000 ml 容量瓶中，稀释至标线，摇匀。

5.8 六价铬标准溶液：c（Cr^{6+}）=1.00 μg/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（1.00μg/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/m³）用下式计算

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

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℃，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/m³）用下式计算

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

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℃，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/m³ 和 20.8 mg/m³ 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/m³ 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/m³ 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。

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

*

中国环境科学出版社出版发行
（100036 北京海淀区普惠南里14号）
北京市燕山印刷厂印刷

版权专有 不得翻印

*

1999年11月第 一 版 开本 880×1230 1/16
1999年11月第一次印刷 印张 1/2
印数 1—3 000 字数 16千字
统一书号：1380135·013
定价：6.00元