

F-HZ-HJ-DQ-0178

工业废气—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

1 范围

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

在无组织排放样品分析中，当采样体积为 60L 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 30L 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 $1.8 \times 10^{-2} \sim 12 \text{mg/m}^3$ 。

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 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 540nm 波长处用分光光度法测定。

3 试剂

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。

3.1 乙醇：95%。

3.2 硫酸： $\rho=1.84 \text{g/mL}$ 。

3.3 二苯基碳酰二肼。

3.4 重铬酸钾：基准试剂。

3.5 硫酸溶液：1+9。用量筒量取 $\rho=1.84 \text{g/mL}$ 硫酸（3.2）100mL，缓慢（边搅拌）倒入约 500mL 水中，转移至 1000mL 容量瓶中，用水稀释到标线。

3.6 二苯基碳酰二肼溶液，称取 0.05g 二苯基碳酰二肼（3.3），溶于 40mL 95%乙醇（3.1）中，加入 1+9 硫酸溶液（3.5）80mL，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。

3.7 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 30min 的基准试剂重铬酸钾（3.5）0.2829g，用少量水溶解后，移入 1000mL 容量瓶中，稀释至标线，摇匀。

3.8 六价铬标准溶液： $c(\text{Cr}^{6+})=1.00 \mu\text{g/mL}$ 。吸取 5.00mL 六价铬标准储备液（3.7）于 500mL 容量瓶中，用蒸馏水稀至标线，摇匀。

4 仪器

4.1 分光光度计：附 1cm 比色皿。

4.2 具塞磨口锥形瓶：250mL。

4.3 采样仪器

4.3.1 有组织排放监测采样仪器：按照 F-HZ-HJ-DQ-0175 中 8 节颗粒物采样配置采样仪器。

4.3.1.1 采样管，采用不锈钢材质，头部具有滤筒夹的采样管。

4.3.1.2 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。

4.3.1.3 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。

4.3.1.4 抽气泵，根据选用的等速采样方法配置适当的抽气泵。

4.3.1.5 连接管，内衬聚四氟乙烯薄膜的乳胶管或硅橡胶管。

4.3.2 无组织排放监测采样仪器

4.3.2.1 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。

4.3.2.2 样品吸收装置，U 型多孔玻板吸收管，25mL。

4.3.2.3 流量计量装置

主要部件包括：

- a) 干燥器。为了保护流量计和抽气泵，并使气体干燥。干燥器容积应不少于 200mL，干燥剂可用变色硅胶或其他相应的干燥剂。
- b) 温度计。测量通过转子流量计或累积流量计的气体温度，可用水银温度计或其他型式温度计，其精确度应不低于 2.5%，温度范围-10~60℃，最小分度值应不大于 2℃。
- c) 真空压力表。测量通过转子流量计或累积流量计气体压力，其精确度应不低于 4%。
- d) 转子流量计。控制和计量采气流量，当用多孔筛板吸收瓶时，流量范围为 0~1.5L/min，当用其他型式吸收瓶时，流量计流量范围要与吸收瓶最佳采样流量相匹配，精确度应不低于 2.5%。
- e) 累积流量计。用以计量总的采气体积，精确度应不低于 2.5%。
- f) 流量调节装置。用针形阀或其他相应阀门调节采样流量，流量波动应保持在±10%以内。

4.3.2.4 抽气泵。采样动力，可用隔膜泵或旋片式抽气泵，抽气能力应能克服烟道及采样系统阻力。当流量计装置放在抽气泵出口端时，抽气泵应不漏气。

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。

5 采样

5.1 有组织排放样品采集

5.1.1 采样位置和采样点：按 F-HZ-HJ-DQ-0175 中 4.2.1 和 4.2.4 确定采样位置和采样点。

5.1.2 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 F-HZ-HJ-DQ-0175 中第 8 节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。

5.1.3 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。

5.1.4 样品保存。采样完毕后，小心取出滤筒，放入具塞 250mL 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。

5.2 无组织排放样品采集

5.2.1 采样位置和采样点

按本方法附录确定无组织排放监控的位置，或按其他特定要求确定采样点。

5.2.2 连接采样装置。按照引气管、吸收管、流量计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 F-HZ-HJ-DQ-0175 中 9.4 的要求检查采样系统的气密性和可靠性。

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

5.2.4 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 24h。

6 操作步骤

6.1 绘制校准曲线

6.1.1 标准色液的配制

取 7 支 25mL 具塞比色管，按下表配制标准色液。

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

6.1.2 显色。于上述比色管（6.1.1）中加入二苯基碳酰二肼溶液（3.6）3.00mL，加蒸馏水稀至标线，摇匀。放置 10min 后，在波长 540nm 处，以蒸馏水为参比，用 1cm 比色皿，测定各管的吸光度 A 。

6.1.3 校准曲线的绘制。将上述标准色列溶液测得的吸光度（6.1.2）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。

6.2 样品测定

6.2.1 无组织排放样品的测定。将吸收管中的吸收液移入 25mL 具塞比色管中，并用 10mL 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（6.1）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 。

6.2.2 有组织排放样品测定

在放有滤筒的锥形瓶（5.1.4）中，加 50~70mL 煮沸的蒸馏水，小心捣碎滤筒，振摇数分钟后，将溶液滤入 250mL 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 250mL 锥形瓶中，同样品处理操作，滤入 250mL 容量瓶中，作为滤筒空白溶液。分别从 250mL 容量瓶中取出适量的样品溶液和滤筒空白溶液移入 25mL 具塞比色管，按（6.1）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 。

7 结果计算

7.1 无组织排放样品中铬酸雾浓度的计算和表示

7.1.1 由（6.2.1）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 ）。

7.1.2 样品中铬酸雾的浓度 c （ mg/m^3 ）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。

7.2 有组织排放样品中铬酸雾浓度的计算和表示

7.2.1 由（6.2.2）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。

7.2.2 样品中铬酸雾浓度 c （ mg/m^3 ）用下式计算

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

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℃，101.325kPa），L；

2.27 ——六价铬换算成铬酸雾系数。

V_{nd} 的计算：

a) 使用转子流量计时的体积计算

当转子流量计前装有干燥器时，标准状态下干排气采气体积按下式计算：

$$V_{nd} = 0.27Q_r \sqrt{\frac{B_a + P_r}{M_{sd}(273 + t_r)}} \cdot t$$

式中： V_{nd} ——标准状态下采气体积，L；

Q_r ——采样流量，L/min；

M_{sd} ——干排气气体分子量，kg/kmol；

P_r ——转子流量计前气体压力，Pa；

t_r ——转子流量计前气体温度，℃；

t ——采样时间，min。

当被测气体的干气体分子量近似于空气时，标准状态下干气体体积按下式计算：

$$V_{nd} = 0.05Q_r \sqrt{\frac{B_a + P_r}{273 + t_r}} \cdot t$$

b) 使用干式累积流量计时的体积计算

使用干式累积流量计，流量计前装有干燥器，标准状态下干气体体积按下式计算：

$$V_{nd} = K(V_2 - V_1) \frac{273}{273 + t_d} \cdot \frac{B_a + P_d}{101300}$$

式中： V_1, V_2 ——采样前后累积流量计的读数，L；

t_d ——流量计前气体温度，℃；

P_d ——流量计前气体压力，Pa；

K ——流量计的修正系数。

7.3 铬酸雾有组织排放的“排放浓度”计算

7.3.1 铬酸雾的平均浓度按下式计算：

$$\bar{C}' = \frac{\sum_{i=1}^n C'_i}{n}$$

式中： $\bar{C}'$ ——铬酸雾的平均浓度，mg/m³；

n ——采集的样品数。

7.3.2 周期性变化的生产设备，若需确定时间加权平均浓度，则按下式计算：

$$\bar{C}' = \frac{C'_1 t_1 + C'_2 t_2 \dots + C'_n t_n}{t_1 + t_2 \dots + t_n}$$

式中： $\bar{C}'$ ——时间加权平均浓度，mg/m³；

$C'_1, C'_2 \dots C'_n$ ——铬酸雾在 $t_1, t_2 \dots t_n$ 时段内的浓度，mg/m³；

$t_1, t_2 \dots t_n$ ——铬酸雾浓度为 $C'_1, C'_2 \dots C'_n$ 时的时间段，min。

7.4 铬酸雾有组织排放的“排放速率 (kg/h)”计算

$$G = \bar{C}' \cdot Q_{sn} \times 10^{-6}$$

式中： G ——铬酸雾的排放速率，kg/h；

Q_{sn} ——标准状态下干排气流量，m³/h。

标准状态下干排气流量 Q_{sn} 按下式计算：

$$Q_{sn} = Q_s \cdot \frac{B_a + P_s}{101300} \cdot \frac{273}{273 + t_s} (1 - X_{sw})$$

式中： Q_{sn} ——标准状态下干排气流量， m^3/h ；

B_a ——大气压力，Pa；

P_s ——排气静压，Pa；

t_s ——排气温度，

X_{sw} ——排气中水分含量体积百分数，%。

7.5 铬酸雾的“无组织排放监控浓度值”计算

7.5.1 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。

7.5.2 “无组织排放监控浓度值”的计算：

按本方法附录中 2.3 计算铬酸雾的“无组织排放监控浓度值”。

8 精密度和准确度

8.1 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 (mg/m^3)	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

8.2 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 的铬酸雾的统一样品，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%。

9 参考文献

9.1 中国标准出版社编，中国环境保护标准汇编：废气废水废渣分析方法，pp.277~281,中国标准出版社，北京，2000 (HJ/T 29-1999)

9.2 GB 16297—1996 大气污染物综合排放标准

9.3 GB/T 16157—1996 固定污染源排气中颗粒物测定与气态污染采样方法

附录：无组织排放监控点设置方法

1 由于无组织排放的实际情况是多种多样的，故本附录仅对无组织排放监控点的设置进行原则性指导，实际监测时应根据情况因地制宜设置监控点。

2 单位周界监控点的设置方法。当方法规定监控点设于单位周界时，监控点按下述原则和方法设置。

2.1 下列各点为必须遵循的原则

- 2.1.1 监控点一般应设于周界外 10m 范围内，但若现场条件不允许（例如周界延和岸分布），可将监控点移至周界内侧。
- 2.1.2 监控点应设于周界浓度最高点。
- 2.1.3 若经估算预测，无组织排放的最大落地浓度区域超出 10m 范围之外，将监控点设置在该区域之内。
- 2.1.4 为了确定浓度的最高点，实际监控点最多可设置 4 个。
- 2.1.5 设点高度范围为 1.5m 至 15m。
- 2.2 下述设点方案仅为示意，供实际监测时参考。
- 2.2.1 当具有明显风向和风速时，可参考附录图 1 设点。
- 2.2.2 当无明显风向和风速时，可根据情况于可能的浓度最高处设置 4 个点。
- 2.3 由 4 个监控点分别测得的结果，以其中的浓度最高点计值。

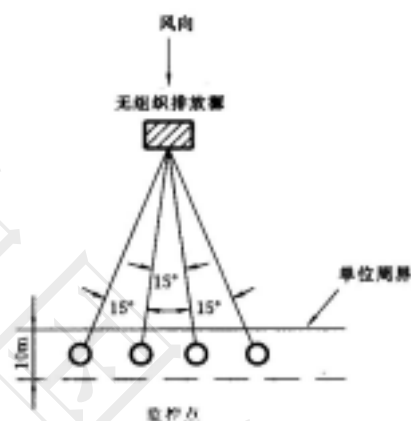


图 C1

附录图 1

- 3 在排放源上、下风向分别设置参照点和监控点的方法。
- 3.1 下列各点为必须遵循的原则
- 3.1.1 于无组织排放源的上风向设参照点，下风向设监控点。
- 3.1.2 监控点应设于排放源下风向的浓度最高点，不受单位周界的限制。
- 3.1.3 为了确定浓度最高点，监控点最多可设 4 个。
- 3.1.4 参照点应以不受被测无组织排放源影响，可以代表监控点的背景浓度为原则。参照点只设 1 个。
- 3.1.5 监控点和参照点距无组织排放源最近不应小于 2m。
- 3.2 下述设点方案仅为示意，供实际监测时参考。
- 3.2.1 当具有明显风向和风速时，可参考附录图 2 设点。
- 3.3 按上述参考方案的监测结果，以 4 个监控点中的浓度最高点测值与参照点浓度之差计值。

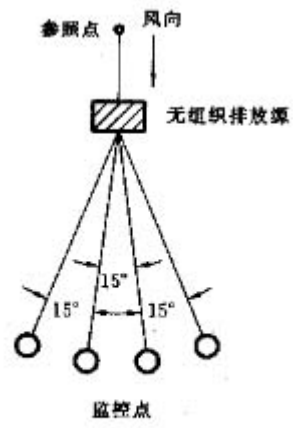


图 C2

附录图 2