

中华人民共和国国家环境保护标准

HJ 779-2015

环境空气 六价铬的测定 柱后衍生离子色谱法

**Ambient air-Determination of hexavalent chromium (VI)
-Ion chromatography with post-column method**

(发布稿)

本电子版为发布稿。请以中国环境科学出版社出版的正式标准文本为准。

2015-12-04 发布

2016-01-01 实施

环 境 保 护 部 发 布

杭州科晓化工设备有限公司

目 次

前 言	ii
1 适用范围	1
2 规范性引用文件	1
3 方法原理	1
4 干扰及消除	1
5 试剂和材料	1
6 仪器和设备	3
7 样品	3
8 分析步骤	4
9 结果计算与表示	5
10 精密度和准确度	6
11 质量保证和质量控制.....	6
12 废物处理	7
13 注意事项	7

前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》和《中华人民共和国大气污染防治法》，保护环境，保障人体健康，规范环境空气颗粒物中六价铬的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定环境空气颗粒物中六价铬的离子色谱法。

本标准首次发布。

本标准由环境保护部科技标准司组织制订。

本标准主要起草单位：中国环境监测总站、国家环境分析测试中心。

本标准验证单位：北京市环境保护监测中心、北京市朝阳区环境保护监测站、天津市环境监测中心、江苏省环境监测中心、湖南省环境监测中心站、重庆市环境监测中心、四川省环境监测总站。

本标准环境保护部 2015 年 12 月 4 日批准。

本标准自 2016 年 1 月 1 日起实施。

本标准由环境保护部解释。

环境空气 六价铬的测定 柱后衍生离子色谱法

警告：本方法使用的重铬酸钾和二苯碳酰二肼有剧毒，操作时应避免接触皮肤和衣物。

1 适用范围

本标准规定了测定环境空气颗粒物中六价铬的离子色谱法。

本标准适用于环境空气颗粒物中六价铬的测定。

当采样体积为 21 m^3 （标准状态），提取液体积为 10 ml ，进样量为 1 ml 时，本方法的检出限为 0.005 ng/m^3 ，测定下限为 0.020 ng/m^3 。

2 规范性引用文件

本标准内容引用了下列文件或其中的条款。凡是不注明日期的引用文件，其有效版本适用于本标准。

HJ/T 194 环境空气质量手工监测技术规范

HJ 93 环境空气颗粒物（ PM_{10} 和 $\text{PM}_{2.5}$ ）采样器技术要求及检测方法

HJ 618 环境空气 PM_{10} 和 $\text{PM}_{2.5}$ 的测定 重量法

3 方法原理

环境空气颗粒物中，以铬酸盐及重铬酸盐形式存在的六价铬被采集到经碱性处理的纤维素滤膜上，在碱性条件下经超声提取、阴离子色谱柱分离后，与显色剂二苯碳酰二肼形成化合物，用紫外可见检测器于 530 nm 处测定该化合物的吸光度，吸光度与样品中六价铬的浓度成正比。

4 干扰及消除

当环境空气中二价铁、亚硝酸盐、硫代硫酸盐等强还原性离子浓度较高时，可与六价铬发生氧化还原反应，从而产生负干扰。可溶性三价铁离子含量较高也会对测定产生负干扰。采用在碱性环境下的提取与测定可抑制六价铬的转化，且可避免三价铁离子的干扰。

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化学试剂。实验用水为电阻率 ≥ 18.2

MΩ·cm 的去离子水。

5.1 碳酸氢钠 (NaHCO₃): 优级纯。

5.2 硫酸铵: $\rho[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]=1.77 \text{ g/ml}$, 优级纯。

5.3 氨水: $\rho(\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O})=0.91 \text{ g/ml}$, 优级纯。

5.4 二苯碳酰二肼 (C₁₃H₁₄N₄O)。

5.5 甲醇: $\rho(\text{CH}_3\text{OH})=0.79 \text{ g/ml}$, HPLC 级, 纯度大于 99.9 %。

5.6 硫酸: $\rho(\text{H}_2\text{SO}_4)=1.84 \text{ g/ml}$, 优级纯。

5.7 重铬酸钾 (K₂Cr₂O₇): 基准试剂或优级纯。

称取 5.0 g 重铬酸钾于瓷坩埚中, 放入烘箱于 105 °C 烘 2 h, 冷却至室温后置于干燥器内保存, 备用。

5.8 碳酸氢钠溶液: $c(\text{NaHCO}_3)=0.12 \text{ mol/L}$ 。

称取 5.0 g 碳酸氢钠 (5.1), 溶解于水中, 稀释定容至 500 ml。

5.9 碳酸氢钠溶液: $c(\text{NaHCO}_3)=20 \text{ mmol/L}$ 。

称取 3.36 g 碳酸氢钠 (5.1), 溶解于水中, 稀释定容至 2000 ml。

5.10 重铬酸钾贮备溶液: $\rho(\text{Cr(VI)})=1000 \text{ mg/L}$ 。

准确称取 0.2829 g 重铬酸钾 (5.7) 溶于水中, 转移至 100 ml 容量瓶中, 稀释定容至刻线。也可购买市售有证标准物质或者有证标准溶液。

5.11 重铬酸钾中间溶液: $\rho(\text{Cr(VI)})=10 \text{ mg/L}$ 。

准确移取 0.5 ml 重铬酸钾贮备溶液 (5.10) 于 50 ml 容量瓶中, 用碳酸氢钠溶液 (5.9) 稀释定容至刻线。

5.12 重铬酸钾标准使用液: $\rho(\text{Cr(VI)})=100 \text{ ng/ml}$ 。

准确移取 0.5 ml 重铬酸钾中间溶液 (5.11) 于 50 ml 容量瓶中, 用碳酸氢钠溶液 (5.9) 稀释定容至刻线。

5.13 淋洗液: 250 mmol/L 硫酸铵+100 mmol/L 氢氧化铵。

称取 66 g 硫酸铵 (5.2) 溶解于水中, 加入 14 ml 氨水 (5.3), 摇匀, 稀释定容至 2000 ml。立即转移到淋洗液瓶中, 可加氮气保护, 以减缓碱性淋洗液吸收空气中的 CO₂ 而失效。

5.14 衍生试剂

称取 0.50 g 二苯碳酰二肼 (5.4), 溶解于甲醇 (5.5) 中, 并用甲醇 (5.5) 稀释至 100 ml。

将 28 ml 浓硫酸（5.6）缓缓加入 300 ml 水中，并稀释至 500 ml。将二苯碳酰二肼甲醇溶液转移至硫酸水溶液中，加水稀释至 1000 ml，并转移到衍生剂试剂瓶中，可加氮气，压力 6 psi ~9 psi (1psi=6.89475×10³Pa)，防止气泡产生。需避光保存，保存时间不应超过 3 d。

5.15 采样滤膜：纤维素质，47 mm。

5.16 水性微孔滤膜：孔径 0.22 μm。

5.17 滤膜盒：聚四氟乙烯（PTFE）或聚苯乙烯（PS）材质。

5.18 氮气：纯度≥99.999%。

6 仪器和设备

6.1 环境空气颗粒物采样设备：采样装置由采样头、采样泵和流量计组成。采样头配备不同切割器可采集 TSP、PM₁₀ 和 PM_{2.5} 颗粒物；流量计为小流量，量程<30 L/min；流量示值误差≤2%；其他性能和技术指标应符合 HJ 93 规定。

6.2 离子色谱仪：具柱后衍生装置及紫外可见检测器。

6.3 色谱柱：阴离子分离柱（聚二乙烯基苯/乙基乙烯苯基质、具有烷醇季铵功能团、亲水性、高容量色谱柱）和阴离子保护柱。

6.4 冷藏箱：方便转移，内部控温 4℃ 以下。

6.5 超声波仪：50/60 Hz。

6.6 玻璃器皿：除非另有说明，分析时均使用符合国家标准的 A 级玻璃器皿。

6.7 15 ml 管：聚丙烯（PP）或聚四氟乙烯（PTFE）材质，具螺旋盖。

6.8 一般实验室常用仪器和设备。

7 样品

7.1 采样滤膜准备

用碳酸氢钠溶液（5.9）反复超声清洗采样滤膜（5.15），用水洗净滤膜中残留的碳酸氢钠。将清洗过的滤膜在碳酸氢钠溶液（5.8）中浸渍 4 h，晾干备用。滤膜处理后一周内进行采样。

7.2 样品的采集

按照 HJ 618 和 HJ/T 194 相关规定，用准备好的滤膜（7.1）采集环境空气中颗粒物样品，采样流量 16.7 L/min，采样时间 24±1 h。

7.3 样品的运输和保存

样品滤膜（7.2）在运输过程中，应存放在滤膜盒（5.17）中，于冷藏箱（6.4）低温保存，

若不能及时测定，应于-18℃密封冷冻保存，于1周内测定。

7.4 试样的制备

将样品滤膜放入15 ml管(6.7)中，加入10 ml碳酸氢钠溶液(5.9)，旋紧螺旋盖，置于超声波仪(6.5)超声1 h。提取液经水性微孔滤膜(5.16)过滤后放入样品瓶中待测。

7.5 实验室空白试样的制备

使用与样品采集同批次的空白滤膜，同试样的制备步骤(7.4)制备空白试样。

7.6 全程序空白试样的制备

将与样品采集同批次的空白滤膜带到采样现场，不采集颗粒物样品，按照样品的运输和保存(7.3)要求，与样品一起带回实验室，同试样的制备步骤(7.4)制备全程序空白试样。

8 分析步骤

8.1 仪器参考条件

根据仪器使用说明书优化测量条件或参数。参考条件：淋洗液(5.13)流速1 ml/min，柱后衍生试剂(5.14)流速0.33 ml/min，混合管路750 μl，紫外可见检测器检测波长为530 nm。

8.2 标准曲线的绘制

分别准确移取0.00 ml、0.10 ml、0.20 ml、0.50 ml、1.00 ml、2.00 ml、5.00 ml重铬酸钾标准使用液(5.12)置于一组100 ml容量瓶中，用碳酸氢钠溶液(5.9)稀释定容至标线，摇匀。标准系列中六价铬的浓度分别为0.00 ng/ml、0.10 ng/ml、0.20 ng/ml、0.50 ng/ml、1.00 ng/ml、2.00 ng/ml、5.00 ng/ml。按其浓度由低到高的顺序注入离子色谱仪，测定仪器响应值及保留时间，离子色谱图见图1。以六价铬浓度为横坐标，对应的吸光度为纵坐标，绘制标准曲线。

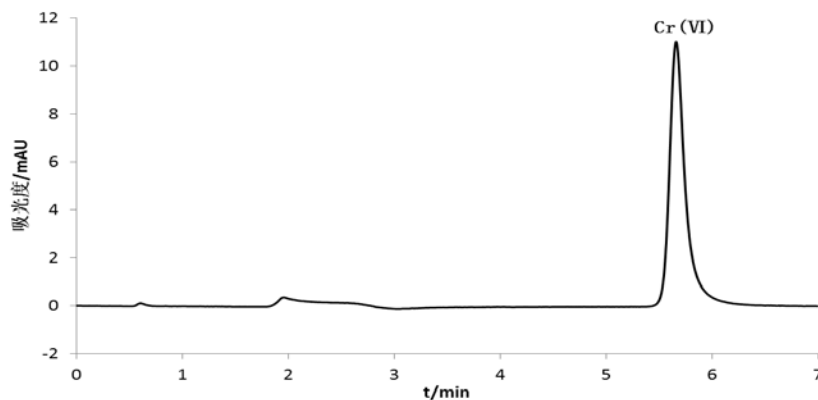


图1 六价铬标准溶液离子色谱图

8.3 试样的测定

按照与绘制标准曲线相同的色谱条件和步骤（8.2），将试样（7.4）注入离子色谱仪测定六价铬浓度，以保留时间定性，仪器响应值定量。

注1：若目标化合物的浓度超出曲线，则进行稀释，记录稀释倍数（DF）。

8.4 实验室空白的测定

按照与绘制标准曲线相同的色谱条件和步骤（8.2），将实验室空白试样（7.5）注入离子色谱仪测定六价铬浓度，以保留时间定性，仪器响应值定量。

8.5 全程序空白的测定

按照与绘制标准曲线相同的色谱条件和步骤（8.2），将全程序空白试样（7.6）注入离子色谱仪测定六价铬浓度，以保留时间定性，仪器响应值定量。

9 结果计算与表示

9.1 结果计算

环境空气颗粒物中六价铬的浓度按下式计算。

$$\rho(\text{Cr(VI)}) = \frac{(\rho_s - \rho_0) \times 10 \times \text{DF}}{V_n} \quad (1)$$

式中： $\rho(\text{Cr(VI)})$ ——环境空气颗粒物中六价铬的质量浓度， ng/m^3 ；

ρ_s ——试样中六价铬的质量浓度， ng/ml ；

ρ_0 ——空白试样中六价铬的质量浓度， ng/ml ；

10——试样溶液体积， ml ；

V_n ——标准状况（101.325kPa，273K）下的采样体积， m^3 ；

DF——稀释倍数。

9.2 结果表示

当环境空气颗粒物样品中六价铬的质量浓度大于或等于 0.100 ng/m^3 时，结果保留 3 位有效数字，当小于 0.100 ng/m^3 时，结果保留至小数点后 3 位。

10 精密度和准确度

10.1 精密度

7家实验室分别对六价铬含量为1 ng、10 ng、50 ng的统一空白加标滤膜样品进行了测定，实验室内相对标准偏差分别为3.8%~9.1%、1.2%~4.5%、0.9%~2.8%；实验室间相对标准偏差分别为11.6%、4.8%、3.9%，重复性限 r 分别为0.009 ng/m³、0.039 ng/m³、0.104 ng/m³，再现性限 R 分别为0.017 ng/m³、0.074 ng/m³、0.256 ng/m³。

10.2 准确度

7家实验室分别对六价铬含量为1 ng、5 ng、20 ng的统一空白加标滤膜样品进行了测定，实验室内相对误差分别为0.0%~24.0%、0.4%~10.6%、0.5%~9.5%；实验室间相对误差分别为-0.24%~15.96%、-0.21%~7.19%、1.41%~9.01%。7家实验室分别采集实际样品，进行加标回收实验，实际样品测定质量浓度范围为0.035 ng/m³~0.351 ng/m³，加标量10 ng，实际样品回收率为81.3%~118%。

11 质量保证和质量控制

11.1 环境空气颗粒物采样设备（6.1）在每次采样前需进行流量校准和气密性检查，其他质量保证和质量控制措施按照 HJ/T 194 中相关要求执行。

11.2 由于本方法检出限低，在标准溶液配制和样品前处理时必须使用高纯度试剂，以降低测定的空白值。

11.3 标准曲线的相关系数应大于或等于 0.999。每分析一批（≤20 个）样品，应分析一个标准曲线中间点浓度的标准溶液，其测定结果与标准曲线该点浓度之间的相对误差应≤10%。否则，应重新绘制标准曲线。

11.4 每批样品应至少分析 2 个实验室空白试样，实验室空白测定结果应低于测定下限，其平行双样测定值的相对偏差不应大于 10%。每分析一批（≤10 个）样品至少做一个全程序空白试样，全程序空白测定结果应低于测定下限。否则应查明原因，重新采样分析直至合格之后才能测定样品。

11.5 每批样品（≤20 个）至少做一个加标回收率测定，实际样品加标回收率应控制在 80%~120%。

12 废物处理

重铬酸钾和二苯碳酰二肼具有剧毒性，实验中产生的废液和废渣应集中收集，妥善保管，委托有资质的单位进行处理。

13 注意事项

13.1 如出现干扰六价铬测定的杂峰，则应根据实验室需要适当调整淋洗液流速，使干扰峰与目标峰分离。

13.2 柱后衍生过程中，泵压不稳定或室温变化而产生的气泡会影响测定，可通过氮气加压保护来降低影响。

13.3 实验所用器具均不可用酸浸泡清洗，尽量使用聚丙烯（PP）或聚四氟乙烯（PTFE）材质的一次性器皿，避免空白值较高。

13.4 经碳酸氢钠溶液浸泡过的采样滤膜，可能会导致采样过程中流量的下降，应配置高性能的采样系统。

13.5 滤膜的制备和预处理应在洁净的环境中进行，避免污染。有条件的实验室，可将相关操作在有氮气吹扫的手套箱中进行。