

中华人民共和国国家环境保护标准

HJ□□□-201□

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

(征求意见稿)

201□-□□-□□发布

201□-□□-□□实施

环 境 保 护 部 发布

目 次

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.....	4
10	精密度和准确度.....	5
11	质量保证与质量控制.....	5
12	注意事项.....	6

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 201□年□□月□□日批准。

本标准自 201□年□□月□□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

1 适用范围

本标准规定了测定环境空气中六价铬的离子色谱法。

本标准适用于环境空气中六价铬的测定。

本标准中所指六价铬为环境空气 PM_{10} 中的六价铬。

当采样体积为 21 m^3 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 93	环境空气颗粒物（ PM_{10} 和 $PM_{2.5}$ ）采样器技术要求及检测方法
HJ 618	环境空气 PM_{10} 和 $PM_{2.5}$ 的测定 重量法
HJ/T 194	环境空气质量手工监测技术规范
HJ/T 374	总悬浮颗粒物采样器技术要求及检测方法

3 方法原理

大气颗粒物中以铬酸盐及重铬酸盐形式存在的六价铬采集于经碱性处理的纤维素滤膜上，经超声提取后，通过离子色谱柱分离，分离后与显色剂二苯卡巴肼形成化合物，使用紫外可见检测器在 530 nm 处检测该化合物的吸光度，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离子、偏钒酸离子等强还原性离子浓度较高时可以与六价铬产生氧化还原反应从而产生负干扰，碱性环境下的提取与测定可尽量避免六价铬的转化。

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，实验用水为新制备的二次去离子水。

- 5.1 碳酸氢钠 (NaHCO_3), 纯度大于 99.5 %。
- 5.2 硫酸铵 ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$), $\rho=1.77$ (g/ml), 纯度为 99.999 %。
- 5.3 浓氨水, $\omega(\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O})=25$ %, 优级纯。
- 5.4 二苯卡巴肼($\text{C}_{13}\text{N}_4\text{O}$), 分析纯。
- 5.5 甲醇 (CH_3OH), $\rho=0.79$ (g/ml), HPLC 级, 纯度大于 99.9 %纯度。
- 5.6 浓硫酸: $\rho(\text{H}_2\text{SO}_4)=1.84$ g/ml, 优级纯。
- 5.7 淋洗液

称取 66 g 硫酸铵(5.2), 溶解于水, 再加入 14 ml 浓氨水(5.3), 摇匀, 稀释至 2000 ml。
配制好淋洗液后需立即转移到淋洗液瓶中, 可加氮气保护, 减缓碱性淋洗液吸收空气中的 CO_2 失效。

5.8 衍生试剂

称取 0.50 g 二苯卡巴肼(5.4), 溶解于甲醇(5.5), 并用甲醇稀释至 100 ml。将 28ml 浓硫酸(5.6) 缓缓加入 300 ml 去离子水中, 并稀释至 500 ml。将二苯卡巴肼甲醇溶液转移至硫酸水溶液中, 加水稀释至 1000 ml。转移衍生剂到衍生剂试剂瓶中, 可加氮气, 压力 6-9 psi, 防止气泡产生。衍生剂需要避光保存, 保存时间不应超过 3 天。

5.9 碳酸氢钠溶液: $c=0.12$ mol/L。

称取 5.0 g 碳酸氢钠(5.1), 溶解于水, 稀释至 500 ml。

5.10 碳酸氢钠溶液: $c=20$ mmol/L。

称取 1.68 g 碳酸氢钠(5.1), 溶解于水, 稀释至 1000ml。

5.11 有机微孔滤膜: 孔径 0.22 μm 。

5.12 重铬酸钾($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$): 基准试剂或优级纯。

称取 5.0 g 重铬酸钾于瓷坩埚中, 在 105 $^\circ\text{C}$ 干燥箱内烘 2 h, 冷却至室温, 保存于干燥器内, 备用。

5.13 重铬酸钾贮备溶液: $\rho(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})=1000$ mg/L。

准确称取 2.829 g 重铬酸钾(5.12)溶于水中, 稀释至 1000 ml。也可直接购买市售有证标准物质或者有证标准溶液。

5.14 重铬酸钾标准使用液: $\rho(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})=100$ ng/ml。

取 0.10 ml 重铬酸钾贮备溶液(5.13)稀释至 1000 ml。

6 仪器和设备

6.1 离子色谱仪：具有柱后衍生装置及紫外可见检测器，色谱柱括阴离子分离柱及阴离子保护柱(烷基季胺盐基团阴离子交换柱)，能实现对六价铬离子的分离。

6.2 玻璃量器

除非另有说明，分析时均使用国家标准的 A 级玻璃量器。

6.3 超声波仪。

6.4 聚四氟乙烯（PTFE 材质）离心管：15 ml。

6.5 大气采样器

PM₁₀ 切割器：Da₅₀=(10±0.5) μm；捕集效率的几何标准差为(1.5±0.5) μm。其他性能和技术指标应符合 HJ 93 的规定。采样器空口流量计或其他符合本标准技术指标要求的流量计。

小流量流量计：量程<30 L/min；流量示值误差≤2%。

7 样品

7.1 滤膜存放容器及材质要求

采样滤膜使用纤维素滤膜，在-18℃下密封冷冻保存。

7.2 样品的采集

采样滤膜的选择和采样前处理：若滤膜空白较大则需对空白滤膜使用碳酸氢钠溶液（5.10）反复超声清洗，降低空白。最后用纯水将滤膜中残留的碳酸氢钠洗尽，后将滤膜浸泡在碳酸氢钠溶液(5.9)中浸渍 4 h 后晾干滤膜。

使用处理过的纤维素滤膜，样品采集参照 HJ 618、HJ/T 194 的相关规定进行，采集 PM₁₀ 颗粒物样品，采样流量 16.7 ml/min，采样时间 23h。在样品采集前后滤膜运输过程需使用冰盒低温保存。

7.3 样品的运输和保存

滤膜在转移过程中需在冰盒低温下保存，滤膜样品采集后须在-18℃密封冷冻保存，并于 1 周内测定。

7.4 试样的制备

整张样品放入离心管中（6.4）采用 10 ml 碳酸氢钠溶液(5.10)密闭超声 1 h，提取液经过微孔滤膜(5.11)过滤后进入离子色谱仪分析。

7.5 空白试样的制备

空白试样使用空白滤膜和样品同时处理操作，制备成空白试样。

8 分析步骤

8.1 仪器参考条件

不同型号离子色谱仪的最佳测定条件不同，可根据仪器使用说明书自行选择。

8.2 标准曲线的绘制

准确移取浓度为 100 ng/ml 的六价铬标准使用液(5.14) 0.00、0.10、0.20、0.50、1.00、2.00 ml 于 100 ml 容量瓶内，稀释定容至标线，摇匀，其六价铬的浓度分别为 0.00、0.10、0.20、0.50、1.00、2.00、5.00 ng/ml。按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，0.50ng/ml 的离子色谱图见图 1。以响应值对六价铬浓度绘制标准曲线。

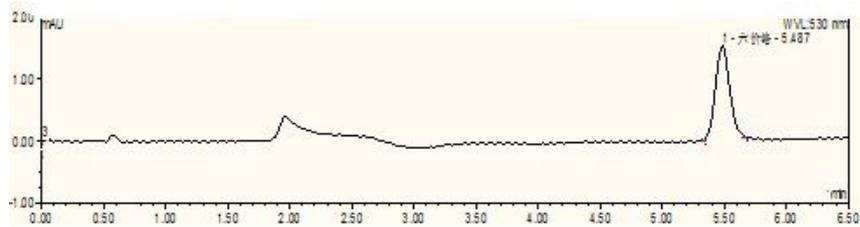


图 1 0.50 ng/ml 六价铬标准溶液离子色谱图

8.3 试样的测定

在与绘制标准曲线相同的条件下，将试样注入离子色谱仪测定六价铬浓度，保留时间定性，仪器响应值定量。

8.4 空白的测定

在与绘制标准曲线相同的条件下，将空白试样注入离子色谱仪测定六价铬浓度，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

环境空气中六价铬的浓度按下式计算。

$$\rho(\text{Cr}^{6+}) = \frac{(\rho_s - \rho_0) \times 10 \times DF}{V_n} \quad (1)$$

式中： $\rho(Cr^{6+})$ ——环境空气中六价铬的浓度， ng/m^3 ；

ρ_s ——试样中的六价铬浓度， ng/ml ；

ρ_0 ——空白试样中的六价铬浓度， 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——稀释因子（若目标化合物的浓度超出曲线，进行稀释的稀释倍数）。

9.2 结果表示

采用公式（1）计算环境空气样品中的六价铬的含量，当环境空气样品大于 $0.100 ng/m^3$ 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 家实验室分别对含六价铬含量为 $1ng$ ($0.1\mu g/L$)、 $10ng$ ($1\mu g/L$)、 $50 ng$ ($5\mu g/L$) 的统一滤膜样品进行了测定，实验室内相对标准偏差为： $3.8\%-9.1\%$ 、 $1.2\%-4.5\%$ 、 $0.9\%-2.8\%$ ，实验室间相对标准偏差分别为： 11.6% 、 4.8% 、 3.9% ，重复性限为： $0.02\mu g/L$ 、 $0.09\mu g/L$ 、 $0.24\mu g/L$ ；再现性限分别为 $0.04\mu g/L$ 、 $0.17\mu g/L$ 、 $0.59\mu g/L$ 。

10.2 准确度

7 家实验室分别为六价铬含量为 $1ng$ (试样浓度 $0.10\mu g/L$)、 $5ng$ (试样浓度 $0.50\mu g/L$)、 $20ng$ (试样浓度 $2.0\mu g/L$) 的统一滤膜样品进行了测定，实验室内相对误差分别为： $0.0\%-24.0\%$ 、 $0.4\%-6.0\%$ 、 $0.5\%-9.5\%$ ；实验室间相对误差分别为 $7.86\pm 8.1\%$ 、 $3.49\pm 3.7\%$ 、 $1.07\pm 6.7\%$ 。7 家实验室分别采集实际样品，进行加标回收实验，实际样品测定浓度范围为 $0.04 ng/m^3$ - $0.35 ng/m^3$ (试样浓度 $0.06 \mu g/L$ - $0.74 \mu g/L$)，加标量 $10 ng$ (即试样中浓度为 $1.0\mu g/L$ - $2.0\mu g/L$)，实际样品回收率在 81.3% - 118% ，实验室间加标回收率均值为 101% ，实验室间加标回收率标准偏差为 13.6% 。

11 质量保证与质量控制

11.1 仪器

采样器每次采样前需进行流量和气密性检查。检查方法按照 HJ/T 374-2007 中相关要求进

行，其他质量保证和质量控制措施按照 HJ/T 194-2001 中相关要求执行。

离子色谱仪工作时的环境温度和湿度需符合仪器使用说明书中相关指标的要求。

11.2 试剂纯度

由于本方法检出限极低，因此建议在标准溶液配制和样品前处理时均必须使用高纯度试剂，以降低测定空白值。

11.3 校准曲线

通常情况下，校准曲线的相关系数要达到 0.999 以上。校准曲线绘制后，应以第二来源的标准样品配制接近校准曲线中点浓度的标准溶液进行分析确认，其相对误差值一般应控制在 $\pm 10\%$ 以内，若超出该范围需重新绘制校准曲线。

11.4 空白实验

校准空白的浓度测定值不得大于检出限，实验室试剂空白的平行双样测定值的相对偏差不应大于 10%，每批样品至少应有 2 个实验室试剂空白。每 10 个实际样品应有一个现场空白样品。实验室试剂空白、现场空白样品的浓度测定值不得大于测定下限（测定下限为检出限的 4 倍）。

11.5 平行样及实际样品

应尽可能抽取（10-20）%的样品进行平行样测定，对（10-20）%的实际样品进行加标回收试验，加标回收率应控制在 80%-120% 内。实际样品测试过程穿插对六价铬溶液的标准样品的测定，需要保证标准物质测定值在有效范围内。

12 注意事项

12.1 尽量选择纯度较高、品质较好的试剂，并在使用前对其空白值进行检验。

12.2 尽量选择相同批次的滤膜，并对滤膜进行统一处理，考察处理后滤膜的本底值的一致性后再进行采样测试。

12.3 如出现干扰六价铬测定的杂峰，则根据各自实验室需要适当调整淋洗液流速，以使干扰峰与目标峰分离。

12.4 柱后衍生过程容易因为泵压不稳定或室温变化而产生气泡影响测定，可通过氮气加压保护来降低气泡产生的量。

12.5 实验所用器具均不可用酸浸泡清洗，尽量使用 PTFE 材质的器皿，且尽量使用一次性器皿，以免引入空白。

12.6 使用碳酸氢钠溶液浸泡的采样膜可能导致环境空气采样过程中流量的下降，应配置高性能的采样系统。
