

固定污染源废气 铜、锌、铬、镍、铅和镉
金属元素的测定
原子吸收分光光度法

Stationary source emission—Determination of copper, zinc, chromium, nickel, lead
and cadmium—Atomic absorption spectrometry

（征求意见稿）

在提交反馈意见时，请将您知道的相关专利连同支持性文件一并附上。

XXXX—XX—XX 发布

XXXX—XX—XX 实施

湖北省生态环境厅 发布
湖北省市场监督管理局

目 次

前言 III

1 范围 4

2 规范性引用文件 4

3 术语和定义 4

4 原理 4

5 干扰和消除 4

6 试剂和材料 5

7 仪器和设备 6

8 样品 6

 8.1 样品的采集 6

 8.2 样品的保存 6

 8.3 试样的制备 6

 8.3.1 微波消解 6

 8.3.2 电热消解 6

 8.3.2.1 电热板消解/石墨消解仪消解 6

 8.4 空白试样的制备 7

9 分析步骤 7

 9.1 仪器测量条件 7

 9.2 标准曲线的建立 7

 9.3 试样的测定 8

 9.4 空白试样的测定 8

10 结果计算与表示 8

 10.1 结果计算 8

 10.2 结果表示 8

11 精密度和正确度 8

12 质量保证和质量控制 8

 12.1 现场仪器设备 9

 12.2 空白样品 9

 12.3 标准曲线 9

 12.4 精密度和正确度 9

13 废物处理 9

14 方法原理 9

15 干扰和消除 9

16 试剂和材料 9

17 仪器和设备 11

18 样品 11

 18.1 样品的采集 11

 18.2 样品的保存 11

 18.3 试样的制备 12

 18.3.1 微波消解 12

 18.3.2 电热消解 12

 18.4 空白试样的制备 12

19 分析步骤 12

 19.1 仪器测量条件 12

 19.2 标准曲线的建立 12

 19.3 试样的测定 13

 19.4 空白试样的测定 13

20 结果计算与表示 13

 20.1 结果计算 13

 20.2 结果表示 13

21 精密度和正确度 13

22 质量保证和质量控制 14

 22.1 现场仪器设备 14

 22.2 空白样品 14

 22.3 标准曲线 14

 22.4 精密度和正确度 14

23 废物处理 14

附录 A（规范性） 方法检出限及测定下限 15

附录 B（规范性） 方法的准确度数据 16

表 1 仪器参考测量条件 7

表 2 各元素标准系列 7

表 3 仪器参考测量条件 12

表 A.1 石墨炉原子吸收分光光度法各金属元素的方法检出限（ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ） 15

表 A.2 火焰原子吸收分光光度法各金属元素的方法检出限（ mg/m^3 ） 15

表 B.1 石墨炉原子吸收分光光度法的精密度数据 16

表 B.2 石墨炉原子吸收分光光度法的正确度数据 17

表 B.3 火焰原子吸收分光光度法的精密度数据 18

表 B.4 火焰原子吸收分光光度法的正确度数据 19

前 言

本文件按照GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

本文件由湖北省生态环境厅提出并归口。

本文件起草单位：武汉市生态环境监控中心、武汉市汉阳区环境监测站、湖北省标准化与质量研究院。

本文件主要起草人：

固定污染源废气 铜、锌、铬、镍、铅和镉金属元素的测定 原子吸收分光光度法

1 范围

本文件规定了测定固定污染源废气中铜、锌、铬、镍、铅和镉金属元素的原子吸收分光光度法。

本文件适用于固定污染源无组织排放和有组织排放废气中铜、锌、铬、镍、铅和镉金属元素的测定。

本文件第一法适用于无组织排放废气中铜、铬、镍、铅和镉的测定，第二法适用于固定污染源有组织排放废气中铜、锌、铬、镍、铅和镉的测定。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB/T 16157 固定污染源排气中颗粒物测定与气态污染物采样方法

HJ/T 48 烟尘采样器技术条件

HJ/T 55 大气污染物无组织排放监测技术导则

HJ/T 194 环境空气质量手工监测技术规范

HJ/T 374 总悬浮颗粒物采样技术要求及检测方法

HJ/T 397 固定源废气监测技术规范

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

固定污染源废气中铜、锌、铬、镍、铅和镉

经滤膜和滤筒采集的能被硝酸-盐酸浸出的铜、锌、铬、镍、铅和镉及其化合物。

第一法 石墨炉原子吸收分光光度法

4 原理

使用石英滤膜采集固定污染源无组织排放废气，采用硝酸-盐酸溶液消解体系，经微波消解或电热消解制备成试样。试样中铜、铬、镍、铅和镉在石墨炉原子化器中，经干燥、灰化和原子化，其基态原子分别对铜、铬、镍、铅和镉的特征谱线产生选择性吸收，其吸收强度在一定范围内与铜、铬、镍、铅和镉的浓度成正比。

5 干扰和消除

高浓度的硫酸盐、氟化物等会干扰铅的测定，高浓度的钙、铁和锰会干扰铅和镉的测定，可通过样品稀释或标准加入法来消除。背景干扰可通过扣除背景的方式来消除，也可通过加入基体改进剂来消除。

6 试剂和材料

6.1 硝酸： $\rho(\text{HNO}_3) = 1.42 \text{ g/ml}$ ，优级纯。

6.2 盐酸： $\rho(\text{HCl}) = 1.19 \text{ g/ml}$ ，优级纯。

6.3 过氧化氢： $\omega(\text{H}_2\text{O}_2) = 30\%$ 。

6.4 盐酸溶液：1+1。

量取 500ml 盐酸（6.2）溶于 400ml 水中，再用水稀释并定容至 1L。

6.5 硝酸溶液：1+1。

量取 500ml 硝酸（6.1）溶于 400ml 水中，再用水稀释并定容至 1L。

6.6 硝酸溶液：1+99。

量取 10ml 硝酸（6.1）溶于 400ml 水中，再用水稀释并定容至 1L。

6.7 硝酸-盐酸混合液。

于约 500 ml 水中加入 55.5 ml 硝酸（6.1）及 167.5 ml 盐酸（6.2），用去离子水稀释并定容至 1L。

6.8 铜标准贮备液： $\rho(\text{Cu}) = 1000 \text{ mg/L}$ 。

直接购买市售有证标准溶液，参照标准证书进行保存。或称取 1.0000 g 光谱纯金属铜，用 30 mL 硝酸溶液（6.5）加热溶解，冷却后用水定容至 1L，贮存于聚乙烯瓶中，4℃以下冷藏保存，有效期两年。

6.9 铬标准贮备液： $\rho(\text{Cr}) = 1000 \text{ mg/L}$ 。

直接购买市售有证标准溶液，参照标准证书进行保存。或称取 1.0000 g 光谱纯金属铬，用 30 mL 盐酸溶液（6.4）加热溶解，冷却后用水定容至 1L。贮存于聚乙烯瓶中，4℃以下冷藏保存，有效期两年。

6.10 镍标准贮备液： $\rho(\text{Ni}) = 1000 \text{ mg/L}$ 。

直接购买市售有证标准溶液，参照标准证书进行保存。或称取 1.0000 g 光谱纯金属镍，用 30 mL 硝酸溶液（6.5）加热溶解，冷却后用水定容至 1L。贮存于聚乙烯瓶中，4℃以下冷藏保存，有效期两年。

6.11 铅标准贮备液： $\rho(\text{Pb}) = 1000 \text{ mg/L}$ 。

直接购买市售有证标准溶液，参照标准证书进行保存。或称取 1.0000 g 光谱纯金属铅，用 30 mL 硝酸溶液（6.5）加热溶解，冷却后用水定容至 1L。贮存于聚乙烯瓶中，4℃以下冷藏保存，有效期两年。

6.12 镉标准贮备液： $\rho(\text{Cd}) = 500 \text{ mg/L}$ 。

直接购买市售有证标准溶液，参照标准证书进行保存。或称取 0.5000 g 光谱纯金属镉，用 30 mL 硝酸溶液（6.5）加热溶解，冷却后用水定容至 1L。贮存于聚乙烯瓶中，4℃以下冷藏保存，有效期两年。

6.13 铜标准使用液： $\rho(\text{Cu}) = 250 \text{ } \mu\text{g/L}$ 。

用硝酸溶液（6.6）逐级稀释铜标准贮备液（6.8）配制而成。

6.14 铬标准使用液： $\rho(\text{Cr}) = 100 \text{ } \mu\text{g/L}$ 。

用硝酸溶液（6.6）逐级稀释铬标准贮备液（6.9）配制而成。

6.15 镍标准使用液： $\rho(\text{Ni}) = 250 \text{ } \mu\text{g/L}$ 。

用硝酸溶液（6.6）逐级稀释镍标准贮备液（6.10）配制而成。

6.16 铅标准使用液： $\rho(\text{Pb}) = 250 \text{ } \mu\text{g/L}$ 。

用硝酸溶液（6.6）逐级稀释铅标准贮备液（6.11）配制而成。

6.17 镉标准使用液： $\rho(\text{Cd}) = 50 \text{ } \mu\text{g/L}$ 。

用硝酸溶液（6.6）逐级稀释镉标准贮备液（6.12）配制而成。

6.18 基体改进剂：硝酸钡溶液。

称取 0.01 g 硝酸钡，用 100 ml 硝酸溶液（6.6）溶解，配制成质量浓度为 0.1 g/L 硝酸钡溶液。也可直接购买市售溶液。

6.19 滤膜：石英纤维。

对粒径大于 0.3 μm 颗粒物的阻留效率不低于 99%，本底浓度值应低于方法测定下限。

6.20 氩气：纯度 \geq 99.99%。

7 仪器和设备

7.1 石墨炉原子吸收分光光度计及其相应的辅助设备。

7.2 微波消解装置：功率 400 W~1600 W，配备微波消解罐。

7.3 电热消解装置：电热板或石墨消解仪。

7.4 无组织排放废气采样设备（含切割器）：中流量采样器采样工作点流量为 0.100 m^3/min 。中流量采样器及切割器性能和技术指标应符合 HJ/T 374 和 HJ/T 93 的规定。

7.5 分析天平：精度为 0.0001 g。

7.6 陶瓷剪刀。

7.7 聚四氟乙烯烧杯：100 ml。

7.8 一般实验室常用仪器和设备。

8 样品

8.1 样品的采集

固定污染源无组织排放样品的采集，按照 HJ/T 55 中有关要求设置监测点位，采样过程按照 HJ/T 194 的要求执行，采样时应详细记录采样环境条件。

8.2 样品的保存

滤膜样品采集后将有尘面两次向内对折，放入样品盒或纸袋中保存。样品在干燥、通风、避光、室温环境下保存。

8.3 试样的制备

8.3.1 微波消解

取完整滤膜样品，用陶瓷剪刀剪成小块置于消解罐中，加入 10.0 ml 硝酸-盐酸混合溶液（6.7），使滤膜碎片浸没其中，同时加入适量的过氧化氢（6.3），加盖，置于消解罐组件中并旋紧，放到微波转盘架上。设定消解温度为 200 $^{\circ}\text{C}$ ，消解持续时间为 15 分钟，开始消解。消解结束后，取出消解罐组件，冷却，以纯水淋洗内壁，加入约 10 ml 纯水，静置半小时进行浸提，过滤，定容至 50.0 ml，待测。

注1：若滤膜样品取样量较多，可适当增加硝酸-盐酸混合溶液（6.7）用量，从而使消解完全。当有机物含量过高时，可适当增加硝酸-盐酸混合溶液（6.7）的用量，并加入适量的过氧化氢（6.3），以分解有机物。

8.3.2 电热消解

8.3.2.1 电热板消解/石墨消解仪消解

取完整滤膜样品，用陶瓷剪刀剪成小块置于聚四氟乙烯烧杯/消解罐中，加入10.0 ml硝酸-盐酸混合溶液(6.7)，使滤膜碎片浸没其中，同时加入适量的过氧化氢(6.3)，盖上表面皿，在微沸下加热回流2小时，然后冷却。以纯水淋洗烧杯/消解罐内壁，加入约10 ml纯水，静置半小时进行浸提，过滤，定容至50.0 ml，待测。

注2：若滤膜样品取样量较多，可适当增加硝酸-盐酸混合溶液（6.7）的体积，以使滤膜浸没其中。

8.4 空白试样的制备

取与样品相同批号、相同面积的空白滤膜，按与试样完全相同的制备步骤制备实验室空白试样。

9 分析步骤

9.1 仪器测量条件

不同型号原子吸收分光光度计的最佳工作条件不同，应根据仪器操作说明书调节仪器至最佳工作状态。参考测量条件见表1。

表1 仪器参考测量条件

元素	铜	铬	镍	铅	镉
光源	铜空心 阴极灯	铬空心 阴极灯	镍空心 阴极灯	铅空心 阴极灯	镉空心 阴极灯
灯电流（mA）	15	10	30	8	4
测定波长（nm）	324.7	357.9	232.0	283.3	228.8
通带宽度（nm）	0.7	0.2	0.2	0.7	0.7
干燥温度（℃）/时间（s）	110~130/30	110~130/30	110~130/30	110~130/30	110~130/30
灰化温度（℃）/时间（s）	600/20	1100/20	900/20	600/20	300/20
原子化温度（℃）/时间（s）	2100/5	2300/5	2300/5	1300/5	1500/5
除残温度（℃）/时间（s）	2300/3	2500/5	2500/5	2250/3	2200/3

9.2 标准曲线的建立

取100 ml容量瓶，用硝酸溶液（6.6）分别稀释各元素标准使用液（6.13~6.17），配制成标准系列。表2给出了个元素参考系列浓度，也可根据仪器灵敏度或试样的浓度调整标准系列范围，至少配制6个浓度点（含零浓度点）；如有需要，也可绘制工作曲线进行定量分析。

按照仪器参考测量条件（9.1），由低浓度到高浓度依次向石墨管内加入20 μl标准系列，测定信号值，以各元素标准系列质量浓度为横坐标，相应的信号值为纵坐标，建立标准曲线。

表2 各元素标准系列

元素	标准系列（μg/L）						
铜	0.00	2.50	5.00	10.0	20.0	30.0	50.0

铬	0.00	1.00	2.00	5.00	10.0	15.0	20.0
镍	0.00	2.50	5.00	10.0	20.0	30.0	50.0
铅	0.00	2.50	5.00	10.0	20.0	30.0	50.0
镉	0.00	0.50	1.00	1.50	2.00	2.50	3.00

9.3 试样的测定

按照与标准曲线绘制相同的仪器工作条件测定样品溶液的吸光度。样品测量过程中，若样品中待测元素浓度超出标准曲线范围，样品需稀释后重新测定。

9.4 空白试样的测定

按照试样的测定（9.3）相同的条件和步骤进行空白试样（8.4）的测定。

10 结果计算与表示

10.1 结果计算

根据所测的吸光度值，由标准曲线回归方程计算出试样和空白试样中金属元素的浓度，并由下式计算出无组织废气颗粒物中金属元素的浓度：

$$\rho = \frac{(c - c_0) \cdot V}{V_{std} \times 1000} \dots\dots\dots (1)$$

式中：ρ——颗粒物中金属元素的浓度，μg/m³；
c——试样中金属元素的浓度，μg/L；
c₀——空白试样中金属元素的浓度，μg/L；
V——试样消解后定容体积，ml；
V_{std}——根据相关质量标准或排放标准采用相应状况下的采用体积，m³；

10.2 结果表示

测定结果小数位数与方法检出限保持一致，最多保留三位有效数字。

11 精密度和正确度

6家实验室分别对统一提供的空白加标样品和飞灰加标样品进行测定，对测定结果进行数理统计，得到方法的精密度（各元素测定结果的均值（ \overline{X} ）、实验室间相对标准偏差（ RSD' ）、重复性限（ r ）和再现性限（ R ））和方法的正确度（各元素的加标回收率均值（ \overline{P} ）、范围和加标回收率最终值（ $\overline{P} \pm 2S_{\overline{P}}$ ））详见附录B。

12 质量保证和质量控制

12.1 现场仪器设备

采样器应定期检定或校准，并按计划进行期间核查。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中相关要求执行。

12.2 空白样品

每批样品应至少分析两个全程序空白和实验室空白。实验室空白包括试剂空白和滤膜空白。试剂空白中各目标元素的测定结果应低于方法测定下限。经消解的滤膜空白样品中各目标元素的测定结果应小于等于排放标准限值的1/10。如不能满足要求，可考虑适当增加采样量，使各目标元素的测定结果明显高于滤膜空白结果。

12.3 标准曲线

标准曲线相关系数应 ≥ 0.995 。每批次（ ≤ 20 个）样品，应至少分析一个标准曲线中间点浓度的标准溶液，其测定结果与该点浓度的相对误差应在 $\pm 10\%$ 以内。否则，应重新建立标准曲线。

12.4 精密度和正确度

在条件允许的情况下（如使用TSP滤膜采集的样品），每批样品应抽取10%进行平行样测定，平行双样测定结果的相对偏差应 $\leq 15\%$ 。

每批次（ ≤ 20 个）样品应测定一个空白加标样或有证标准物质，加标样的回收率应控制在70%~130%之间，有证标准物质的测定值应在保证值范围内。

13 废物处理

实验中产生的废弃标准溶液、危险样品、废酸等废料应当回收，置于密闭容器中保存，委托有资质的单位进行处理。

第二法 火焰原子吸收分光光度法

14 方法原理

使用石英滤筒采集固定污染源有组织排放废气，采用硝酸-盐酸溶液消解体系，经微波消解或电热消解制备成试样。试样中铜、锌、铬、镍、铅和镉在空气-乙炔火焰中原子化，其基态原子分别对铜、锌、铬、镍、铅和镉的特征谱线产生选择性吸收，其吸收强度在一定范围内与铜、锌、铬、镍、铅和镉的浓度成正比。

15 干扰和消除

高浓度的铁会抑制锌的吸收，加入硝酸镧可消除干扰。高浓度的钙会影响铅、镉的吸收。当基体成分复杂时，可通过样品稀释或标准加入法进行试样的测定。使用232.0nm波长测定镍时，存在波长相近的镍三线光谱影响，选择0.2nm的光谱通带可减少影响。

16 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或纯度更高级别的化学试剂。实验用水为去离子水或相当纯度的水。

16.1 硝酸: $\rho(\text{HNO}_3)=1.42\text{g/ml}$ 。

16.2 盐酸: $\rho(\text{HCl})=1.19\text{g/ml}$ 。

16.3 过氧化氢: $\omega(\text{H}_2\text{O}_2)=30\%$ 。

16.4 盐酸溶液: 1+1。

量取 500ml 盐酸(6.2)溶于 400ml 水中,再用水稀释并定容至 1L。

16.5 硝酸溶液: 1+1。

量取 500ml 硝酸(6.1)溶于 400ml 水中,再用水稀释并定容至 1L。

16.6 硝酸溶液: 1+99。

量取 10ml 硝酸(6.1)溶于 400ml 水中,再用水稀释并定容至 1L。

16.7 硝酸-盐酸混合液。

于约 500 ml 水中加入 55.5 ml 硝酸(6.1)及 167.5 ml 盐酸(6.2),用去离子水稀释并定容至 1L。

16.8 铜标准贮备液: $\rho(\text{Cu})=1000\text{ mg/L}$ 。

直接购买市售有证标准溶液,参照标准证书进行保存。或称取 1.0g(精确到 0.0001g)光谱纯金属铜,用 30ml 硝酸溶液(6.5)加热溶解,冷却后用水定容至 1L。贮存于聚乙烯瓶中,4℃以下冷藏保存,有效期两年。

16.9 锌标准贮备液: $\rho(\text{Zn})=1000\text{ mg/L}$ 。

直接购买市售有证标准溶液,参照标准证书进行保存。或称取 1.0g(精确到 0.0001g)光谱纯金属锌,用 40ml 盐酸溶液(6.4)加热溶解,冷却后用水定容至 1L。贮存于聚乙烯瓶中,4℃以下冷藏保存,有效期两年。

16.10 铬标准贮备液: $\rho(\text{Cr})=1000\text{ mg/L}$ 。

直接购买市售有证标准溶液,参照标准证书进行保存。或称取 1.0g(精确到 0.0001g)光谱纯金属铬,用 30ml 盐酸溶液(6.4)加热溶解,冷却后用水定容至 1L。贮存于聚乙烯瓶中,4℃以下冷藏保存,有效期两年。

16.11 镍标准贮备液: $\rho(\text{Ni})=1000\text{ mg/L}$ 。

直接购买市售有证标准溶液,参照标准证书进行保存。或称取 1.0g(精确到 0.0001g)光谱纯金属镍,用 30ml 硝酸溶液(6.5)加热溶解,冷却后用水定容至 1L。贮存于聚乙烯瓶中,4℃以下冷藏保存,有效期两年。

16.12 铅标准贮备液: $\rho(\text{Pb})=1000\text{ mg/L}$ 。

直接购买市售有证标准溶液,参照标准证书进行保存。或称取 1.0000g 光谱纯金属铅,用 30ml 硝酸溶液(6.5)加热溶解,冷却后用水定容至 1L。贮存于聚乙烯瓶中,4℃以下冷藏保存,有效期两年。

16.13 镉标准贮备液: $\rho(\text{Cd})=1000\text{ mg/L}$ 。

直接购买市售有证标准溶液,参照标准证书进行保存。或称取 1.0000g 光谱纯金属镉,用 30ml 硝酸溶液(6.5)加热溶解,冷却后用水定容至 1L。贮存于聚乙烯瓶中,4℃以下冷藏保存,有效期两年。

16.14 铜标准使用液: $\rho(\text{Cu})=100\text{ mg/L}$ 。

准确移取铜标准贮备液(6.8) 10.00 ml 于 100 ml 容量瓶中,用硝酸溶液(6.6)定容至标线,摇匀。贮存于聚乙烯瓶中,4℃以下冷藏保存,有效期一年。

16.15 锌标准使用液: $\rho(\text{Zn})=100\text{ mg/L}$ 。

准确移取锌标准贮备液(6.9) 10.00 ml 于 100 ml 容量瓶中,用硝酸溶液(6.6)定容至标线,摇匀。贮存于聚乙烯瓶中,4℃以下冷藏保存,有效期一年。

16.16 铬标准使用液： $\rho(\text{Cr})=100\text{ mg/L}$ 。

准确移取铬标准贮备液（16.10）10.00ml于100 ml容量瓶中，用硝酸溶液（16.6）定容至标线，摇匀。贮存于聚乙烯瓶中，4℃以下冷藏保存，有效期一年。

16.17 镍标准使用液： $\rho(\text{Ni})=100\text{ mg/L}$ 。

准确移取镍标准贮备液（16.11）10.00 ml于100 ml容量瓶中，用硝酸溶液（16.6）定容至标线，摇匀。贮存于聚乙烯瓶中，4℃以下冷藏保存，有效期一年。

16.18 铅标准使用液： $\rho(\text{Pb})=100\text{mg/L}$ 。

准确移取铅标准贮备液（16.12）10.00ml于100 ml容量瓶中，用硝酸溶液（16.6）定容至标线，摇匀。贮存于聚乙烯瓶中，4℃以下冷藏保存，有效期一年。

16.19 镉标准使用液： $\rho(\text{Cd})=100\text{mg/L}$ 。

准确移取镉标准贮备液（16.13）10.00ml于100 ml容量瓶中，用硝酸溶液（16.6）定容至标线，摇匀。贮存于聚乙烯瓶中，4℃以下冷藏保存，有效期一年。

16.20 基体改进剂：硝酸镧溶液。

称取0.1 g 硝酸镧，用1 L 硝酸溶液（16.6）溶解，配制成质量浓度为0.1 g/L 硝酸镧溶液。也可直接购买市售溶液。

16.21 滤筒：石英纤维。

对粒径大于0.3 μm 颗粒物的阻留效率不低于99.9%，本底浓度值应低于方法测定下限。

16.22 燃气：乙炔，纯度 $\geq 99.5\%$ 。**16.23 助燃气：空气，进入燃烧器前应除去其中的水、油和其他杂物。****17 仪器和设备****17.1 火焰原子吸收分光光度计及其相应的辅助设备。****17.2 微波消解装置：功率400 W~1600 W，配备微波消解罐。****17.3 电热消解装置：电热板或石墨消解仪。****17.4 污染源废气采样器：采样流量为5 L/min~80 L/min，其性能和技术指标应符合HJ/T 48的规定。****17.5 分析天平：精度为0.0001 g。****17.6 陶瓷剪刀。****17.7 聚四氟乙烯烧杯：100 ml。****17.8 一般实验室常用仪器和设备。****18 样品****18.1 样品的采集**

固定污染源有组织废气样品采样过程按照GB/T 16157和HJ/T 397采样的要求执行。使用烟尘采样器采集滤筒样品至少0.600 m³（标准状态干烟气）。当重金属浓度较低时可适当增加采样体积。如管道内烟气温度高于需采集的相关金属元素熔点时，应采取降温措施，使进入滤筒前的烟气温度低于相关金属元素的熔点。

18.2 样品的保存

滤筒样品采集后将封口向内折叠，竖直放回原采样套筒或样品专用容器中密封保存。样品在干燥、通风、避光、室温环境下保存。

18.3 试样的制备

18.3.1 微波消解

取完整滤筒样品，用陶瓷剪刀剪成小块置于消解罐中，加入25.0 ml硝酸-盐酸混合溶液(16.7)，使滤筒碎片浸没其中，同时加入适量的过氧化氢（6.3），加盖，置于消解罐组件中并旋紧，放到微波转盘架上。设定消解温度为200℃，消解持续时间为15分钟，开始消解。消解结束后，取出消解罐组件，冷却，以纯水淋洗内壁，加入约10ml纯水，静置半小时进行浸提，过滤，定容至50.0 ml，待测。

18.3.2 电热消解

取完整滤筒样品，用陶瓷剪刀剪成小块置于聚四氟乙烯烧杯/消解罐中，加入25.0 ml硝酸-盐酸混合溶液(16.7)，使滤筒碎片浸没其中，同时加入适量的过氧化氢（6.3），盖上表面皿，在微沸下加热回流2小时，然后冷却。以纯水淋洗烧杯/消解罐内壁，加入约10 ml纯水，静置半小时进行浸提，过滤，定容至50.0 ml，待测。

18.4 空白试样的制备

取与样品相同批号、相同面积的空白滤筒，按与试样完全相同的制备步骤制备实验室空白试样。

19 分析步骤

19.1 仪器测量条件

不同型号原子吸收分光光度计的最佳工作条件不同，应根据仪器操作说明书调节仪器至最佳工作状态。参考测量条件见表3。

表3 仪器参考测量条件

元素	铜	锌	铬	镍	铅	镉
光源	铜空心 阴极灯	锌空心 阴极灯	铬空心 阴极灯	镍空心 阴极灯	铅空心 阴极灯	镉空心 阴极灯
灯电流（mA）	15	15	10	30	8	4
测定波长（nm）	324.7	213.0	357.9	232.0	283.3	228.8
通带宽度（nm）	0.7	0.7	0.7	0.2	0.7	0.7
火焰类型	贫燃	中性	富燃	贫燃	中性	贫燃

注：测定铬时，应调节燃烧器高度，使光斑通过火焰的蓝色部分。

19.2 标准曲线的建立

取100 ml容量瓶，用硝酸溶液（16.6）分别稀释各元素标准使用液（16.14~16.19），配制成标准系列。表4给出了个元素参考系列浓度，也可根据仪器灵敏度或试样的浓度调整标准系列范围，至少配制6个浓度点（含零浓度点）；如有需要，也可绘制工作曲线进行定量分析。

按照仪器测量条件（19.1），用标准曲线零浓度点调节仪器零点，由低浓度到高浓度依次测定标准系列的吸光度，以各元素标准系列质量浓度为横坐标，相应的吸光度为纵坐标，建立标准曲线。

表 4 各元素标准系列

元素	标准系列（mg/L）						
铜	0.00	0.10	0.20	0.50	1.00	1.50	2.00
锌	0.00	0.01	0.02	0.05	0.10	0.20	0.30
铬	0.00	0.10	0.20	0.50	1.00	2.00	5.00
镍	0.00	0.10	0.20	0.50	1.00	2.00	3.00
铅	0.00	0.50	1.00	2.00	4.00	8.00	10.0
镉	0.00	0.05	0.10	0.20	0.40	0.80	1.00

19.3 试样的测定

按与标准曲线绘制相同的仪器工作条件测定样品溶液的吸光度。样品测量过程中，若样品中待测元素浓度超出标准曲线范围，样品需稀释后重新测定。

19.4 空白试样的测定

按照试样的测定（19.3）相同的条件和步骤进行空白试样（18.4）的测定。

20 结果计算与表示

20.1 结果计算

根据所测的吸光度值，由线性回归方程计算出试样和空白试样中金属元素的浓度，并由下式计算出无组织废气颗粒物中金属元素的浓度：

$$\rho = \frac{(c - c_0) \cdot V}{V_{std} \times 1000} \dots\dots\dots (2)$$

式中： ρ ——颗粒物中金属元素的浓度， mg/m³；
c ——试样中金属元素的浓度， mg/L；
c₀ ——空白试样中金属元素的浓度， mg/L；
V ——试样消解后定容体积， ml；
V_{std} ——根据相关质量标准或排放标准采用相应状况下干烟气的采样体积， m³；

20.2 结果表示

测定结果小数位数与方法检出限保持一致，最多保留三位有效数字。

21 精密度和正确度

6家实验室分别对统一提供的空白加标样品和飞灰加标样品进行测定,对测定结果进行数理统计,得到方法的精密度(各元素测定结果的均值(\bar{X})、实验室间相对标准偏差(RSD')、重复性限(r)和再现性限(R))和方法的正确度(各元素的加标回收率均值(\bar{P})、范围和加标回收率最终值($\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$))详见附录B。

22 质量保证和质量控制

22.1 现场仪器设备

采样器应定期检定或校准,并按计划进行期间核查。每次采样前需进行流量和气密性检查,检查方法按照HJ/T 48中相关要求进行,其他质量保证和质量控制措施按照HJ/T 397中相关要求执行。

22.2 空白样品

每批样品应至少分析两个全程序空白和实验室空白。实验室空白包括试剂空白和滤膜空白。空白样品中各目标元素的测定结果应低于方法测定下限。

22.3 标准曲线

标准曲线相关系数应 ≥ 0.999 。每批次(≤ 20 个)样品,应至少分析一个标准曲线中间点浓度的标准溶液,其测定结果与该点浓度的相对误差应 $\leq \pm 10\%$ 。否则,应重新建立标准曲线。

22.4 精密度和正确度

每批次(≤ 20 个)样品应测定一个空白加标样或有证标准物质,加标回收率应控制在70%~130%之间,有证标准物质测定值应在其给出的不确定范围内。

23 废物处理

实验中产生的废弃标准溶液、危险样品、废酸等废料应当回收,置于密闭容器中保存,委托有资质的单位进行处理。

附 录 A
(规范性)
方法检出限及测定下限

表A. 1 石墨炉原子吸收分光光度法各金属元素的方法检出限（ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ）

元素	测量波长	方法检出限 ^a	测定下限 ^a
铜	324.7	0.007	0.028
铬	357.9	0.005	0.020
镍	232.0	0.006	0.024
铅	283.3	0.008	0.032
镉	228.8	0.002	0.008

^a分析条件：采样体积为6 m³（标准状态），消解定容体积为50.0 ml。

表A. 2 火焰原子吸收分光光度法各金属元素的方法检出限（ mg/m^3 ）

元素	测量波长	方法检出限 ^b	测定下限 ^b
铜	324.7	0.004	0.016
锌	213.0	0.001	0.004
铬	357.9	0.005	0.020
镍	232.0	0.004	0.016
铅	283.3	0.011	0.044
镉	228.8	0.002	0.008

^b分析条件：采样体积为0.600 m³（标准状态干烟气），消解定容体积为50.0 ml。

附 录 B
(规范性)
方法的准确度数据

表B. 1 石墨炉原子吸收分光光度法的精密度数据

元素名称	样品类型	加标浓度 (μg/L)	测定均值 \bar{X} (μg/L)	实验室间相对 标准偏差 RSD' (%)	重复性限 r (μg/L)	再现性限 R (μg/L)
铜	空白加标 样品	5.00	4.82	10.4	0.71	1.55
		20.00	16.6	4.2	2.76	3.19
		40.00	37.2	12.6	3.30	13.5
	飞灰加标 样品	5.00	4.58	12.6	0.99	1.86
		20.00	17.9	8.8	2.94	5.16
		40.00	33.6	7.7	4.67	8.41
铬	空白加标 样品	2.00	1.87	8.6	0.37	0.56
		8.00	7.79	9.6	1.65	2.57
		15.00	15.5	6.1	1.81	3.12
	飞灰加标 样品	2.00	1.82	8.7	0.42	0.59
		8.00	7.72	11.2	1.41	2.74
		15.00	15.8	7.8	2.24	3.99
镍	空白加标 样品	2.00	1.96	9.2	0.42	0.64
		20.00	22.6	12.6	3.82	8.71
		40.00	41.5	9.7	4.52	12.0
	飞灰加标 样品	2.00	1.94	7.0	0.46	0.57
		20.00	23.2	9.5	3.82	7.11
		40.00	38.0	8.9	4.53	10.3
铅	空白加标 样品	10.00	9.04	7.8	1.71	2.52
		20.00	17.3	7.9	2.68	4.53
		40.00	32.8	4.7	4.75	6.09
	飞灰加标 样品	10.00	9.23	11.8	1.81	3.46
		20.00	17.5	5.7	2.89	3.86
		40.00	30.9	3.8	3.96	4.90

镉	空白加标样品	1.00	0.85	11.8	0.15	0.31
		1.50	1.30	8.2	0.14	0.32
		2.70	2.36	7.2	0.26	0.53
	飞灰加标样品	1.00	0.86	14.6	0.11	0.36
		1.50	1.39	7.0	0.19	0.32
		2.70	2.40	6.0	0.27	0.47

表B. 2 石墨炉原子吸收分光光度法的正确度数据

元素名称	样品类型	加标浓度（μg/L）	加标回收率均值（ \bar{P} ）（%）	$S_{\bar{P}}$ （%）	加标回收率最终值（ $\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ ）（%）
铜	空白加标样品	5.00	96.3	10.0	96.3±20.0
		20.00	82.9	3.5	82.9±7.0
		40.00	93.0	11.8	93.0±23.6
	飞灰加标样品	5.00	91.6	11.6	91.6±23.2
		20.00	89.6	7.9	89.6±15.8
		40.00	83.9	6.5	83.9±13.0
铬	空白加标样品	2.00	93.4	8.0	93.4±16.0
		8.00	97.4	9.3	97.4±18.6
		15.00	103.3	6.3	103.3±12.6
	飞灰加标样品	2.00	91.0	8.0	91.0±16.0
		8.00	96.5	10.8	96.5±31.6
		15.00	105.2	8.2	105.2±16.4
镍	空白加标样品	2.00	98.1	9.1	98.1±18.2
		20.00	113.1	14.3	113.1±28.6
		40.00	103.7	10.1	103.7±20.2
	飞灰加标样品	2.00	97.1	6.8	97.1±13.6
		20.00	116.1	11.1	116.1±22.2
		40.00	94.9	8.4	94.9±16.8
铅	空白加标样品	10.00	90.4	7.1	90.4±14.2
		20.00	86.3	6.8	86.3±12.6
		40.00	82.0	3.8	82.0±7.6
	飞灰加标样品	10.00	92.3	10.9	92.3±21.8
		20.00	87.5	5.0	87.5±10.0

		40.00	77.3	3.0	77.3±6.0
镉	空白加标样品	1.00	85.1	10.0	85.1±20.0
		1.50	86.8	7.1	86.8±14.2
		2.70	87.6	6.3	87.6±12.6
	飞灰加标样品	1.00	85.7	12.5	85.7±25.0
		1.50	92.6	6.5	92.6±13.0
		2.70	88.8	5.3	88.8±10.6

表B. 3 火焰原子吸收分光光度法的精密度数据

元素名称	样品类型	加标浓度 (mg/L)	测定均值 \bar{X} (mg/L)	实验室间相对 标准偏差 RSD' (%)	重复性限 r (mg/L)	再现性限 R (mg/L)
铜	空白加标样品	0.15	0.15	10.2	0.02	0.05
		1.00	0.81	1.9	0.12	0.12
		1.80	1.50	4.5	0.14	0.22
	飞灰加标样品	0.15	0.14	4.2	0.02	0.03
		1.00	0.80	3.4	0.07	0.10
		1.80	1.44	2.1	0.11	0.13
锌	空白加标样品	0.05	0.05	13.5	0.01	0.02
		0.20	0.19	5.0	0.03	0.04
		0.40	0.35	4.5	0.04	0.06
	飞灰加标样品	0.05	0.04	9.0	0.01	0.01
		0.20	0.16	7.6	0.02	0.04
		0.40	0.32	4.8	0.02	0.05
铬	空白加标样品	0.05	0.21	8.9	0.04	0.06
		0.20	2.33	7.7	0.21	0.53
		0.40	4.17	4.9	0.32	0.64
	飞灰加标样品	0.05	0.19	10.8	0.03	0.07
		0.20	2.23	9.2	0.17	0.60
		0.40	4.12	7.0	0.25	0.84
镍	空白加标样品	0.20	0.18	14.1	0.04	0.08
		1.50	1.26	4.5	0.08	0.17
		2.50	2.26	4.2	0.18	0.31

	飞灰加标 样品	0.20	0.17	8.7	0.03	0.05
		1.50	1.25	8.1	0.08	0.29
		2.50	2.24	5.6	0.13	0.37
铅	空白加标 样品	0.20	0.76	6.4	0.12	0.18
		1.50	4.94	4.4	0.63	0.84
		2.50	8.96	2.4	0.60	0.81
	飞灰加标 样品	0.20	0.73	6.7	0.07	0.15
		1.50	4.86	3.1	0.23	0.47
		2.50	8.69	2.0	0.30	0.56
镉	空白加标 样品	0.08	0.07	4.3	0.01	0.01
		0.50	0.43	2.1	0.03	0.04
		0.90	0.77	3.8	0.05	0.09
	飞灰加标 样品	0.08	0.07	7.3	0.01	0.02
		0.50	0.42	5.4	0.03	0.07
		0.90	0.76	7.5	0.05	0.16

表B. 4 火焰原子吸收分光光度法的正确度数据

元素名称	样品类型	加标浓度（μg/L）	加标回收率均值 （ \bar{P} ）（%）	$S_{\bar{P}}$ （%）	加标回收率最终 值（ $\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ ） （%）
铜	空白加标 样品	0.15	100.1	10.2	100.1±20.4
		1.00	81.4	1.5	81.4±3.0
		1.80	81.1	3.7	81.1±7.4
	飞灰加标 样品	0.15	95.4	4.0	95.4±8.0
		1.00	79.6	2.7	79.6±5.4
		1.80	79.9	1.7	79.9±3.4
锌	空白加标 样品	0.05	99.4	13.4	99.4±26.8
		0.20	94.6	4.8	94.6±9.6
		0.40	87.6	4.0	87.6±8.0
	飞灰加标 样品	0.05	82.2	7.4	82.2±14.8
		0.20	79.1	6.0	79.1±12.0
		0.40	80.5	3.9	80.5±7.8
铬	空白加标 样品	0.05	105.0	9.4	105.0±18.8
		0.20	93.1	7.1	93.1±14.2

	飞灰加标 样品	0.40	104.3	5.1	104.3±10.2
		0.05	96.0	10.3	96.0±20.6
		0.20	89.1	8.2	89.1±16.4
		0.40	103.1	7.2	103.1±14.4
镍	空白加标 样品	0.20	91.1	12.9	91.1±25.8
		1.50	84.1	3.8	84.1±7.6
		2.50	90.3	3.8	90.3±7.6
	飞灰加标 样品	0.20	85.4	7.4	85.4±14.8
		1.50	83.6	6.7	83.6±13.4
		2.50	89.7	5.0	89.7±10.0
铅	空白加标 样品	0.20	95.1	6.1	95.1±12.2
		1.50	98.8	4.4	98.8±8.8
		2.50	99.6	2.4	99.6±4.8
	飞灰加标 样品	0.20	90.9	6.0	90.9±12.0
		1.50	97.2	3.0	97.2±6.0
		2.50	96.5	1.9	96.5±3.8
镉	空白加标 样品	0.08	83.5	3.6	83.5±7.2
		0.50	86.8	1.8	86.8±3.6
		0.90	85.2	3.2	85.2±6.4
	飞灰加标 样品	0.08	87.0	6.3	87.0±12.6
		0.50	84.7	4.6	84.7±9.2
		0.90	84.3	6.3	84.3±12.6