



中华人民共和国国家环境保护标准

HJ 539-2015

代替 HJ 539-2009

环境空气 铅的测定 石墨炉原子 吸收分光光度法

**Ambient air- Determination of lead - Graphite furnace atomic
absorption spectrometry**

(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。

2015-11-20 发布

2015-12-15 实施

环 境 保 护 部 发 布

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.....	2
7 样品.....	2
8 分析步骤.....	3
9 结果计算与表示.....	4
10 精密度和准确度.....	5
11 质量保证和质量控制.....	5
12 废物处理.....	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，规范环境空气中铅的监测方法，制定本标准。

本标准规定了测定环境空气中铅的石墨炉原子吸收分光光度法。

本标准是对《环境空气 铅的测定 石墨炉原子吸收分光光度法(暂行)》(HJ 539-2009)的修订。

本标准首次发布于 2009 年，原标准起草单位为北京市环境保护监测中心。本次为第一次修订，修订的主要内容如下：

- 选择了更合适的滤膜；
- 增加了微波消解的前处理方式并改善了电热板消解的消解条件，改变了消解用酸；
- 增加了干扰消除的方式及质量保证和质量控制部分。

自本标准实施之日起，原标准《环境空气 铅的测定 石墨炉原子吸收分光光度法(暂行)》(HJ 539-2009)废止。

本标准由环境保护部科技标准司组织制订。

本标准起草单位：北京市环境保护监测中心。

本标准验证单位：北京市丰台区环境监测站、北京市延庆县环境监测站、北京市密云区环境监测站、北京华测北方检测技术有限公司、北京市房山区环境监测站、北京市环境保护监测中心。

本标准环境保护部 2015 年 11 月 20 日批准。

本标准自 2015 年 12 月 15 日起实施。

本标准由环境保护部解释。

环境空气 铅的测定 石墨炉原子吸收分光光度法

1 适用范围

本标准规定了测定环境空气中铅的石墨炉原子吸收分光光度法。

本标准适用于环境空气中铅的测定。

采集环境空气 10 m^3 （标准状态），样品定容至 50 ml 时，方法检出限为 $0.009\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，测定下限为 $0.036\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

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。

GB/T 15432 环境空气 总悬浮颗粒物的测定 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

用石英纤维等滤膜采集环境空气中的颗粒物样品，经消解后，注入石墨炉原子化器中，经过干燥、灰化和原子化，其基态原子对 283.3 nm 处的谱线产生选择性吸收，其吸光度值与铅的质量浓度成正比。

4 干扰及消除

加入磷酸二氢铵作为基体改进剂，可消除基体干扰。高浓度的钙、硫酸盐、磷酸盐、碘化物、氟化物或者醋酸会干扰铅的测定，可通过标准加入法来校正。背景干扰可通过扣背景的方式来消除。

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优级纯试剂。实验用水：比电阻 $\geq 18\text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ 。

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

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

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

5.4 硝酸溶液：1+9。

用硝酸(5.1)配制。

5.5 硝酸溶液： $\varphi(\text{HNO}_3) = 1\%$ 。

用硝酸(5.1)配制。

5.6 铅标准贮备液： $\rho(\text{Pb}) = 1.00 \text{ mg/ml}$ 。

准确称取 1.0000 g 光谱纯金属铅置于 100 ml 烧杯中，于通风橱内加入 15 ml 硝酸(5.1)，在电热板上缓慢加热，直至完全溶解，用硝酸溶液(5.5)定容至 1000 ml。转入聚乙烯塑料瓶内，于冰箱中冷藏保存，至少可稳定保存 30 d。也可购买有证标准溶液。

5.7 铅标准使用液： $\rho(\text{Pb}) = 0.5 \mu\text{g/ml}$ 。

将铅标准贮备液(5.6)用硝酸溶液(5.5)逐级稀释后，配制成含铅 $0.5 \mu\text{g/ml}$ 的标准使用溶液。

5.8 石英纤维滤膜：对粒径大于 $0.3 \mu\text{m}$ 颗粒物的截留效率 $\geq 99\%$ 。本底浓度值应满足测定要求。

5.9 基体改进剂：磷酸二氢铵溶液。

称取 5 g 磷酸二氢铵，用 100 ml 硝酸溶液(5.5)溶解，配制成质量浓度为 5%的磷酸二氢铵溶液。

5.10 氩气：纯度不低于 99.99%。

6 仪器和设备

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。

6.1 TSP 切割器：切割粒径 $\text{Da}_{50} = 100 \pm 0.5 \mu\text{m}$ ，其它性能和技术指标应符合 HJ/T 374 的规定。

6.2 采样器：大流量采样器工作点流量一般为 $1.05 \text{ m}^3/\text{min}$ ；中流量采样器工作点流量一般为 $0.100 \text{ m}^3/\text{min}$ 。大流量采样器和中流量采样器其它性能和技术指标应符合 HJ/T 374 的规定。

6.3 石墨炉原子吸收分光光度计。

6.4 电热板或微波消解器。具备程式化功率设定功能，精度可控。

6.5 锥形瓶。

7 样品

7.1 样品的采集

颗粒物的采样按照 GB/T 15432 和 HJ/T 194 中颗粒物采样要求执行。采样时应详细记录采样环境条件。

7.2 样品的保存

采集样品后的滤膜及全程序空白滤膜对折放入干净纸袋或膜盒中，放入干燥器中保存。

7.3 试样的制备

7.3.1 电热板消解

将滤膜裁成小块，置于锥形瓶中，然后依次加入 10 ml 的硝酸(5.1)、5 ml 的盐酸(5.2)和 3 ml 的过氧化氢（5.3），静置 20 min~30 min 左右，待初始反应趋于平静后，于电热板上加热至微沸进行消解。蒸至尽干，再加入 5 ml 的硝酸（5.1），1.5 ml 的过氧化氢（5.3），加热至尽干，冷却。然后加入 5 ml 硝酸（5.4）稍热溶解，将溶液过滤至 50 ml 容量瓶中，并用 1 %浓度的硝酸（5.5）反复冲洗滤膜残渣至少三次，将洗涤液与过滤液合并，定容至刻度并摇匀。

7.3.2 微波消解

将滤膜裁成小块，置于消解罐中，然后依次加入 8 ml 的硝酸（5.1）、2 ml 的盐酸（5.2）和 1 ml 的过氧化氢（5.3），静置 2 h~3 h 左右，待初始反应趋于平静后，进行消解。待消解完成后转移至烧杯中，加入 5 ml 硝酸溶液（5.4）稍热溶解，将溶液过滤至 50 ml 容量瓶中，并用硝酸溶液（5.4）定容。

微波消解仪器参数可参照说明书进行选择，参考条件见表 1。

表 1 微波消解条件

消解时间 t(min)	消解功率 E(W)	消解温度 T1(°C)	罐外温度 T2(°C)
15	1000	120	100
5	1250	185	120
30	1250	185	120
10	0	100	100

7.4 空白试样的制备

7.4.1 全程序空白

将同批次两张滤膜带至采样现场，不采集样品。采样结束后，带回实验室，按试样的制备（7.3）步骤制备成全程序空白试样。

7.4.2 实验室空白

将同批次两张滤膜按试样的制备（7.3）步骤制备成实验室空白试样。

8 分析步骤

8.1 石墨炉原子吸收分光光度计工作条件

仪器测量参数可参照说明书进行选择，参考工作条件见表 2。

表 2 石墨炉原子吸收分光光度法工作条件

波长	283.3 nm
灯电流	8 mA
狭缝	0.5 nm
干燥温度与时间	90 °C, 15 s; 120 °C, 15 s。两级干燥
灰化温度与时间	700 °C, 20 s
原子化温度与时间	1400 °C, 5 s
清洗温度与时间	2500 °C, 5 s
氩气流速	0.2 L/min

原子化阶段是否停气	是
进样量	20 μl
基体改进剂	2 μl
背景扣除方式	塞曼

8.2 校准曲线

8.2.1 标准系列的配制

取 6 个 50 ml 容量瓶，按表 3 配制铅标准系列。用硝酸溶液（5.5）稀释至标线，摇匀。

表 3 铅标准系列

瓶号	0	1	2	3	4	5
铅标准使用液(ml)	0.00	1.00	2.00	3.00	4.00	5.00
铅浓度(μg/L)	0.00	10.0	20.0	30.0	40.0	50.0

8.2.2 校准曲线

由低浓度到高浓度，依次向石墨管中注入铅标准溶液，加入 2 μl 磷酸二氢铵基体改进剂（5.9），按照选定的仪器工作条件，测定铅标准系列的吸光度，并建立校准曲线的线性回归方程。

8.3 试样的测定

按校准曲线绘制时的仪器工作条件和操作步骤，测定试样（7.3）的吸光度。

8.4 空白的测定

按校准曲线绘制时的仪器工作条件和操作步骤，测定空白试样（7.4）的吸光度。

9 结果计算与表示

9.1 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铅的浓度，并由下式计算环境空气中铅的浓度(μg/m³)。

$$\rho(\text{Pb}) = \frac{(\rho_1 - \rho_0) \times 50}{V_n \times 1000} \times \frac{S_t}{S_a} \quad (1)$$

式中：ρ (Pb) ——环境空气中铅的浓度(μg/m³)；

ρ₁ ——试样中铅浓度，μg/L；

ρ₀ ——实验室空白试样中铅浓度的平均值，μg/L；

50 ——试样溶液体积，ml；

S_t ——样品滤膜总面积，cm²；

S_a ——测定时所取样品滤膜面积，cm²。

V_n ——标准状态(101.325 kPa, 273 K)下的采样体积，m³；

9.2 结果表示

当测定值小于 $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 时，结果保留两位小数，当测定值大于或等于 $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 时，结果以三位有效数字表示，单位为 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

10 精密度和准确度

10.1 精密度

6 家实验室用标准值为 $403 \pm 32 \text{ mg}/\text{kg}$ 的铅标准样品进行精密度实验，分别称取质量为 0.025 g 、 0.04 g 、 0.05 g 三组样品进行了 6 次平行测试：实验室内相对标准偏差分别为： $1.84\% \sim 4.07\%$ 、 $1.49\% \sim 4.52\%$ 、 $1.61\% \sim 6.52\%$ ；实验室间相对标准偏差为： 4.86% 、 4.68% 、 5.41% ；重复性限 r 为： $38.1 \text{ mg}/\text{kg}$ 、 $29.4 \text{ mg}/\text{kg}$ 、 $38.4 \text{ mg}/\text{kg}$ ；再现性限 R 分别为： $66.2 \text{ mg}/\text{kg}$ 、 $58.3 \text{ mg}/\text{kg}$ 、 $68.9 \text{ mg}/\text{kg}$ 。

10.2 准确度

6 家实验室用标准值为 $403 \pm 32 \text{ mg}/\text{kg}$ 的铅标准样品进行准确度实验，分别称取质量为 0.025 g 、 0.04 g 、 0.05 g 三组样品进行了 6 次平行测试：实验室内相对误差分别为： $-2.48\% \sim 11.2\%$ 、 $-7.69\% \sim 4.96\%$ 、 $-8.68\% \sim 4.71\%$ ；相对误差最终值分别为： $2.78\% \pm 0.100\%$ 、 $-2.11\% \pm 0.092\%$ 、 $-2.69\% \pm 0.104\%$ 。

11 质量保证和质量控制

11.1 空白

每批次样品应至少做两个实验室空白和两个全程序空白，其测定结果应低于测定下限。

11.2 校准曲线

每批样品需做校准曲线，用线性拟合曲线进行校准，相关系数应大于或等于 0.995。

11.3 定量校准控制

在测定过程中，每测定 10 个样品应复测一次校准曲线浓度中间点的标准溶液。测定结果与校准曲线上该点浓度值相对偏差应不超过 $\pm 10\%$ 。否则应找出原因并纠正，待仪器稳定后重新测定前 10 个样品。

11.4 平行样控制

每批样品应按 10% 的比例进行平行样测定，样品数量少于 10 个时，应至少测定一个平行样，其测定结果的相对偏差不大于 20% 。

11.5 空白加标和基体加标控制

每批样品应至少做 10% 空白加标或基体加标回收试验，样品数量少于 10 个时至少做一个，加标回收率应在 $80\% \sim 120\%$ 范围内。

12 废物处理

实验过程中产生的所有废弃物应分类收集，集中保存，送至有资质单位集中处理。
