

HJ

中华人民共和国环境保护行业标准

HJ/T 65—2001

大气固定污染源 锡的测定
石墨炉原子吸收分光光度法

Stationary source emission—Determination of tin—
Graphite furnace atomic absorption spectrophotometric method

2001-07-27 发布

2001-11-01 实施

国家环境保护总局 发布

HJ/T 65—2001

前 言

为配合 GB 16297—1996《大气污染物综合排放标准》的贯彻实施，规范大气固定污染源中锡的测定，特制定本标准。

本标准规定了大气固定污染源中锡的样品采集和样品保存方法，锡的石墨炉原子吸收分光光度法的分析步骤等。

本标准经文献调研，方法研究和方法验证等过程，并在全国范围内征求意见后制定。

本标准由国家环境保护总局科技标准司提出。

本标准由中国环境监测总站负责起草。

本标准由国家环境保护总局解释。

大气固定污染源 锡的测定 石墨炉原子吸收分光光度法

1 范围

1.1 适用范围

本标准适用于大气固定污染源有组织和无组织排放中锡及其化合物的测定。

1.2 方法测定范围

当将采集 10 m³ 气体的滤膜制备成 10 ml 样品时,最低检出限为 $3 \times 10^{-3} \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。测定范围 $5 \times 10^{-3} \sim 100 \times 10^{-3} \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

1.3 干扰

当 Mg^{2+} 的浓度高于 500 mg/L 时,对本方法有干扰。

2 引用标准

下列标准所包含的条文,通过在本标准中引用而构成为本标准的正式条文。本标准出版时,所示版本均为有效。所有标准都会被修订,使用本标准的各方应探讨使用下列标准最新版本的可能性。

GB/T 15432—1995 环境空气 总悬浮颗粒物测定 重量法

GB/T 16157—1996 固定污染源排气中颗粒物的测定与气态污染物采样方法

GB 16297—1996 大气污染物综合排放标准

3 定义

本标准中大气固定污染源中的锡,系指经滤筒或滤膜采集的颗粒物中能被硝酸-高氯酸体系浸出的锡及其化合物。

4 原理

将经硝酸-高氯酸体系消解后的试样溶液注入石墨炉原子化器的石墨管中,于 286.3 nm 处测定吸光值,根据特征谱线的光强度,可确定样品溶液中锡的浓度。

5 试剂

本标准所用试剂除另有说明外,均使用符合国家标准和分析纯试剂和去离子水或同等纯度的水。

5.1 硝酸 (HNO_3), $\rho=1.42 \text{ g}/\text{ml}$, 优级纯;

5.2 硝酸溶液, 1+9

用硝酸 (5.1) 配制;

5.3 盐酸 (HCl), $\rho=1.19 \text{ g}/\text{ml}$, 优级纯;

5.4 高氯酸 (HClO_4), $\rho=1.67 \text{ g}/\text{ml}$, 优级纯;

5.5 锡标准贮备液 (Sn), 0.100 mg/ml

准确称取光谱纯 (或含量不低于 99.99%) 的锡 0.100 0 g, 用 10 ml 盐酸 (5.3) 溶解, 移入 1 000 ml 容量瓶中, 用硝酸溶液 (5.2) 稀释定容至标线, 混匀。贮存于聚乙烯瓶中。

5.6 锡标准使用液 (Sn), 1.0 mg/L

临时用, 用硝酸溶液 (5.2) 逐级稀释锡贮备液 (5.5) 而成。

5.7 锆溶液, 1% (m/V)

HJ/T 65—2001

称取 360 mg 氧氯化锆 ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$) 溶于 10 ml 水中。

5.8 酒石酸-锆基体改进剂 (Zr, 1 mg/ml; 酒石酸, 100 mg/ml)

取 1 ml 1% (m/V) 锆溶液 (5.7), 置于已盛有 1 ml 硝酸溶液 (5.2) 的小烧杯中, 依次加入 8 ml 水、1 g 酒石酸 ($C_4H_6O_6$, 优级纯), 溶解至完全。

6 仪器

一般实验室仪器和:

6.1 原子吸收分光光度计及相应的辅助设备。

6.2 热解石墨管。

6.3 总悬浮颗粒物采样器。

6.4 烟尘采样器。

6.5 玻璃纤维滤筒。

6.6 过氯乙烯滤膜。

7 样品的采集和保存

7.1 样品的采集

7.1.1 有组织排放

采样点数目、采样点位设置及采样方法, 按 GB/T 16157—1996 中第 4、8 章有关规定执行; 采样频次和时间按 GB 16297—1996 中第 8 章有关规定执行。采用玻璃纤维滤筒 (6.5) 采集排放的颗粒物。详细纪录采样条件。

7.1.2 无组织排放

采样点数目、采样点位设置和时间按 GB 16297—1996 中附录 C 中有关规定执行。采样方法参照 GB/T 15432—1995 第 5 章中有关规定执行, 采用过氯乙烯滤膜 (6.6) 采集样品。滤膜安装时, 将“毛”面朝上。详细记录采样条件。

7.2 样品的保存

将采集的样品放在采样袋中, 置于干燥洁净的干燥器中保存。

8 分析步骤

8.1 试样溶液的制备

8.1.1 玻璃纤维滤筒

将试样滤筒剪碎 (切勿使尘粒抖落), 置于锥形瓶中, 加入 30 ml 硝酸 (5.1), 5 ml 高氯酸 (5.4), 瓶口插入一个小漏斗, 于电热板上加热至微沸, 保持微沸 2 h。稍冷, 再加入 10 ml 硝酸 (5.1), 继续加热微沸至近干。如果样品消解不完全, 可加入少量硝酸 (5.1) 继续加热至样品颜色变浅。冷却, 加入少量水, 用定量滤纸过滤, 用水洗涤锥形瓶、滤渣数次, 合并洗涤液和滤液, 加热浓缩至 5 ml 左右, 移到 25 ml 容量瓶中, 用水稀释至标线, 即为试样溶液。

8.1.2 过氯乙烯滤膜

取试样滤膜置于锥形瓶中, 加入 10 ml 硝酸 (5.1), 放置过夜。其后消解方法与 8.1.1 同, 但酸量减半。

8.2 空白试验溶液的制备

取同批号空白滤筒或滤膜至少两个以上, 按 8.1.1 或 8.1.2 条操作, 制备成空白试验溶液。

8.3 校准曲线的绘制

8.3.1 工作标准溶液的配制

取 7 个 25 ml 容量瓶, 分别加入锡标准使用液 (5.6) 0.00、0.25、0.50、1.00、1.50、2.00、2.50 ml, 然后用硝酸溶液 (5.2) 稀释至标线, 配制成工作标准溶液, 该标准溶液含锡分别为 0.0、10.0、20.0、

40.0、60.0、80.0、100.0 $\mu\text{g/L}$ 。

8.3.2 涂铅石墨管的制作

用微量移液器向热解石墨管中移入 150 μl 铅溶液 (5.7)，按仪器说明书的操作步骤和选定的仪器工作条件及参数，进行一次全过程原子化，制备成涂铅石墨管。

仪器参数可参照仪器说明书进行选择，以下条件和参数仅供参考：

波长	286.3 nm
灯电流	5 mA
狭缝	1.3 nm
石墨管	热解石墨管
进样量	10 μl 改进剂+20 μl 样品溶液
氩气流量	内 0.5 L/min 外 2.5 L/min
干燥温度与时间	80~120°C 20 s
灰化温度与时间	400°C 40 s
原子化温度与时间	2 700°C 6 s
清洗温度与时间	2 800°C 3 s

8.3.3 校准曲线的绘制

用微量移液器向已涂铅的石墨管中依次移入 10 μl 酒石酸-铅基体改进剂 (5.8)、20 μl 工作标准溶液，按照制备涂铅管的仪器工作条件，测定工作标准溶液的吸光度值，以吸光度值对锡浓度 ($\mu\text{g/L}$) 绘制校准曲线，并算出校准曲线的回归直线方程。

8.4 试样溶液的测定

按校准曲线绘制时的仪器工作条件和操作步骤，分别测定空白溶液 (8.2) 和试样溶液 (8.1)，记录吸光度值。

9 计算和结果表示

9.1 排放浓度

根据所测的吸光度值，在校准曲线上查出或由回归方程中算出试样溶液 (8.1) 和空白溶液 (8.2) 中锡的浓度，并由下式计算固定污染源排放中锡的含量， $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

9.2.1 有组织排放

$$c(\text{Sn}, \mu\text{g}/\text{m}^3) = \frac{25 \cdot (a-b)}{V_{\text{nd}} \times 1000}$$

式中： c ——锡及其氧化物（换算成锡）浓度， $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ；

a ——试样溶液中锡的浓度， $\mu\text{g}/\text{L}$ ；

b ——空白滤筒溶液中锡的浓度， $\mu\text{g}/\text{L}$ ；

25——试样溶液体积，ml；

V_{nd} ——换算成标准状态下（0°C、101 325 Pa）干气的采样体积， m^3 。

9.2.2 无组织排放

$$c(\text{Sn}, \mu\text{g}/\text{m}^3) = \frac{25 \cdot (a-b)}{V_{\text{nd}} \times 1000} \times \frac{S_1}{S_2}$$

式中： c ——锡及其氧化物（换算成锡）浓度， $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ；

a ——试样溶液中锡的浓度， $\mu\text{g}/\text{L}$ ；

b ——空白滤膜溶液中锡的浓度， $\mu\text{g}/\text{L}$ ；

V ——试样溶液体积，ml；

HJ/T 65—2001

V_{nd} ——换算成标准状态下（0°C、101 325 Pa）干气的采样体积， m^3 ；

S_t ——试样滤膜总面积， cm^2 ；

S_a ——测定时所取滤膜面积， cm^2 。

9.2 排放速率

有组织排放：按 GB/T 16157—1996 计算锡的排放速率。

10 精密度与准确度

10.1 精密度

四个实验室用石墨炉法测定地球化学标准参考物（经多个实验室多次测定得平均值 Sn68.2 mg/kg）为统一试样。重复性相对标准偏差为 6.0%，再现性相对标准偏差为 9.6%。

10.2 准确度

四个实验室用石墨炉法测定地球化学标准参考物（经多个实验室多次测定得平均值 Sn68.2 mg/kg）为统一试样。相对误差为 3.2%。
