

HJ

中华人民共和国国家环境保护标准

HJ 684-2014

固定污染源废气 铍的测定 石墨炉原子吸收分光光度法

Stationary source emission-Determination of beryllium -Graphite
furnace atomic absorption spectrophotometric 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。

2014-1-13发布

2014-4-1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 干扰和消除	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	3
10 精密度和准确度	4
11 质量保证和质量控制	4
12 注意事项	4

 美析仪器
MACY INSTRUMENT
专业光度计系列生产厂家
HTTP://www.macylab.com TEL:400-616-4686

前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》、《中华人民共和国大气污染防治法》，保护环境，保障人体健康，规范固定污染源废气中铍的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定固定污染源废气中颗粒物中铍的石墨炉原子吸收分光光度法。

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。

本标准验证单位：安徽省环境监测中心、重庆市环境监测中心、江苏省环境监测中心、河南省环境监测中心站、辽宁省环境监测中心站、南京市环境监测中心站。

本标准环境保护部 2014 年 1 月 13 日批准。

本标准自 2014 年 4 月 1 日起实施。

本标准由环境保护部解释。



固定污染源废气 铍的测定 石墨炉原子吸收分光光度法

警告：铍及其化合物属毒性物质，试验要在通风良好的环境中进行。

1 适用范围

本标准规定了测定固定污染源废气中铍的石墨炉原子吸收分光光度法。

本标准适用于固定污染源废气中铍的测定。

当采样体积为 0.5 m^3 ，定容体积为 50 ml 时，铍的方法检出限为 $0.03 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ，测定下限为 $0.12 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

2 规范性引用文件

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

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 373 固定污染源监测质量保证与质量控制技术规范（试行）

HJ/T48 烟尘采样器技术条件

3 方法原理

用石英纤维滤筒采集固定污染源废气中的颗粒物，经硝酸-过氧化氢消解后制备成溶液，此溶液中的铍在石墨炉原子化器中，经高温原子化，基态铍原子对空心阴极灯发射的特征谱线（ 234.9 nm ）产生吸收，在一定范围内，其吸光度值与质量浓度呈线性关系。

4 干扰和消除

试样溶液中 1000 mg/L 的铜和镍不干扰铍的测定， 1000 mg/L 的钠、钾会降低铍的吸收从而导致测定值偏低。加入硝酸铝作为基体改进剂，能够有效消除基体干扰。

5 试剂和材料

本标准所用试剂除非另有说明，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 过氧化氢： $w(\text{H}_2\text{O}_2) = 30\%$ 。

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

5.3 硝酸溶液，1+1。

5.4 硝酸溶液，1+99。

5.5 铍标准贮备液： $\rho(\text{Be}) = 1000 \text{ mg/L}$ 。

准确称取 11.6602 g 硫酸铍（ BeSO_4 ），用硝酸溶液（5.3）溶解并定容至 1000 ml 。转入聚乙烯塑料瓶内，于冰箱中冷藏保存，至少可稳定保存一个月。也可购买市售有证标准样品/物质。

5.6 铍标准中间液： $\rho(\text{Be}) = 10 \text{ mg/L}$

准确吸取铍标准贮备液（5.5） 1.00 ml 于 100 ml 容量瓶中，用硝酸溶液（5.4）定容至标线，摇匀，转入聚乙烯塑料瓶内，于冰箱中冷藏保存，至少可稳定保存一个月。

5.7 铍标准使用液: $\rho(\text{Be}) = 100 \mu\text{g/L}$

准确吸取铍标准中间液 (5.6) 1.00 ml 于 100 ml 容量瓶中, 用硝酸溶液(5.4)定容至标线, 摇匀。

5.8 硝酸铝溶液($\text{Al}(\text{NO}_3)_3$): $\rho(\text{Al}(\text{NO}_3)_3) = 1000 \text{ mg/L}$

称取 1.76g $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 用硝酸溶液(5.4)溶解, 定容至 1000 ml, 摇匀。

5.9 99.999%高纯氙气。

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 石墨炉原子吸收分光光度计, 具有背景校正功能。

6.2 石墨管, 热解涂层石墨管

6.3 铍元素空心阴极灯

6.4 烟尘采样器, 采样流量为 (5~80) L/min, 其他性能和技术指标符合 HJ/T 48 的规定。

6.5 石英纤维滤筒

铍含量不大于 0.015 μg 。对粒径大于 3 μm 的颗粒物阻隔效率不低于 99.9%。

6.6 可调温电热板, (40~200) $^{\circ}\text{C}$ 。

6.7 抽滤装置, 0.45 μm 醋酸纤维材质或性能相似的滤膜。

6.8 聚四氟乙烯剪刀。

6.9 一般实验室常用仪器和设备。

7 样品

7.1 样品的采集

按照 GB 16157 中相关要求, 采用等速采样法进行样品采集。

7.2 现场空白

每次采样至少取同批号滤筒两个, 带到采样现场作为现场空白样品。

7.3 样品的保存

采样完毕, 小心取出滤筒将封口向内折叠, 竖直放回原滤筒盒内, 放入干燥器中保存。

7.4 试样的制备

采用聚四氟乙烯剪刀将滤筒剪碎, 放入 250 ml 锥形瓶中, 用少量水润湿, 加入 50 ml 硝酸溶液 (5.3), 15 ml 过氧化氢 (5.1), 插入小漏斗, 在电热板上加热至微沸, 保持 2 h, 待冷却后再小心滴加 5 ml 过氧化氢 (5.1), 必要时可补加少量水, 继续微沸半小时, 冷却后抽滤。将滤液移入烧杯中, 用硝酸溶液 (5.4) 洗涤锥形瓶、滤渣及抽滤瓶三次以上, 洗涤液与滤液合并, 放在电热板上微沸蒸至近干, 再加入 2 ml 硝酸溶液 (5.3), 加热使残渣溶解, 全部转移至 50 ml 容量瓶中, 用水定容至刻度 (V), 摇匀, 待测。

7.5 实验室空白试样的制备

取同批号空白滤筒两个, 参照 7.4 方法制备实验室空白试样。

8 分析步骤

8.1 石墨炉原子吸收分光光度计工作条件

根据仪器说明书设定仪器工作条件，表1、表2仪器工作条件可作参考。

表1 石墨炉工作条件

步骤	干燥1	干燥2	灰化	原子化	清除
温度(°C)	85~150	150~500	1100	2300	2500
升温时间(s)	15	10	18	0.7	0.5
保持时间(s)	3	5	2	3	2
氩气流量(ml/s)	50	50	50	停气	50

表2 原子吸收光谱仪工作条件

波长(nm)	狭缝(nm)	灯电流(mA)	负高压(V)	测量方式	背景校正
234.9	1.0	5.0	300-400	峰高	塞曼校正或氘灯校正

8.2 校准

取7个100 ml容量瓶，分别取铍标准使用液(5.7) 0.00、0.50、1.00、2.00、3.00、4.00、5.00 ml，用硝酸溶液(5.4)稀释至标线，此标准系列铍浓度为0.00、0.50、1.00、2.00、3.00、4.00、5.00 µg/L。

依次向石墨管中，注入铍标准溶液20µl，硝酸铝溶液(5.8) 5 µl。按照所选定的原子吸收分光光度计工作条件，逐个测量其吸光度，以吸光度对铍浓度(µg/L)，绘制校准曲线。

具有自动稀释配制校准曲线功能的石墨炉原子吸收分光光度计参照以上标准浓度序列配制校准曲线。

8.3 测定

按校准曲线绘制时的仪器工作条件测定并计算试样(7.4)的浓度(ρ)。当试样响应值处于校准曲线上限范围以外时，应使用硝酸溶液(5.4)稀释至适当倍数(f)，使其响应值降至校准曲线的线性范围内。

8.4 实验室空白试验

按校准曲线绘制时的仪器工作条件测定并计算实验室空白试样(7.5)的浓度(ρ₀)。

9 结果计算与表示

9.1 结果计算

由下式计算固定污染源废气颗粒物中铍的浓度，µg/m³。

$$\rho(Be) = \frac{(\rho \times f - \overline{\rho_0}) \times V}{V_{nd} \times 1000}$$

式中：ρ(Be)—固定污染源废气颗粒物中的铍浓度，µg/m³

ρ—试样中铍浓度，µg/L；

ρ₀—实验室空白试样中铍浓度，µg/L；

V—试样的定容体积，ml；

f—试样的稀释倍数；

V_{nd}—标准状态(273 K、101.325 kPa)下干烟气的采样体积，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 $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 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 家实验室采用铍浓度为 $0.100\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $0.200\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $0.500\mu\text{g}/\text{m}^3$ 的模拟废气样品（采样体积以 0.5m^3 计）进行精密度测定：

实验室内相对标准偏差分别为：2.0%~12.3%，4.3%~9.9%，3.2%~18.2%；

实验室间相对标准偏差分别为：18.4%，16.2%，18.6%；

重复性限为： $0.017 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ， $0.040 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ， $0.126 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ；

再现性限为： $0.049 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ， $0.088 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ， $0.253\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

10.2 准确度

6 家实验室采用统一的飞灰样品（不含铍）模拟实际样品进行加标回收率实验。称取 0.1000g 飞灰样品加至空白滤筒中，加入 $0.050\mu\text{g}$ 、 $0.100\mu\text{g}$ 和 $0.250\mu\text{g}$ 铍标准样品，则加标浓度分别为 $0.100\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $0.200\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $0.500\mu\text{g}/\text{m}^3$ （采样体积以 0.5m^3 计）时：

加标回收率分别为：88.2%~112.1%，92.0%~105.3%，83.1%~101.2%；

加标回收率最终值分别为： $(99.0\%\pm 10.1\%)_{0.050}$ ， $(97.0\pm 6.9\%)_{0.100}$ ， $(95.9\%\pm 10.1\%)_{0.250}$ 。

11 质量保证和质量控制

11.1 每次采样应至少做两个现场空白样品，空白样品中铍浓度应低于本方法测定下限。

11.2 每批样品（以 10~20 个样品为一批次）应至少做两个实验室空白，空白试样中铍的浓度应低于本方法测定下限。

11.3 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，应找出原因予以纠正，并待仪器稳定后重新测定前 10 个样品。

11.4 其它质量保证和质量控制要求及控制指标按照 HJ/T 373 相关规定执行。

12 注意事项

12.1 在试样溶液蒸至近干时，温度不宜太高，以免崩溅。

12.2 基体改进剂硝酸铝溶液不能预先加到试样中，必须分别注入石墨炉原子化器，使反应在原子化器中进行。

12.3 当试样溶液的响应值处于校准曲线上限范围以外时，要用硝酸溶液（5.4）稀释，使其响应值移至校准曲线范围内。