

附件三：

《固定污染源废气 铅的测定 火焰原子吸收分光光度法》（征求意见稿）

编 制 说 明

《固定污染源废气 铅的测定 火焰原子吸收分光光度法》编制组

二〇一一年二月

项 目 名 称：空气中铅及其化合物的测定

项目统一编号：354

承 担 单 位：中国环境监测总站、安徽省环境监测中心站

编制组主要成员：

中国环境监测总站：滕曼、杨婧、米方卓、姚雅伟、付强

安徽省环境监测中心站：朱余

标准所技术管理负责人：武婷、王宗爽

标准处项目负责人：谷雪景

目 录

1	项目背景.....	1
1.1	任务来源.....	1
1.2	工作过程.....	1
2	标准制修订的必要性分析.....	2
2.1	被测对象（污染物项目）的环境危害.....	2
2.2	相关环保标准和环保工作的需要.....	3
2.3	污染物分析方法的最新进展.....	3
3	国内外相关分析方法研究.....	4
3.1	主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究.....	4
3.2	国内相关分析方法研究.....	5
4	标准制修订的基本原则和技术路线.....	5
4.1	标准制（修）订的基本原则.....	6
4.2	标准的适用范围和主要技术内容.....	6
4.3	标准制修订的技术路线.....	6
5	方法研究报告.....	7
5.1	方法研究的目的.....	8
5.2	方法原理.....	8
5.3	试剂和材料.....	8
5.4	仪器和设备.....	8
5.5	样品.....	8
5.6	分析步骤.....	8
6	方法验证.....	9
6.1	方法验证方案.....	9
6.2	方法验证过程.....	12
7	相关分析方法.....	13
8	对实施本标准的建议.....	14
附	方法验证报告.....	16

《固定污染源废气 铅的测定 火焰原子吸收分光光度法》

编制说明

1 项目背景

1.1 任务来源

原国家环保总局科技标准司向中国环境监测总站下达了制订《空气中铅及其化合物的测定》的计划，项目统一编号为 354。

1.2 工作过程

(1) 查询国内外相关标准和文献资料

2007 年，根据国家环保标准修订工作管理办法的相关规定，本标准编制组成员检索和收集了国内外相关标准和文献材料，明确了标准存在的主要问题，确立了试验方案，在此基础上标准编制单位开展试验研究，试验过程中发现玻璃纤维滤筒铅空白值偏高，且不同滤筒间空白值差异较大。

标准编制组试验了采样前用酸洗滤筒的方法，使用前用 1+1 热硝酸溶液浸泡滤筒 3 小时，然后将滤筒在水中浸泡 10 分钟，取出后用水淋洗至中性，烘干后使用。经试验发现，经酸处理后的滤筒质地很脆，在酸泡、淋洗、烘干时、运输过程和采样过程中极易损坏。调研发现，有的监测站目前采用酸洗的方法处理滤筒，若采样需要 3 个滤筒，通常要预先处理几十个滤筒，才能保证采样时可用滤筒的数量。且此法处理的滤筒空白值降低不明显，滤筒间空白值差异很大，空白值常大于样品中铅含量。

标准编制组也试验了高温焙烧的处理方法，滤筒经马弗炉高温焙烧后，按样品溶液制备过程制备空白溶液，测定值如下：

焙烧温度 (°C)	焙烧时间 (h)	铅空白值 (mg/L)		备注
		滤筒 1	滤筒 2	
550	1	0.038	0.023	冷却后立即消解测定
650	1	0.033	0.026	冷却后立即消解测定
550	1	0.764	0.723	冷却后放置 2 小时后消解测定
550	3	1.65	1.67	冷却后立即消解测定

有结果可见，焙烧后滤筒间空白值差异较小，焙烧温度升高或时间加长空白值反而升高。但焙烧后滤筒损坏严重，难以保持完整，且需马上使用，放置后铅空白值即升高。

可见两种方法都不能有效解决滤筒铅空白高的问题。

(2) 研究建立标准方法，进行方法验证试验

2007 年标准编制组按照计划任务书的要求，结合《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ/T 168-2004) 的要求，编制《固定污染源废气 铅的测定 火焰原子吸收

分光光度法》征求意见稿和编制说明，研究建立标准方法的验证方案，并组织 5 家实验室进行方法验证试验。

验证单位经过试验发现固定污染源废气采样常用的玻璃纤维滤筒中铅空白含量过高，且不同滤筒间的空白差异很大，严重影响样品测定。采用酸煮的处理方法不能有效降低空白，经处理后的滤筒空白值亦常高于样品值，在实际测定过程中无法应用，建议采用铅含量低的其他类型滤筒，如石英滤筒。

（3）召开专家研讨会，重新确立实验方案并开展验证

标准编制组拟试用进口的石英滤筒，经编制组申请，2009 年 10 月 22 日环保部科技司组织召开专家研讨会，专家建议：1）购置进口石英滤筒进行试验，考察进口石英滤筒的铅空白情况；2）采用环保部环境分析测试中心提供的飞灰样品做为模拟废气样品开展研究。

2009 年 11 月编制组委托江苏省环境监测中心订购进口石英滤筒，并于 2009 年 11 月 3 日向江苏省环境监测中心和南京市环境监测中心站寄送了飞灰标样，委托两家单位进行石英滤筒的铅空白情况研究和方法验证。

（4）编写标准征求意见稿和编制说明

2010 年 7 月，标准编制组根据试验结果和验证单位建议，根据 2010 年 5 月实施的《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）的要求，对《固定污染源废气 铅的测定 火焰原子吸收分光光度法》标准征求意见稿和编制说明进一步修改，并处理验证数据，编制方法验证报告。统一了标准文本中试剂等章节的表述方式，编制说明中补充了相关内容，规范了文本的字体，并按照要求重新汇总整理验证数据，编写标准验证汇总报告，按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）的要求表述精密度与准确度，将相应内容添加到编制说明中，并按照《环境保护标准编制出版技术指南》（HJ565-2010）的要求修改文本字体和格式。

2 标准制修订的必要性分析

2.1 被测对象（污染物项目）的环境危害

（1）污染物项目的基本理化性质

铅，Pb。带蓝色的银白色重金属，熔点 327.502°C，沸点 1740°C，密度 11.3437 g/cm³，硬度 1.5，质地柔软，抗张强度小。质柔软，延性弱，展性强。在空气中表面易氧化而失去光泽，变灰暗。溶于硝酸，热硫酸、有机酸和碱液。不溶于稀酸和硫酸。具有两性：既能形成高铅酸的金属盐，又能形成酸的铅盐。大气中的铅主要是颗粒铅和无机化合物，大多数铅污染物为难溶物，其浓度有着季节性的变化。

（2）污染物项目的环境危害

铅污染主要来源于采矿、冶炼、锡焊、含铅汽油的燃烧、含铅产品的生产等过程。铅与

颗粒物一起被风从城市输送到郊区,从一个省输送到另一个省,甚至到国外,影响其它地区,成了世界公害。科学家在北美格陵兰地区的冰山上逐年积冰的地区打钻钻取冰柱,下层的年头久远,顶层的年头推近,易不同层次测定冰的铅含量。结果表明:1750年以前铅含量仅为 $20\ \mu\text{g}/\text{t}$;1860年为 $50\ \mu\text{g}/\text{t}$;1950年上升为 $120\ \mu\text{g}/\text{t}$;1965年剧增到 $210\ \mu\text{g}/\text{t}$ 。近代工业的发展,全球范围的污染日趋严重。

急性铅中毒目前研究的较为透彻,其症状为:胃疼,头痛,颤抖,神经性烦躁,在最严重的情况下,可能人事不省,直至死亡。在很低的浓度下,铅的慢性长期健康效应表现为:影响大脑和神经系统。科学家发现:城市儿童血样即使铅的浓度保持可接受水平,仍然明显影响到儿童智力发育和表现行为异常。我们只有降低饮用水中铅水平才能保证人们对铅的摄取总量降低。无铅汽油的推广应用为降低环境中的铅污染立了大功,特别是降低了大气中的颗粒物中的铅。

2.2 相关环保标准和环保工作的需要

《工业炉窑大气污染物排放标准(GB 9078-1996)》规定:1997年1月1日前安装的工业窑炉:金属熔炼一级: $5\ \text{mg}/\text{m}^3$,二级 $30\ \text{mg}/\text{m}^3$,三级 $45\ \text{mg}/\text{m}^3$,其他一级: $0.5\ \text{mg}/\text{m}^3$,二级 $0.10\ \text{mg}/\text{m}^3$,三级 $0.20\ \text{mg}/\text{m}^3$;1997年1月1日起新、改、扩建的工业窑炉,金属熔炼一级禁排,二级 $10\ \text{mg}/\text{m}^3$,三级 $35\ \text{mg}/\text{m}^3$;其他一级禁排,二级 $0.10\ \text{mg}/\text{m}^3$,三级 $0.10\ \text{mg}/\text{m}^3$ 。

《煤炭工业污染物排放标准(GB20426-2006)》规定:煤炭工业排气最高限值为 $0.5\ \text{mg}/\text{L}$ 。

《铅、锌工业污染排放标准(GB 25466-2010)》规定,现有企业大气铅排放浓度限值为 $10\ \text{mg}/\text{m}^3$;新建企业大气铅排放浓度限值为 $8\ \text{mg}/\text{m}^3$ 。

《陶瓷工业污染物排放标准(GB 25464-2010)》规定,现有企业大气铅及其化合物排放浓度限制为 $0.5\ \text{mg}/\text{m}^3$;新建企业大气铅及其化合物排放浓度限值为 $0.1\ \text{mg}/\text{m}^3$ 。

《大气污染物综合排放标准(GB 16297-1996)》规定:现有污染源大气中铅及其化合物的最高允许排放浓度为 $0.90\ \text{mg}/\text{m}^3$,新污染源大气中铅及其化合物的最高允许排放浓度为 $0.70\ \text{mg}/\text{m}^3$ 。

2.3 污染物分析方法的最新进展

(1) 现行污染物分析方法标准的实施情况和存在的问题

目前,国家多个环境质量标准对水体、大气及固定污染源排放废气中的铅的浓度进行了明确的规定。相应的监测标准相继建立,目前已经颁布实施《环境空气 铅的测定 火焰原子吸收分光光度法》(GB/T 15264-94),但是,固定源中铅的标准尚未出台。随着固定源在环

境质量中贡献的加重，国家逐步建立了固定源中污染物镍、镉、硒等的监测方法标准。铅的固定源排放浓度的测定一直处于无正式标准可依的困境，对于排污监管及大气环境的治理产生了严重制约。

因此，在水质中铅的测定及固定源中其他污染物测定方法标准的基础上，国家污染物总量控制计划的紧迫需求下，有基础更必要建立统一的规范标准，为开展相应的监测工作提供科学统一的标准。

(2) 污染物分析仪器、设备、方法等的最新进展

目前铅烟、铅尘的监测方法有石墨炉原子吸收法(GFAAS)、阳极溶出伏安法(ASV)、等离子体发射光谱分析法(ICP-AE)及其与质谱联用法(ICP-MS)等。其中，离子体原子发射光谱(ICP-AES)法，由于受仪器灵敏度的限制，大气颗粒物中组成复杂，元素的含量范围变化很大，这些方法对于大气颗粒物中痕量金属的元素分析，其准确度和精密度均不令人满意。用电感耦合等离子体(ICP)作质谱(MS)的离子化源是 20 世纪 90 年代以来发展最快的无机痕量分析技术，由于其具有灵敏度高，准确性好，分析速度快，多元素同时测定及仪器相对低廉等优点，在大气污染物研究中显示出巨大的优越性，已成为目前分析气态污染物中铅的含量的前沿方法。国内外开展了 ICP-MS 测定大气颗粒物中包括铅等多种微量金属元素的研究，相关研究从优化 ICP-MS 工作参数，方法的准确度等方面展开。大量研究表明，该方法操作简便、快速、准确、重复性好。采用过氯乙烯滤膜采集、密闭微波消解、电感耦合等离子体发射光谱法测定大气颗粒物中铅，结果证明方法线性良好，元素的检出限在 0.001 mg/L~0.01 mg/L 之间，滤膜样品测定的 RSD 为 0.6%~2.9%，加标回收率为 96.0%~105%。

3 国内外相关分析方法研究

3.1 主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究

美国 EPA 对于基于环境健康的室外环境空气中的铅的标准是 $1.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。EPA 对于固定源中的铅的测定，标准方法（编号 12）采用的是火焰原子吸收法，灵敏度为吸光度为 1% 的变化时，在 217.0 nm 和 283.3 nm 波长上分别为 $0.2 \mu\text{g}/\text{mL}$ 和 $0.5 \mu\text{g}/\text{mL}$ 。主要步骤为：气体收集、酸化消解、标准曲线的绘制。其中绘制工作曲线，铅标准液浓度分别为 0.0、4.0、8.0、12.0、16.0 及 $20.0 \mu\text{g}/\text{mL}$ 。测定范围为 $0.61\text{--}123.3 \text{ mg}/\text{m}^3$ 。从国际看来，采用火焰原子吸收法是测定固定污染源排气中的铅的成熟方法，具有灵敏度高、精密度、准确度高，干扰因素少且易排除，操作简便等特点。作为国际上新方法的研究中，等离子体原子发射光谱法等新型仪器分析法方面的尝试取得了显著的成效，但是鉴于实用性及技术的成熟程度，作为标准

方法的还是以原子吸收为主。

本标准参考国际主要地区和国家的技术标准,结合我国固定污染源的特性及其中铅浓度的基本情况,借鉴国内外本领域专家的研究成果,并通过大量试验验证,最终确定该标准方法为火焰原子吸收法,与美国 EPA 选用的分析方法类似。

3.2 国内相关分析方法研究

(1) 国内相关分析方法的特点、应用情况

国内对固定源排气中铅的测定方法包括原子吸收光谱法、电感耦合等离子-质谱法(ICP-MS)及电感耦合等离子发射光谱法(ICP-AES)、原子荧光法、极谱法、氢化物发生-原子荧光法(HG-AFS)等。新方法开发过程中多倾向采用电感耦合等离子体发射光谱等新兴方法,但是存在技术不成熟,且难于在基层单位普及的缺点。如 ICP-MS 法虽然准确度好,灵敏度高,但这种仪器设备十分昂贵。国内对于铅的分析中,研究历史较久远研究成果最为丰富的是原子吸收法,实践证明该法省力、省试剂、重现性好、回收率高,能达到检测要求的方法,作为铅测定的经典方法,有较好的运用基础。

研究证实原子吸收法是测定大气飘尘中金属元素较为成熟的方法,其灵敏度较高、干扰较少,设备相对低廉在诸多金属元素测定中得到公认。基于此,我国开展的多年的研究证明采用火焰原子吸收法监测空气与废气中气溶胶样品的铅尘和铅烟,具有灵敏度高、精密度、准确度好、干扰因素少且易排除、操作简便等特点。火焰法原子吸收测定铅元素的过程中,样品的收集和消解方式是一个重要环节,对此展开了众多的方法研究,包括过滤材料的处理办法、采样方法、样品前处理方法等。索氏提取法和酸煮法前处理受到广泛认同。消解主要采用硝酸(HNO₃)和过氧化氢(H₂O₂)溶液。另外,微波消解和高压密闭消解也是目前常用的消解方法^{[13],[14]}。

我国在《环境空气 铅的测定 火焰原子吸收分光光度法》(GB/T 15264-94)标准中,规定方法为火焰原子吸收。方法检出限为 0.5 μg/mL,采样体积为 50 m³时,最低检出浓度为 5×10⁻⁴ mg/m³。方法操作简单、准确而快速。

(2) 与本方法标准的关系

结合我国固定源中铅污染状况及有关环境质量标准对于铅的浓度限值,并基于国内学者对于火焰原子吸收对铅测定的技术基础,及已有的环境空气铅的测定标准,最终制定本标准。本标准鉴于固定源排气中铅浓度较大气环境中浓度的区别,在气体收集量上进行了改动,其他环节采用的试剂与方法基本一致。

4 标准制修订的基本原则和技术路线

4.1 标准制（修）订的基本原则

(1) 环境监测分析方法标准的制（修）订应符合《国家环境保护标准制修订工作管理办法》；

(2) 环境监测分析方法标准的制（修）订应符合《标准编写规则》（GB/T 20001-2001）；

(3) 环境监测分析方法标准的制（修）订应符合《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ168-2010）的要求；

(4) 修订后的标准方法应满足相关环保标准和环保工作的要求，确保方法标准的科学性、先进性、可行性和可操作性。

(5) 方法具有普遍适用性，易于推广使用。

4.2 标准的适用范围和主要技术内容

(1) 标准的适用范围

本标准适用于固定污染源废气颗粒中铅的测定。本标准适用于各级环境监测站，工业、企业环境监测专业机构及环境科学研究部门等展开固定污染源废气中铅的排放监测，污染防治设施治理效果监测，清洁生产工艺及污染防治技术性监测等。

(2) 标准的主要技术内容

用石英滤筒采集铅尘、铅烟样品，经索氏提取法或酸煮法制备成样品溶液。使用火焰原子细化测定仪，在空气-乙炔火焰中，将铅被原子化，在 283.3 nm 处测量基态原子对空心阴极灯特征辐射的吸收。绘制标准曲线，在一定条件下，吸收光度与待测样中金属浓度成正比，从标准曲线中查出相应的浓度。测定范围：200~10000 mg/m³。

4.3 标准制修订的技术路线

标准修订的技术路线图见图 1。

(1) 查阅期刊文献、国内和国际标准化组织的标准文本。

(2) 组织专家论证会，确定标准存在的主要问题，对比国际标准与现有国家标准的具体内容，确定修订的内容；

(3) 确定实验方案和有无 ([必要进行方法验证，如有必要，根据 ([方案进行实验室内的试验，完成方法开发与转化研究，编制方法研究报告等工作，组织方法验证；

(4) 参照有关的基础标准或者规范技术要求，编制国家标准文本草案，同时编制标准文本修订的说明。提交标准文本和编制说明的征求意见稿；

(5) 向国务院有关部门、环境保护相关机构、科研院所、大专院校等公开征求意见；

(6) 汇总回复意见，针对意见对标准文本和编制说明进行完善。提交标准文本和编制说明的送审稿；

(7) 召开标准审议会，进行技术和格式审查。

(8) 按照审议会专家意见修改，形成标准和编制说明报批稿，经行政审查合格后正式发布。

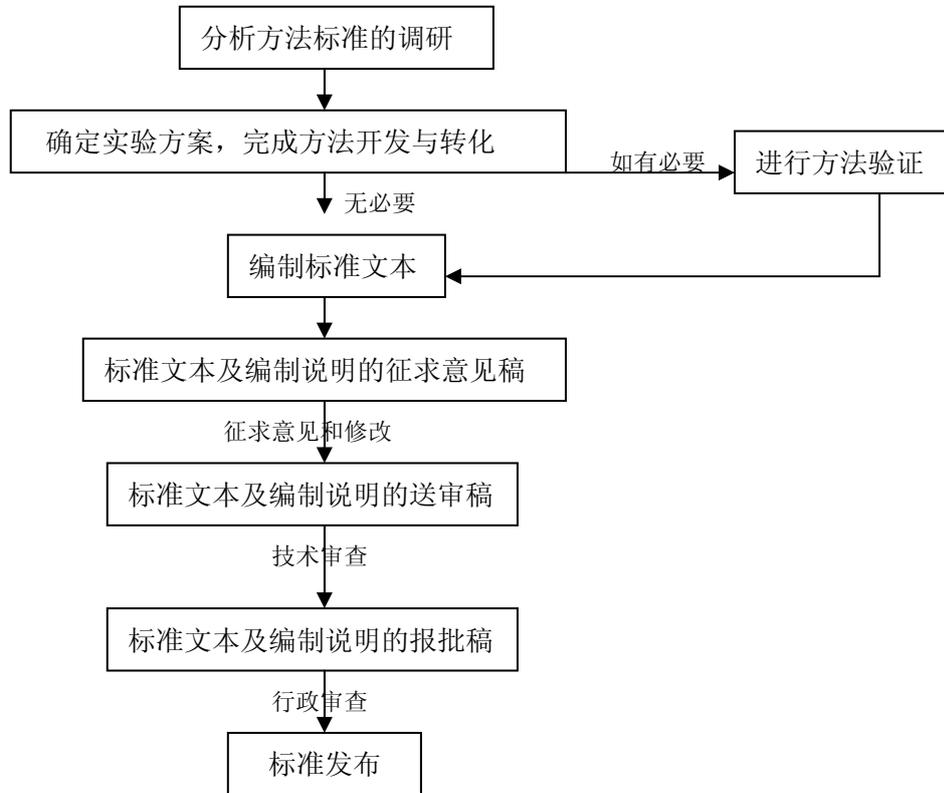


图1 标准修订的技术路线图

根据相关文献检索和专家论证意见，得出的主要结论、工作思路和需要解决的关键技术如下：

- (1) 通过方法验证、对各地监测站的调研和专家论证，确定采用石英滤筒采集样品，进行测定。
- (2) 通过对比确定选用的测定仪器方法，认为火焰原子吸收测定法适用于本标准；
- (3) 通过对标准样品和实际样品净化效率和干扰去除效果的实验，确定样品前处理方法，包括消解方法的选择及消解液中溶剂浓度及消解时间的确定；
- (4) 选择标准曲线最佳检测浓度范围，提供用火焰原子吸收技术检测铅的标准曲线浓度系列。

5 方法研究报告

5.1 方法研究的目的

(1) 本方法标准适用于固定污染源废气颗粒物中金属铅的测定。

(2) 当采样体积为 10m^3 时，将滤筒制备成 50ml 样品进行测定时，采用进口空白滤筒测定所得检出限最高值为 $0.51\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。做为最终的方法检出限，则测定下限为 $2.02\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

5.2 方法原理

用石英滤筒采集铅尘、铅烟样品，经酸煮法制备成样品溶液。在空气-乙炔火焰中，铅被原子化，在 283.3 nm 处测量基态原子对空心阴极灯特征辐射的吸收。在一定条件下，吸收光度与待测样中金属浓度成正比。

5.3 试剂和材料

(1) 为了尽量减少试剂带来的杂质影响，降低试剂空白，标准中采用优级纯硝酸。

(2) 玻璃纤维滤筒中铅空白值过高，影响固定污染源废气中铅的测定，本方法采用进口石英滤筒采集废气样品。

5.4 仪器和设备

根据方法原理，采用火焰原子吸收分光光度计进行测定。

5.5 样品

按照《固定污染源排气中颗粒物测定与气态污染物采样方法》(GB 16157) 和《固定源废气监测技术规范》(HJ/T 397) 进行布点采样。

采用酸消解的方式制备试样溶液。

5.6 分析步骤

(1) 分析步骤的主要过程

按照火焰原子吸收分光光度计说明书设置仪器工作参数，对试料和空白试料进行测定，采用标准曲线法定量。

(2) 干扰试验结果

加入不同的干扰元素，与不加干扰元素时测得值比较，判断干扰大小。测定 5.00 mg/L 铅时，加入 500 mg/L Fe、Al、Bi、Cr、Cd、Cu、Zn、Co、Sn、Mn、Mg、Ag、Na、K、Ca， 542 mg/L SiO_3^{2-} ，判断干扰大小，测定结果见表 1。

表 1 干扰试验测定结果

干扰元素	干扰元素加入量 (mg/L)	测定值 (mg/L)	回收率 (%)
Fe	500	4.88	97.6
Al	500	4.91	98.2
Bi	500	5.03	100.6
Cr	500	5.05	101.0
Cd	500	5.04	100.8

Cu	500	4.98	99.6
Zn	500	4.87	97.4
Co	500	4.93	98.6
Sn	500	4.84	96.8
Mn	500	5.10	102.0
Mg	500	4.91	98.2
Ag	500	4.96	100.0
SiO ₃ ²⁻	542	4.29	85.8
Na	500	5.09	101.8
K	500	5.11	102.2
Ca	500	5.02	100.4

通过测定结果可见，100 倍的 Fe、Al、Bi、Cr、Cd、Cu、Zn、Co、Sn、Mn、Mg、Ag、Na、K、Ca 和 108 倍的 SiO₃²⁻对测定没有明显的干扰作用。

5.7 结果计算

根据测得的吸光度值，在标准曲线上查出空白试料和试料中铅的质量浓度，并由下式计算固定源废气颗粒物中铅的含量。

$$\rho(Pb) = \frac{(\rho_1 - \rho_0) \times 50}{V_{nd}}$$

式中： $\rho(Pb)$ —固定污染源废气颗粒物中的铅浓度，mg/m³

ρ —测定时试料（50.0 ml）中铅浓度，mg/L；

ρ_0 —空白试料（50.0 ml）中铅浓度，mg/L；

50—试料体积，ml；

V_{nd} —标准状态（273 K、101.325 KPa）下干气的采样体积，L。

6 方法验证

6.1 方法验证方案

6.1.1 验证单位及人员情况

本标准编制组根据不同时期验证要求共组织三次验证：

参加第一次验证的 5 家实验室为：重庆市环境监测中心、江苏省环境监测中心站、河南省环境监测中心站、辽宁省环境监测中心站和南京市环境监测中心站。参加验证的人员情况及仪器使用情况见表 2 和表 3。

表 2 参加人员情况登记表

姓名	性别	年龄	职称或职务	所学专业	从事分析工作年份
卢益	女	41	副高	化学	1988
张晟	男	37	正高	生物	1996
张瑜龙	男	35	工程师	应用化学	1996
吴庆梅	女	27	工程师	环境工程	2002
陈素兰	女	43	研究员	岩矿测试	1984
陈波	男	28	助工	环境监测	2002
陈纯	男	28	工程师	化学	2005
王琪	女	26	助理工程师	给排水工程	2004
路新燕	女	24	实习学生	分析化学	2008
李雷锋	男	25	实习学生	分析化学	2007
张威	女	28	助理工程师	环境科学	2003
东明	女	28	助理工程师	应用化学	2004
杜青	女	42	工程师	精细化工	1987
任兰	女	40	工程师	环境工程	1989
徐荣	男	29	工程师	生物科学	2002

表 3 仪器使用情况登记表

仪器名称	规格型号	仪器编号	性能状况	备注
原子吸收分光光度计	ZEE700	150Z70144	良好	
火焰原子吸收分光光度计	Varian 55B	03010202036	良好	
原子吸收分光光度计	ZWWnit700	S-NR150Z0266	良好	
原子吸收分光光度计	AA-800	B3120081	良好	
火焰原子吸收分光光度计	SpectrAA 55	J076	良好	

参加第二次验证的 2 家实验室为：江苏省环境监测中心和南京市环境监测中心站。参加验证的人员情况及仪器使用情况见表 4 和表 5。

表 4 参加人员情况登记表

姓名	性别	年龄	职称或职务	所学专业	从事分析工作年份
----	----	----	-------	------	----------

陈素兰	女	43	研究员	岩矿测试	1984
陈波	男	28	助工	环境监测	2002
杜青	女	42	高级工程师	精细化工	1987
任兰	女	40	工程师	环境工程	1989
杨正标	男	30	工程师	分析化学	2004

表 5 仪器使用情况登记表

仪器名称	规格型号	仪器编号	性能状况	备注
火焰原子吸收分光光度计	Varian 55B	03010202036	良好	
火焰原子吸收分光光度计	SpectrAA 55	J076	良好	

参加第三次验证的 4 家实验室为：安徽省环境监测中心站、河南省环境监测中心站、浙江省环境监测中心、重庆市环境监测中心。参加验证的人员情况及仪器使用情况见表 6 和表 7。

表 6 参加人员情况登记表

姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	从事相关分析工作年限
张 敏	男	25	副高	无机化学	16
陈 丽	女	46	工程师	环境监测	20
高连芬	女	31	助理工程师	环境科学	4
唐晓菲	男	25	助理工程师	化学	2
季海冰	女	33	工程师	分析化学	8
张瑜龙	男	37	高级工程师	应用化学	15
余 海	女	30	工程师	环境地化学	6

表 7 使用仪器情况登记表

仪器名称	规格型号	仪器出厂编号	性能状况 (计量/校准状态、量程、灵敏度等)	备注
火焰原子吸收分光光度计	M6(美国热电)	650299	检定有效期内；测量波长范围 180-900nm,Pb(2833nm) 灵敏度 0.025,特征浓度 0.018mg/L。	
火焰原子吸收分光光度计	PEAA-800	B3120081	检定有效期内；	
火焰原子吸收分光光度计	ZEENIT 700	150Z70129	检定有效期内；铅检出限为 0.1mg/L	
火焰原子吸收分光光度计	AASZEENIT700	150Z70144	检定有效期内；0-1 Abs, 0.0001Abs	

6.1.2 方法验证方案

第一次验证按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ/T168-2004)要求,根据影响方法的精密度和准确度的主要因素和数理统计学的要求,编制方法验证方案,确定样品类型、含量水平、分析人员、分析设备、分析时间及重复测试次数等,于2007年初组织5家有资质的实验室采用玻璃纤维滤筒进行验证。验证单位按HJ/T168-2004中表B-5、表B-6、表B-8、表B-9的要求完成方法验证报告。

第二次验证采用石英滤筒,以铅含量已知($w_{Pb}=1149\text{mg/kg}$)的飞灰样品做为模拟废气样品开展试验,按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ168-2010)要求计算方法检出限、测定下限等参数。具体如下:

(1) 方法检出限:采用批号不同的两批滤筒,每批5个,共10个空白滤筒,按照样品分析的步骤,每个滤筒平行测定7次,计算方法检出限和测定下限。

(2) 方法的精密度:采用空白滤筒添加标准编制组提供的飞灰统一样品,按照方法规定的步骤进行测定,飞灰样品的添加量分别为0.050g、0.125g和0.250g,做为三个不同浓度点,每个浓度点平行测定6次,计算平均值、标准偏差和相对标准偏差。

(3) 方法的准确度:以编制组提供的飞灰统一样品进行加标测试,计算加标回收率,并根据飞灰统一样品中铅含量计算相对误差。

第三次验证采用石英滤筒,以铅含量已知($w_{Pb}=1149\text{mg/kg}$)的飞灰样品做为模拟废气样品开展试验,按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ168-2010)要求计算方法检出限、测定下限等参数。具体如下:

(1) 方法检出限:采用进口石英滤筒,取5个空白滤筒,按照样品分析的步骤,每个滤筒平行测定7次,计算方法检出限和测定下限。

(2) 方法的精密度:采用空白滤筒添加标准编制组提供的飞灰统一样品,按照方法规定的步骤进行测定,飞灰样品的添加量分别为0.050g、0.100g和0.250g,做为三个不同浓度点,每个浓度点平行测定6次,计算平均值、标准偏差和相对标准偏差。

(3) 方法的准确度:采用空白滤筒加编制组提供的飞灰标准样品($w_{Pb}=1149\text{mg/kg}$),按照方法规定的步骤进行测定,飞灰标准样品的添加量分别为0.050g、0.100g和0.250g,做为三个不同浓度点,每个浓度点平行测定6次,根据飞灰统一样品中铅含量计算相对误差和相对误差最终值。

6.2 方法验证过程

2007 年开展第一次方法验证，由于玻璃纤维滤筒铅空白值太高，严重影响测定结果，验证数据无法统计，具体验证数据没有在此给出。2009 年 10 月专家论证会后，按照专家论证意见开展第二次方法验证。2010 年 8 月，根据 HJ 168-2010 中新的要求，另外选择 4 家验证单位，寄送进口石英滤筒和飞回标准样品进行补充验证。

2009 年 11 月编制组委托江苏省环境监测中心订购进口石英滤筒，并于 2009 年 11 月 3 日向江苏省环境监测中心和南京市环境监测中心站寄送了飞灰标样，委托其进行石英滤筒的铅空白情况研究和方法验证。两家的验证实验结果显示，所购石英滤筒铅空白值在可控范围内，且同一批次滤筒间的铅空白差异不大。采用飞灰样品进行的实验结果显示，测定回收率较好，但平行性不满意，疑是样品均匀性问题。用土壤标样进行的实验结果显示，测定平行性较好，但回收率较差，原因可能为土壤与实际废气样品差异较大，较难消解，不适宜做验证所用的统一样品。

验证单位提出标准方法若采用进口石英滤筒将有以下两个问题需解决：（1）进口石英滤筒订货周期较长。江苏省站经市场调研，发现目前生产石英滤筒的厂家有一家德国公司和一家日本公司，日本公司生产的空白较高，本次购买的石英滤筒为从德国公司直接订购，到货周期为 4 个月。（2）进口石英滤筒成本较高。

方法验证结果表明：当采样量为 10m^3 时，方法检出限为 $0.51\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，测定下限为 $2.02\mu\text{g}/\text{m}^3$ ；当称样量分别为 0.050g、0.100g 和 0.250g 时，实验室内的相对标准偏差分别为 1.2%~5.7%，0.8%~7.3%和 1.6%~8.5%；实验室间相对标准偏差分别为 14.0%，12.7%和 23.3%；重复性限分别为：121.2，127.5 和 121.7；再现性限分别为：425.0，380.0 和 604.5。当称样量分别为 0.050g、0.100g 和 0.250g 时，相对误差分别为：-10.3%~3.4%，-28.1%~0.9%和 -48.1%~-3.7%；相对误差最终值分别为： $(-9.2\%\pm 12.8\%)_{0.050}$ ， $(-11.6\%\pm 11.2\%)_{0.100}$ 和 $(-20.7\%\pm 18.5\%)_{0.250}$ 。

当采样体积为 10m^3 时，将滤筒制备成 50ml 样品进行测定，铅的方法检出限为 $0.51\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，测定下限为 $2.02\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，当采样体积为 10m^3 时，将滤筒制备成 50ml 样品进行测定，铅的方法检出限为 $0.51\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，测定下限为 $2.02\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，满足《陶瓷工业污染物排放标准（GB 25464-2010）》中新建企业大气铅及其化合物排放浓度限值为 $0.1\text{mg}/\text{m}^3$

《方法验证报告》附后。

7 相关分析方法

7.1 与国内外主要相关分析方法进行对比

目前，国内外关于铅的含量测定的标准方法及实验室主要方法有美国 EPA 颁布的关于固定源中铅含量的测定方法、我国水质中铅含量的标准方法、新开发的 ICP-MS 测定大气颗粒中铅的方法，对上述方法进行对比，见表 6。

表 6 相关分析方法比较

方法名称	方法特点		
	基本原理	检出限/适用范围	稳定性
环境空气 铅的测定 火焰原子吸收分光光度法 (GB/T 15264-94)	用玻璃纤维滤膜采集的试样，经硝酸-过氧化氢溶液浸出制备成试料溶液，用火焰原子吸收仪分析	本方法适用于环境空气中颗粒铅的测定。方法检出限为 0.5 $\mu\text{g}/\text{mL}$ (1%吸收)	5 个实验室分析 0.6 mg/L Pb, 试料的加标回收百分率为 95.5%-105.0%，重复性、相对标准偏差分别为 4.0%和 2.4%。
EPA 12	用过滤器和稀硝酸采集试样。收集到的消化样品在酸性溶液进行分析，采用原子吸收光谱仪分析。	本方法适用于固定源排气中铅含量的测定，方法检出限为 0.5 $\mu\text{g}/\text{mL}$ (1%吸收)	
电感耦合等离子体发射光谱法测定大气颗粒物中铅	电感耦合等离子体发射光谱法测定	本方法适用于大气颗粒物中铅的测定，检出限：0.002-0.18 $\mu\text{g}/\text{L}$ 。	回收率范围在 90.64%-111.21% 之间；RSD<3.21%
本标准	用石英滤筒采集样品，经酸煮法制备成样品溶液，用火焰原子吸收测定	本方法适用于固定污染源废气颗粒物中铅的测定。方法检出限为 3.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。	

7.2 对对比结果进行总结分析

本标准结合了美国和中国对于水质中铅含量测定方法的样品提取、净化和分析等步骤，标准编制过程中力求保证在整体技术方面的先进性和具体实施上的可操作性。通过上表对国内外主要相关分析方法对比，可见该标准与相关国际标准及国内方法具有同等优良属性。

8 标准实施建议

标准采用石英滤筒进行样品采集，目前国内尚未发现生产石英滤筒的厂家，国内出售石英滤筒的公司均需从国外厂家订购，订购周期长且成本较高。若国内能有大量的石英滤筒生产和销售公司，将利于石英滤筒的普遍应用，为标准的实施提供很多便利。

9 参考文献

- [1] 《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168-2010)
- [2] 《环境保护标准编制出版技术指南》(HJ565-2010)
- [3] 《大气污染物综合排放标准》(GB16927-1996)
- [4] 《工业炉窑大气污染物排放标准》(GB9078-1996)
- [5] 《煤炭工业污染物排放标准》(GB20426-2006)
- [6] 《环境空气质量标准》(GB3095-1996)
- [7] 《环境空气 铅的测定 火焰原子吸收分光光度法》(GB/T 15264-94)
- [8] 《标准编写规则》(GB/T 20001-2001)
- [9] 《固定污染源排气中颗粒物测定与气态污染物采样方法》(GB 16157)
- [10] 《固定源废气监测技术规范》(HJ/T 397)
- [11] 美国环保署标准方法：EPA 12
- [12] 《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ/T 168-2004)
- [13] 《空气和废气监测分析方法（第四版增补版）》 中国环境科学出版社，北京. 2003,9..
- [14] 褚卓栋，肖亚兵，刘文菊，郑文杰，高压密闭消解土壤砷、汞、铅、镉酸体系比较。中国环境监测，Vol.25，No.5；2009

附一：

方法验证报告

方法名称： 废气中铅及其化合物的测定
火焰原子吸收分光光度法

项目主编单位： 中国环境监测总站

验证单位： 安徽省环境监测中心站、河南省环境监测中心站、浙江省环境监测中心、重庆市环境监测中心、江苏省环境监测中心、南京市环境监测中心

项目负责人及职称： 付 强 研究员

通讯地址： 北京市朝阳区安外大羊坊 8 号院乙

电 话： 010-84943042

报告编写人及职称： 滕 曼 助理工程师

报告日期： 2010 年 11 月 17 日

1. 原始测试数据

1.1 实验室基本情况

表1-1 参加验证的人员情况登记表

姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	从事相关分析工作年限
张敏	男	25	副高	无机化学	16
陈丽	女	46	工程师	环境监测	20
高连芬	女	31	助理工程师	环境科学	4
唐晓菲	男	25	助理工程师	化学	2
季海冰	女	33	工程师	分析化学	8
张瑜龙	男	37	高级工程师	应用化学	15
余海	女	30	工程师	环境地化学	6
陈素兰	女	45	研究员级高工	岩矿测试	25
陈波	男	30	工程师	环境监测	7

表1-2 使用仪器情况登记表

仪器名称	规格型号	仪器出厂编号	性能状况 (计量/校准状态、量程、灵敏度等)	备注
火焰原子吸收分光光度计	M6(美国热电)	650299	检定有效期内；测量波长范围180-900nm;Pb(2833nm)灵敏度0.025,特征浓度0.018mg/L。	
火焰原子吸收分光光度计	PEAA-800	B3120081	检定有效期内；	
火焰原子吸收分光光度计	ZEENIT 700	150Z70129	检定有效期内；铅检出限为0.1mg/L	
火焰原子吸收分光光度计	AASZEENIT700	150Z70144	检定有效期内；0-1 Abs, 0.0001Abs	
火焰原子吸收分光光度计	Varian 55B	03010202036	检定有效期内；	
火焰原子吸收光谱仪	SpectrAA 55	J076	检定有效期内；	

表1-3 使用试剂及溶剂登记表

名称	生产厂家、规格	纯化处理方法	备注
玻璃纤维滤筒	德国 whatman 公司	/	研究组统一提供
硝酸	国药集团化学试剂有限公司, GR	无	
30%过氧化氢	国药集团化学试剂有限公司, AR	无	
铅标准溶液	国家钢铁材料测试中心钢铁研究院 1mg/mL(GSB G62071-9018201)	无	
硝酸	洛阳昊华化学试剂有限公司 GR	无	
过氧化氢	北京化工厂, AR	无	
硝酸	上海凌峰化学试剂有限公司, GR	无	
双氧水	上海凌峰化学试剂有限公司, AR	无	
硝酸	川东化工厂, GR	无	
过氧化氢	川东化工厂, AR	无	

铅标准	钢铁研究院, 标准	/	
硝酸	南京化学试剂有限公司, GR	无	
过氧化氢	国药集团化学试剂有限公司, GR	无	
铅标准溶液	国家钢铁材料测度中心钢铁研究 总院	/	

1.2 方法检出限、测定下限测试数据

表1-4 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位: 安徽省环境监测中心站

测试日期: 2010年10月20日

平行样品编号	滤筒 1	滤筒 2	滤筒 3	滤筒 4	滤筒 5	
测定结果 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	1	0.20	0.00	0.25	0.00	0.20
	2	0.25	0.00	0.35	0.00	0.05
	3	0.40	0.00	0.40	0.00	0.15
	4	0.25	0.00	0.30	0.00	0.15
	5	0.20	0.00	0.35	0.00	0.20
	6	0.10	0.00	0.30	0.00	0.05
	7	0.20	0.00	0.30	0.00	0.00
平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	0.23	0.00	0.06	0.00	0.02	
标准偏差 S_i ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	0.09	0.00	0.05	0.00	0.08	
t 值	3.14	3.14	3.14	3.14	3.14	
检出限 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	0.28	0.00	0.15	0.00	0.25	
测定下限 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	1.14	0.00	0.61	0.00	1.01	
注: i 为实验室编号。						
a: 检出限和测定下限为采样量为 10m^3 时的计算结果。						

表1-5 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位: 河南省环境监测中心站

测试日期: 2010年10月11-15日

平行样品编号	滤筒 1	滤筒 2	滤筒 3	滤筒 4	滤筒 5	
测定结果 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	1	0.05	0.20	0.15	0.25	0.05
	2	0.20	0.10	0.10	0.10	0.20
	3	0.05	0.05	0.05	0.05	0.10
	4	0.15	0.10	0.00	0.00	0.15
	5	0.20	0.00	0.25	0.15	0.15
	6	0.10	0.10	0.15	0.00	0.05
	7	0.15	0.05	0.10	0.05	0.05
平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	0.03	0.02	0.02	0.02	0.02	
标准偏差 S_i ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	0.06	0.06	0.08	0.09	0.06	
t 值	3.14	3.14	3.14	3.14	3.14	
检出限 ^a ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	0.20	0.20	0.25	0.28	0.19	
测定下限 ^a ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	0.80	0.79	1.01	1.13	0.76	
注: i 为实验室编号。						
a: 检出限和测定下限为采样量为 10m^3 时的计算结果。						

表1-6方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：浙江省环境监测中心

测试日期：2010年10月

平行样品编号	滤筒 1	滤筒 2	滤筒 3	滤筒 4	滤筒 5	
测定结果 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	1	1.17	1.19	1.17	1.03	1.41
	2	1.01	0.97	1.23	1.17	1.44
	3	1.40	1.03	1.23	1.01	1.38
	4	1.13	1.11	1.00	0.97	1.41
	5	1.05	1.12	1.33	1.08	1.42
	6	1.16	0.91	1.04	0.87	1.59
	7	0.97	0.90	0.94	0.84	1.51
平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	0.23	0.21	0.23	0.20	0.29	
标准偏差 S_i ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	0.14	0.11	0.14	0.11	0.07	
t 值	3.14	3.14	3.14	3.14	3.14	
检出限 ^a ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	0.45	0.35	0.45	0.36	0.23	
测定下限 ^a ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	1.79	1.38	1.79	1.42	0.93	
注： i 为实验室编号。说明：由于空白滤筒检测结果为未检出，根据 HJ 168-2010 中的要求，本实验室对 0.2mg/L 铅标液进行了重复性试验，以此计算方法检出限和测定下限。						
a: 检出限和测定下限为采样量为 10m^3 时的计算结果。						

表1-7方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：重庆市环境监测中心

测试日期：2010年10月

平行样品编号	滤筒 1	滤筒 2	滤筒 3	滤筒 4	滤筒 5	
测定结果 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	1	0.08	0.27	0.38	0.38	0.39
	2	0.46	0.10	0.26	0.48	0.09
	3	0.36	0.12	0.24	0.23	0.41
	4	0.36	0.16	0.19	0.43	0.47
	5	0.24	0.07	0.23	0.41	0.44
	6	0.29	0.50	0.18	0.30	0.36
	7	0.40	0.36	0.34	0.41	0.48
平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	0.06	0.04	0.05	0.08	0.08	
标准偏差 S_i ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	0.12	0.16	0.08	0.08	0.13	
t 值	3.14	3.14	3.14	3.14	3.14	
检出限 ^a ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	0.39	0.51	0.24	0.26	0.42	
测定下限 ^a ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	1.55	2.02	0.95	1.05	1.69	
注： i 为实验室编号。						
a: 检出限和测定下限为采样量为 10m^3 时的计算结果。						

表1-8方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：江苏省环境监测中心

测试日期：2010年5月

平行号品编号	滤筒 1	滤筒 2	滤筒 3	滤筒 4	滤筒 5	
测定结果 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	1	0.00	0.15	0.25	0.00	0.25
	2	0.10	0.05	0.00	0.00	0.15
	3	0.00	0.00	0.00	0.15	0.00
	4	0.15	0.05	0.10	0.10	0.10
	5	0.10	0.00	0.00	0.00	0.00
	6	0.00	0.00	0.15	0.00	0.20

	7	0.05	0.00	0.10	0.05	0.05
平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		0.06	0.04	0.09	0.04	0.11
标准偏差 S_i ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		0.06	0.06	0.09	0.06	0.10
t 值		3.14	3.14	3.14	3.14	3.14
检出限 ^a ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		0.19	0.17	0.30	0.19	0.31
测定下限 ^a ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		0.76	0.70	1.19	0.76	1.23
注： i 为实验室编号。						
a: 检出限和测定下限为采样量为 10m^3 时的计算结果。						

1.3 方法精密度测试数据

5 家实验室对编制组提供的统一样品（含铅浓度为 $1149\text{mg}/\text{kg}$ ）进行了测定。

表1-9 精密度测试数据

验证单位：安徽省环境监测中心站

测试日期：2010年10月20日

平行号		试 样		备注
		含量 1 (称样量 0.050g)	含量 2 (称样量 0.250g)	
测定结果 (mg/kg)	1	1180	1042	
	2	1204	1012	
	3	1168	1088	
	4	1191	1110	
	5	1182	1097	
	6	1201	1075	
平均值 \bar{x}_i (mg/kg)		1188	1061	
标准偏差 S_i (mg/kg)		13.7	36.9	
相对标准偏差 RSD_i		0.012	0.034	
注 1: 浓度 (含量) 1 < 浓度 (含量) 2 < 浓度 (含量) 3				
注 2: i 为实验室编号。				

表1-10 精密度测试数据

验证单位：河南省环境监测中心站

测试日期：2010年10月

平行号		试 样		备注
		含量 1 (称样量 0.050g)	含量 2 (称样量 0.250g)	
测定结果 (mg/kg)	1	1004	643	
	2	1089	594	
	3	988	521	
	4	1033	620	
	5	1088	646	
	6	1034	551	
平均值 \bar{x}_i (mg/kg)		1039	596	
标准偏差 S_i (mg/kg)		41.7	50.9	
相对标准偏差 RSD_i (%)		4.01	8.5	
注 1: 浓度 (含量) 1 < 浓度 (含量) 2 < 浓度 (含量) 3				
注 2: i 为实验室编号。				

表1-11 精密度测试数据

验证单位：浙江省环境监测中心

测试日期：2010年10月15日

平行号	试 样	备注
-----	-----	----

		含量 1 (称样量 0.050g)	含量 2 (称样量 0.250g)	
测定结果 (mg/kg)	1	761	750	
	2	797	812	
	3	855	858	
	4	783	758	
	5	720	866	
	6	798	736	
平均值 \bar{x}_i (mg/kg)		786	796	
标准偏差 S_i (mg/kg)		0.041	0.26	
相对标准偏差 RSD_i		5.2%	6.5%	
注 1: 浓度 (含量) 1 < 浓度 (含量) 2 < 浓度 (含量) 3				
注 2: i 为实验室编号。				

表1-12精密度测试数据

验证单位: 重庆市环境监测中心

测试日期: 2010年10月

平行号		试 样		备注
		含量 1 (称样量 0.050g)	含量 2 (称样量 0.250g)	
测定结果 (mg/kg)	1	1204	1165	
	2	1212	1152	
	3	1097	1089	
	4	1243	1050	
	5	1106	1074	
	6	1247	1106	
平均值 \bar{x}_i (mg/kg)		1185	1106	
标准偏差 S_i (mg/kg)		67.0	44.9	
相对标准偏差 RSD_i		5.7%	4.1%	
注 1: 浓度 (含量) 1 < 浓度 (含量) 2 < 浓度 (含量) 3				
注 2: i 为实验室编号。				

表1-13精密度测试数据

验证单位: 江苏省环境监测中心

测试日期: 2010年5月

平行号		试 样		备注
		含量 1 (称样量 0.050g)	含量 2 (称样量 0.250g)	
测定结果 (mg/kg)	1	1012	1014	
	2	1058	1009	
	3	1037	988	
	4	1042	979	
	5	1012	979	
	6	1021	1005	
平均值 \bar{x}_i (mg/kg)		1030	996	
标准偏差 S_i (mg/kg)		18.5	15.6	
相对标准偏差 RSD_i		1.8%	1.6%	
注 1: 浓度 (含量) 1 < 浓度 (含量) 2 < 浓度 (含量) 3				
注 2: i 为实验室编号。				

1.4 方法准确度测试数据

5 家实验室对编制组提供的含铅浓度为 1149mg/kg 的飞灰国家有证标准物质进行了测定。

表1-14标准样品测试数据

验证单位: 安徽省环境监测中心站

测试日期: 2010年10月20日

平行号		标准样品	备注
		含量 1 (称样量 0.100g)	
测定结果 (mg/kg)	1	1153	
	2	1154	
	3	1149	
	4	1176	
	5	1162	
	6	1161	
平均值 \bar{x}_i (mg/kg)		1159	
标准样品含量 μ^a (mg/kg)		1149	
相对误差 RE_i		0.9%	
注: i 为实验室编号。			
^a 国家有证标准物质/标准样品的标准值±不确定度。			

表1-15标准样品测试数据

验证单位: 河南省环境监测中心站

测试日期: 2010.10.18-22

平行号		标准样品	备注
		含量 1 (称样量 0.100g)	
测定结果 (mg/kg)	1	954	
	2	963	
	3	978	
	4	928	
	5	985	
	6	1125	
平均值 \bar{x}_i (mg/kg)		989	
标准样品含量 μ^a (mg/kg)		1149	
相对误差 RE_i (%)		13.9	
注: i 为实验室编号。			
^a 国家有证标准物质/标准样品的标准值±不确定度。			

表1-16标准样品测试数据

验证单位: 浙江省环境监测中心

测试日期: 2010年10月

平行号		标准样品	备注
		含量 1 (称样量 0.100g)	
测定结果 (mg/kg)	1	848	
	2	914	
	3	858	
	4	782	
	5	744	
	6	811	
平均值 \bar{x}_i (mg/kg)		826	
标准样品含量 μ^a (mg/kg)		1149	
相对误差 RE_i		-28%	
注: i 为实验室编号。			
^a 国家有证标准物质/标准样品的标准值±不确定度。			

表1-17标准样品测试数据

验证单位：重庆市环境监测中心

测试日期：2010年10月

平行号		标准样品	备注
		含量 1 (称样量 0.100g)	
测定结果 (mg/kg)	1	1123	
	2	1062	
	3	1068	
	4	1122	
	5	1139	
	6	1151	
平均值 \bar{x}_i (mg/kg)		1111	标准偏差 $S_i = 45.0$
标准样品含量 μ^a (mg/kg)		1149	相对标准偏差 $RSD_i = 4.12\%$
相对误差 RE_i		-3.74%	
注：i 为实验室编号。			
^a 国家有证标准物质/标准样品的标准值±不确定度。			

表1-18标准样品测试数据

验证单位：南京市环境监测中心

测试日期：2010年10月

平行号		标准样品	备注
		含量 1 (称样量 0.100g)	
测定结果 (mg/kg)	1	980	
	2	960	
	3	1015	
	4	1000	
	5	995	
	6	1010	
平均值 \bar{x}_i (mg/kg)		993	
标准样品含量 μ^a (mg/kg)		1149	
相对误差 RE_i		-13.55%	
注：i 为实验室编号。			
^a 国家有证标准物质/标准样品的标准值±不确定度。			

2. 方法验证数据汇总

2.1 方法检出限、测定下限汇总

表2-1方法检出限、测定下限汇总表

实验室号	试验	
	检出限 ^a ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	测定下限 ^a ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
1	0.28	1.14
2	0.28	1.13
3	0.45	1.79
4	0.51	2.02
5	0.30	1.19

结论：当采样体积为 10m^3 时，采用进口空白滤筒测定所得检出限最高值为 $0.51\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。做为最终的方法检出限，则测定下限为 $2.02\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

2.2 方法精密度数据汇总

表2-2精密度测试数据汇总表

实验室号	称样量 0.050g			称样量 0.100g			称样量 0.250g		
	\bar{x}_i (mg/kg)	S_i (mg/kg)	RSD _i (%)	\bar{x}_i (mg/kg)	S_i (mg/kg)	RSD _i (%)	\bar{x}_i (mg/kg)	S_i (mg/kg)	RSD _i (%)
1	1188	13.7	1.2%	1159	9.6	0.8%	1061	36.9	3.5%
2	1039	41.97	4.0%	989	69.6	7.0%	596	50.9	8.5%
3	786	44.8	5.2%	826	60.2	7.3%	796	56.8	6.5%
4	1184	67.0	5.7%	1111	37.1	3.3%	1106	44.9	4.1%
5	1030	18.5	1.8%	/	/	/	996	15.6	1.6%
6	1035	49.7	4.8%	993	20.4	2.1%	/	/	/
\bar{x} (mg/kg)	1044			1016			911		
S' (mg/kg)	146.6			129.2			212.2		
RSD' (%)	14.0%			12.7%			23.3%		
重复性限 r (mg/kg)	121.2			127.5			121.7		
再现性限 R (mg/kg)	425.0			380.0			604.5		

结论：6 个实验室采用编制组统一提供的飞灰样品加至空白滤筒中进行了精密度实验，当称样量分别为 0.050g、0.100g 和 0.250g 时，实验室内的相对标准偏差分别为 1.2%~5.7%，0.8%~7.3%和 1.6%~8.5%；实验室间相对标准偏差分别为 14.0%，12.7%和 23.3%；重复性限分别为：121.2 mg/kg，127.5 mg/kg 和 121.7 mg/kg；再现性限分别为：425.0 mg/kg，380.0 mg/kg 和 604.5 mg/kg。

2.3 方法准确度数据汇总

表2-3有证标准物质/标准样品测试数据汇总表

实验室号	称样量 0.050g		称样量 0.100g		称样量 0.250g	
	\bar{x}_i (mg/kg)	RE _i	\bar{x}_i (mg/kg)	RE _i	\bar{x}_i (mg/kg)	RE _i
1	1188	3.4%	1159	0.9%	1061	-7.7%
2	1039	-9.6%	989	-13.9%	596	-48.1%
3	786	-31.6%	826	-28.1%	796	-30.7%
4	1185	3.1%	1111	-3.3%	1106	-3.7%
5	1030	-10.3%	/	/	996	-13.3%
6	1035	-9.9%	993	-13.5%	/	/
\overline{RE}	-9.2%		-11.6%		-20.7%	
$S_{\overline{RE}}$	12.8%		11.2%		18.5%	

结论：6 个实验室对含铅浓度为 1149mg/kg 的飞灰有证标准物质进行测定，当称样量分别为 0.050g、0.100g 和 0.250g 时，相对误差分别为：-10.3%~3.4%，-28.1%~0.9%和 -48.1%~-3.7%；相对误差最终值分别为： $(-9.2\% \pm 12.8\%)_{0.050}$ ， $(-11.6\% \pm 11.2\%)_{0.100}$ ，和 $(-20.7\% \pm 18.5\%)_{0.250}$ 。

3. 方法验证结论

- (1) 本次验证的实验室数量为 6 家，6 家验证单位中江苏省环境监测中心和南京市环境监测中心的验证工作开展较早，未与另外四家单位同时开展验证工作，在进行样品测定时各有一组试样浓度与另外四家不同，因此称样量为 0.100g 和 0.250g 时的精密度和准确度均为五家实验室验证数据的统计结果。同时由于本次验证采用了德国进口滤筒，订购周期较长，且数量有限，因此以上两家实验室尚未进行补充验证实验。
- (2) 当采样体积为 10m^3 时，方法检出限为 $0.51\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，测定下限为 $2.02\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。
- (3) 采用编制组统一提供的飞灰样品（铅含量为 $1149\text{mg}/\text{kg}$ ）进行精密度测定，当称样量分别为 0.050g、0.100g 和 0.250g 时，实验室内的相对标准偏差分别为 1.2%~5.7%，0.8%~7.3%和 1.6%~8.5%；实验室间相对标准偏差分别为 14.0%，12.7%和 23.3%；重复性限分别为： $121.2\text{ mg}/\text{kg}$ ， $127.5\text{ mg}/\text{kg}$ 和 $121.7\text{ mg}/\text{kg}$ ；再现性限分别为： $425.0\text{ mg}/\text{kg}$ ， $380.0\text{ mg}/\text{kg}$ 和 $604.5\text{ mg}/\text{kg}$ 。
- (4) 采用铅含量为 $1149\text{mg}/\text{kg}$ 的飞灰国家有证标准物质进行准确度测定，当称样量分别为 0.050g、0.100g 和 0.250g 时，相对误差分别为： $-10.3\%\sim 3.4\%$ ， $-28.1\%\sim 0.9\%$ 和 $-48.1\%\sim -3.7\%$ ；相对误差最终值分别为： $(-9.2\%\pm 12.8\%)_{0.050}$ ， $(-11.6\%\pm 11.2\%)_{0.100}$ ，和 $(-20.7\%\pm 18.5\%)_{0.250}$ 。
- (5) 当采样体积为 10m^3 时，将滤筒制备成 50ml 样品进行测定，铅的方法检出限为 $0.51\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，测定下限为 $2.02\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，满足《陶瓷工业污染物排放标准(GB 25464-2010)》中新建企业大气铅及其化合物排放浓度限值为 $0.1\text{ mg}/\text{m}^3$ 的要求。
- (6) 由于没有固定源排气颗粒物的标准样品，且难以采集到统一的实际样品，实验采用了已知铅含量的均一稳定的飞灰样品做为统一样品，分发给验证单位开展验证实验。飞灰样品基体与固定源排气颗粒物样品较为接近，但样品的均匀性不如国家有证标准物质。建议加快固定源排气标准样品的研制，为标准制修订工作提供支持。