

附件 13

《环境空气 铅的测定 石墨炉原子吸收分光光度法》
编制说明
(征求意见稿)

《环境空气 铅的测定 石墨炉原子吸收分光光度法》标准编制组

二〇一三年七月

项目名称：环境空气 铅的测定 石墨炉原子吸收分光光度法（修订 HJ 539-2009）

项目统一编号：1207.36

承担单位：北京市环境保护监测中心

编制组主要成员：单文静、华蕾、林安国、邹本东

标准所技术管理承办人：戴天有

标准所技术管理负责人：王宗爽

标准处项目负责人：雷晶

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 铅的环境危害.....	2
2.2 相关环保标准和环保工作的需要.....	3
2.3 现行环境监测分析方法标准的实施情况和存在问题.....	3
3 国内外相关分析方法研究.....	3
3.1 主要国家、地区及国际组织相关分析方法.....	7
3.2 国内相关分析方法研究.....	10
4 标准制修订的基本原则和技术路线.....	11
4.1 标准制修订的基本原则.....	11
4.2 标准制修订的技术路线.....	5
5 方法研究报告.....	8
5.1 方法研究的目标.....	8
5.2 方法原理.....	9
5.3 试剂和材料.....	9
5.4 仪器和设备.....	10
5.5 样品.....	10
5.6 分析步骤.....	12
5.7 干扰和消除.....	15
5.8 结果计算.....	20
5.9 方法性能指标.....	21
6 方法验证.....	25
6.1 方法验证方案.....	25
6.2 方法验证过程.....	26
7 与开题报告的差异说明.....	27
8 参考文献.....	31
附一：方法验证报告.....	32

《环境空气 铅的测定 石墨炉原子吸收分光光度法》编制说明

1 项目背景

1.1 任务来源

2010年5月,环境保护部发布了《关于开展2010年度国家环境保护标准制修订项目工作的通知》(环办函[2010]486号),下达了《固定污染源废气 铅及其化合物的测定方法 石墨炉原子吸收分光光度法(修订暂行标准)》的项目计划,项目统一编号为1207.36,北京市环境保护监测中心承担了该标准的编制工作。

1.2 工作过程

1.2.1 成立标准编制组和编写开题报告

北京市环境保护监测中心于2009年11月承担了《环境空气 铅的测定 石墨炉原子吸收分光光度法(暂行)》标准编制工作,该暂行标准已于2009年12月30日颁布实施。在暂行标准编制过程中对该方法进行了文献调研,规范了标准文字。接到《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)标准方法制修订的任务后,立即成立了标准编制组,召开了标准制修订工作启动会。随后标准编制组查阅了国内外相关标准文献资料,结合我国环境监测的实际情况确定了标准制订技术路线,编写了标准开题论证报告。

1.2.2 开题论证会

2010年10月,由环境保护部环境标准研究所组织召开了《固定污染源废气 铅及其化合物的测定方法 石墨炉原子吸收分光光度法(修订暂行方法)》的开题论证会。论证委员会通过该标准的开题论证。提出将标准名称改为《环境空气 铅的测定 石墨炉原子吸收分光光度法》;完善试样制备方法,补充干扰消除内容;细化质量保证和质量控制措施,包括全程序空白试验频次和控制指标,全程平行样品的控制指标,空白加标和基体加标控制指标,定量校准的控制等;方法验证工作使用有证标准物质,实验室间验证采用模拟样品和实际样品进行,各实验室可采用不同的实际样品进行精密度测试。

1.2.3 方法研究及验证

2010年10月—2012年10月,标准编制组依据开题论证会议意见和建议,完善了标准制定的技术路线,制定了合理的试验方案,开展了大量的试验工作。形成了标准草案和编制说明,以及方法验证方案,并组织6家实验室进行了方法验证。

1.2.4 编写标准征求意见稿和编制说明

2012年12月—2013年6月,标准编制组在标准草案基础上,按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168-2010)的相关要求,编写完成标准征求意见稿和编制说明。

在此期间，曾经邀请多位专家对本标准进行预审，并按照专家意见多次修改标准文本及其编制说明。

2 标准制修订的必要性分析

2.1 铅的环境危害

2.1.1 铅的基本理化性质

铅是一种化学元素，其化学符号源于拉丁文，化学符号是 Pb（拉丁语 Plumbum），原子量 207.2，原子序数为 82。铅是所有稳定的化学元素中原子序数最高的。

铅为带蓝色的银白色重金属，它有剧毒性，是一种有延展性的主族金属。熔点 327.502C，沸点 1740C，密度 11.3437g/cm³，硬度 1.5，质地柔软，抗张强度小。

铅是人类最早使用的金属之一，公元前 3000 年，人类已会从矿石中熔炼铅。铅在地壳中的含量为 0.0016%，主要矿石是方铅矿。铅在自然界中有 4 种稳定同位素：铅 204、206、207、208，还有 20 多种放射性同位素。

金属铅在空气中受到氧、水和二氧化碳作用，其表面会很快氧化生成保护薄膜；在加热下，铅能很快与氧、硫、卤素化合；铅与冷盐酸、冷硫酸几乎不起作用，能与热或浓盐酸、硫酸反应；铅与稀硝酸反应，但与浓硝酸不反应；铅能缓慢溶于强碱性溶液。

2.1.2 铅的用途

铅主要用于制造铅蓄电池；铅合金可用于铸铅字，做焊锡；铅还用来制造放射性辐射、X 射线的防护设备；铅及其化合物对人体有较大毒性，并可在人体内积累。铅被用作建筑材料，用在乙酸铅电池中，用作枪弹和炮弹，焊锡、奖杯和一些合金中也含铅。

2.1.3 铅的环境危害

在所有已知毒性物质中，书上记载最多的是铅。许多化学品在环境中滞留一段时间后可能降解为无害的最终化合物，但是铅无法再降解，一旦排入环境很长时间仍然保持其可用性。由于铅在环境中的长期持久性，又对许多生命组织有较强的潜在性毒性，所以铅一直被列为强污染物范围。

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，顶层的年头接近，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 微克/吨；1860 年为 50 微克/吨；1950 年上升为 120 微克/吨；1965 年剧增到 210 微克/吨。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，可能人事不醒，直至死亡。在很低的浓度下，铅的慢性长期健康效应表现为：影响脑子和神经系统。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及空气中铅水平才能保证人们对铅的摄取总量降低。

大气铅污染主要来源于汽车废气的排放。有资料表明，空气中 98% 的铅污染来自含铅汽油的燃烧，汽油常加入四乙基铅作防爆剂，每升汽油含铅量为 200-500mg。汽车尾气排放出大量的铅污染物，因而，汽车是铅重要污染源之一^[1]。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。因此，开展对环境空气中铅的含量监测工作是十分必要的。

2.2 相关环保标准和环保工作的需要

由于铅的危害性，我国在《环境空气质量标准》(GB 3095-1996)^[2](GB 3095-2012)^[3]中，规定了铅的标准限值。相关标准见表 2-1、表 2-2。同时也规定了《大气污染物综合排放标准》(GB 16297-2004)^[4]，见表 2-3。北京市地方标准也在《北京大气污染物排放标准》(DB11/501-2007)中规定了铅及其化合物的排放限值，见表 2-4。

表 2-1 环境空气铅标准限值 (GB 3095-1996)

标准名称	标准编号	标准限值 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	
		季平均浓度	年平均浓度
环境空气质量标准	GB 3095-1996	1.50	1.00

表 2-2 环境空气质量标准 (GB 3095-2012)

环境空气铅标准限值			
标准名称	标准编号	标准浓度限值 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	
		季平均浓度	年平均浓度
环境空气质量标准	GB 3095-2012	一级 1	一级 0.5
		二级 1	二级 0.5

表 2-3 大气污染物综合排放标准 (GB 16297-2004)

现有污染源大气污染物排放限值							
污 染 物	最高允许 排放浓度 mg/m ³	最高允许排放速率 kg/h				无组织排放 监控浓度限值	
		排气筒 高度 m	一级	二级	三级	监控点	浓度 mg/m ³
铅 及 其 化 合 物	0.90	15	禁 排	0.005	0.007	周围外浓 度最高点	0.0075
		20		0.007	0.011		
		30		0.031	0.048		
		40		0.055	0.083		
		50		0.085	0.13		
		60		0.12	0.18		
		70		0.17	0.26		
		80		0.23	0.35		
		90		0.31	0.47		
		100		0.39	0.60		
新污染源大气污染物排放限值							
污 染 物	最高允许 排放浓度 mg/m ³	最高允许排放速率 kg/h			无组织排放 监控浓度限值		
		排气筒高度 m	二级	三级	监控点	浓度 mg/m ³	
铅 及 其 化 合 物	0.70	15	0.004	0.006	周围外浓 度最高点	0.0060	
		20	0.006	0.009			
		30	0.027	0.041			
		40	0.047	0.071			
		50	0.072	0.11			
		60	0.10	0.15			
		70	0.15	0.22			
		80	0.20	0.30			
		90	0.26	0.40			
		100	0.33	0.51			

表 2-4 北京大气污染物排放标准 (DB11/501-2007)

一般污染源大气污染物排放限值								
污 染 物 项 目	大气污染物最高允 许排放浓度 mg/m ³		与排气筒高度对应的大气污染物最高 允许排放速率 Kg/h					无组织排放监控 点浓度限值 mg/m ³
	I 时段	II 时段	15m	20m	30m	40m	50m	
铅及其 化合物	0.50	0.50	2.5× 10 ⁻³	4.3× 10 ⁻³	0.014	0.025	0.038	0.0007

2010-2012年新发布的排放标准也涉及了铅含量的内容。其中有《铅、锌工业污染物排放标准》(GB 25466—2010)、《铜、镍、钴工业污染物排放标准》(GB 25467—2010)、《陶瓷工业污染物排放标准》(GB 25464—2010)、《钒工业污染物排放标准》(GB 26452—2011)、《电子玻璃工业大气污染物排放标准》(GB 29495-2013)。

表 2-5 其他涉铅排放标准及控制标准限值

类别	标准名称及标准号	适用范围	污染物排放监控位置	铅限值
排放	《铅、锌工业污染物排放标准》(GB 25466—2010)	熔炼	车间或生产设施排气筒	有组织排放：现有企业(2011.1-12)≤10mg/m ³ ；现有企业(2012.1-1)≤8 mg/m ³ ；新建企业(2010.1-1)≤8 mg/m ³ ；无组织排放：企业边界 1 小时平均浓度≤6 μg/m ³
	《铜、镍、钴工业污染物排放标准》(GB 25467—2010)	铜冶炼；镍、钴冶炼；烟气制酸	车间或生产设施排气筒	有组织排放：现有企业(2011.1-12)≤0.7mg/m ³ ；现有企业(2012.1-1)≤0.7/m ³ ；新建企业(2010.1-1)≤0.7 mg/m ³ ；无组织排放：企业边界 1 小时平均浓度≤6 μg/m ³
	《陶瓷工业污染物排放标准》(GB 25464—2010)	烧成、烤花	车间或生产设施排气筒	有组织排放：现有企业(2011.1-12)≤0.5mg/m ³ ；现有企业(2012.1-1)≤0.1/m ³ ；新建企业(2010.1-1)≤0.1 mg/m ³
	《钒工业污染物排放标准》(GB 26452—2011)	所有生产过程中均涉及	车间或生产设施排气筒	有组织排放：现有企业(2011.1-12)≤0.7-1.5mg/m ³ ；现有企业(2012.1-1)≤0.5-1.0 mg/m ³ ；新建企业(2010.1-1)≤0.5-1.0 mg/m ³ ；无组织排放：企业边界 1 小时平均浓度≤6 μg/m ³
	《电子玻璃工业大气污染物排放标准》(GB 29495-2013)	CRT 锥玻璃、管玻璃及其他含铅电子玻璃	有组织排放：车间或生产设施排气筒；无组织排放：周界外 10 米范围内浓度最高点	有组织排放：现有企业(2013.7.1-2015.6.30)≤0.7-5mg/m ³ ；现有企业(2015.7.1-1)≤0.5-3 mg/m ³ ；新建企业(2013.7.1-1)≤0.5-3 mg/m ³ ；无组织排放：企业边界 1 小时平均浓度≤6 μg/m ³

2.3 现行环境监测分析方法标准的实施情况和存在问题

目前气体中铅的分析方法主要有：双硫脲分光光度法，络合滴定法，原子吸收法（火焰原子吸收光谱法，石墨炉原子吸收光谱法），电感耦合等离子体发射光谱法，电感耦合等离

子体质谱法。各方法介绍见下表2-6

表2-6 现行环境监测各分析方法比较

测定方法		方法特点	适用范围	测定范围
双硫脲分光光度法(GB7470-87)		经典方法,灵敏准确,易于推广,但操作复杂,要求严格,且用到有剧毒试剂	适用于测定痕量铅	最低检出浓度可达0.01mg/L,测定上限为0.3mg/L
络合滴定法(《空气和废气监测分析方法》国家环保局第四版)		设备简单,精密度和准确度均较高	用于高浓度铅污染物的测定	20mg/m ³ 以上(污染源)
原子吸收法	火焰原子吸收法(GB/T 15264-1994)	方法快速、准确,干扰少且易排除	适用于测定污染源等浓度较高的气体	方法检出限为0.5μg/mL。当采样体积为100m ³ 时,最低检出浓度为2.5×10 ⁻⁴ mg/m ³ 。(环境空气)
	石墨炉原子吸收法(HJ539-2009)		检出限较火焰法更低,可测定环境空气中的铅	方法检出限0.001μg/mL,当采样体积为10m ³ ,最低检出浓度为0.005μg/m ³ (环境空气)
电感耦合等离子体发射光谱法(《空气和废气监测分析方法》国家环保局第四版)		快速简便,检出限低,灵敏度和精密度高,分析速度快,线性范围宽,但仪器价格昂贵,维护成本高,不适合普及推广	线性范围宽,可测定高浓度铅含量的样品	估计检出限为40 μg/L(空气和废气监测分析方法 第四版)
电感耦合等离子体质谱法(暂无标准方法)		具有比电感耦合等离子体发射光谱法更低的检出限,基体效应小,可同时进行多元素分析	宜测定低浓度及痕量铅	暂无

由上表可知,对于环境标准提出的要求,考虑各种分析方法的特点,鉴于我国大多数地区的实际情况,发展和完善原子吸收法测定空气中铅含量的标准方法十分必要。

目前,国内现行及暂行原子吸收法测定气体中铅含量的标准方法列于下表 2-7:

表 2-7 现行及暂行原子吸收法测定气体铅的标准方法

方法名称	标准号	测定范围
环境空气 铅的测定 火焰原子吸收分光光度法	GB/T 15264-1994	方法检出限为 0.5μg/mL (1%吸收),当采样体积为 50m ³ 进行测定时,最低检出浓度为 5×10 ⁻⁴ mg/m ³ 。
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	方法检出限为 0.001μg/mL,当采样体积为 10m ³ 进行测定时,最低检出浓度为 0.005μg/m ³ ,测定下限为 0.020μg/m ³

污染源监测 铅及其化合物 火焰原子吸收分光光度法(B)	《空气和废气 监测分析方 法》(国家环 保局 第四版 2003) [4]	0.05~50 mg/m ³
污染源监测 铅及其化合物 石墨炉原子吸收分光光度法(B)		当采样体积为 10m ³ 时, 将滤膜制备成 25mL 样品进行测定, 最低检出浓度为 8 × 10 ⁻³ μg/m ³ , 测量范围为 25 × 10 ⁻³ - 250 × 10 ⁻³ μg/m ³
固定污染源废气 铅的测定 火 焰原子吸收分光光度法 (暂行)	HJ 538-2009	方法检出限为 5 μg/50mL, 当采样体积为 400L 时, 检出限为 0.013 mg/m ³ , 测定下 限为 0.052 mg/m ³

火焰原子吸收分光光度法已有国家标准, 石墨炉原子吸收分光光度法只有暂行标准, 未发布国家标准, 暂行标准只是在文字上进行规范化修订, 未对实验进行说明。因此, 进一步完善石墨炉原子吸收分光光度法对环境空气中铅含量测定的国家标准十分必要。

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

国外铅的测定方法与国内方法基本一致。

3.1.1 EPA方法

EPA 方法中, Method 7420 利用直接火焰原子吸收分光光度法对铅进行了测定, 其灵敏度为0.5mg/L; 检出限为0.1mg/L。对于铅浓度低于0.2mg/L的样品, EPA推荐用Method 7421。Method 7421 利用石墨炉原子吸收分光光度法对铅进行了测定, 方法检出限为1μg/L。

在前处理方面, EPA3050中, 使用硝酸、过氧化氢及盐酸体系进行消解, 用于金属元素的测定^[8]。加入10mL的1:1的HNO₃, 将泥浆混合, 盖上观察玻璃或蒸汽回收装置。加热样品至95 ± 5°C, 不沸腾蒸馏10-15分钟。让样品冷却, 加入5mL浓HNO₃, 重新盖上回流加热30分钟。如果有棕色的烟生成, 表明样品被HNO₃氧化, 重复这一步骤(每次加入5mL浓HNO₃), 直到样品不再有棕色的烟产生, 表明样品已完全同HNO₃反应。使用观察玻璃或蒸汽回收系统, 将溶液不沸腾蒸发至大约5mL, 或在95 ± 5°C不沸腾加热两小时。样品溶液须始终覆盖容器的底部。样品冷却, 加入2mL水和3mL30%的H₂O₂。将容器盖上观察玻璃或蒸汽回收装置。将盖好的容器重新放到热源上, 加热让它与过氧化氢反应。此步骤须注意, 不要让样品由于大量的气泡冒出造成样品的损失。加热直到不再有大量气泡产生, 然后将容器冷却。继续加入30%的双氧水, 每次为1mL, 同时加热, 直到样品中只有细微气泡或大致外观不发生变化。将样品盖上凸观察玻璃或蒸汽回收装置, 继续加热, 直到溶液体积减小至大约5mL, 或在95 ± 5°C下不沸腾蒸馏2小时。样品溶液须始终覆盖容器的底部。冷却之后, 用水稀释到100mL。溶液中的固体微粒应通过过滤, 离心分离, 或静置等方式除去。然后可以使用GFAA分析了。

在Method 7420和Method 7421两个方法中，干扰消除主要依照Method 7000中干扰的消除方法进行。在Method 7000的第三部分，对原子吸收存在的干扰及相应的消除方式进行了较详细的讨论。其中石墨炉干扰消除的方法主要有以下几方面：

1.对于样品基体的干扰，会用到一系列的稀释技术。样品需要用到下列方法中的一个或几个来进行处理。这些技术包括——a.依次稀释后重新测定样品以消除干扰；b.通过去除干扰或稳定被分析物来修正样品基体。比如加入硝酸铵去除碱金属加入磷酸铵来保留镉。氢气和惰性气体的混合气也可抑制化学干扰；c.用标准加入法来分析样品。

2.气体生成的同时在分析谱线附近同时有分子吸收带。消除此种干扰的方式是用背景校正或者选择一个可替代的波长。另外背景校正液能对非特异性的宽频段吸收干扰进行补偿。

3.连续背景校正不能校正所有的背景干扰。此时可以用化学方法去除分析物或使用交替形式的背景校正——塞曼背景校正。

4.烟幕样品基体产生的干扰可以通过在一个更高的温度下延长碳化时间来降低。

5.对于含有大量有机物的样品是在被注入石墨炉前通过传统的酸消解方式进行氧化，这种方式还可将宽频段吸收降到最低。

6.石墨炉中阴离子干扰研究表明，在非等温线条件下，硝酸根离子是首选。因此对于任何消解或增溶步骤，硝酸都是首选。如果还需要使用其它的酸，应尽量使用最小量。这一点尤其适用于盐酸，也在一定程度上适用于硫酸和磷酸。

7.在石墨炉分析过程中还会形成碳化物。使用热解涂层石墨管可以很大程度地降低碳化物的形成提高灵敏度。容易形成碳化物的元素列于Method 7000A中表1，铅不是一种容易形成碳化物的元素。

8.对于光谱干扰，通常是通过将狭缝宽度变窄的方式来降低的。

9.交叉污染和样品污染也会对样品测定产生干扰。解决办法是样品制备工作区要保持干净；所有的玻璃制品应要求进行清洗；移液管用1:5的硝酸浸泡后再彻底冲洗且首选级别更高的移液管；注意试剂空白不被污染；热解石墨管在使用前先高温清洁。

除了以上干扰校正的方式，另外，Method 7421针对用石墨炉原子吸收测定铅元素，还提到了必须要用背景校正。如果测定结果不好，基体改进剂的使用也是必须的。将10 μ L磷酸加入1mL样品中混合后测定。

在质量控制方面，Method 7420和Method 7421两个方法都是按照Method 7000的第八部分进行的。这一部分从以下几方面进行了讨论。

1.绘制标准曲线最少用校准空白和3个浓度标准。绘制后，曲线必须用至少一个校准空

白和校准检验标准来核查。这个校准检验标准用参考物质或者其他独立的标准物质制成，其值要在测量范围中间点或在这点附近。校准参考标准的测定值要在其真值范围的10%以内。

2.如果每天分析超过10个样品，那么在分析了10个样品后，必须用一个在测量范围中间值的标准或者参考标准来查验工作标准曲线。测定值必须在真值的20%以内或者之前的10个样品值能被重现。

3.由于样品的基体太复杂了，粘性、表面张力和组分都不能用标准来精确地衡量，因此建议使用标准加入的方法（MSA）。

3.1.2 ISO（国际标准化组织）方法

ISO（国际标准化组织）在1993年颁布了《环境空气 过滤器上采集的铅颗粒的测定 原子吸收光谱法》(Ambient air; determination of the particulate lead content of aerosols collected on filters; atomic absorption spectrometric method)，标准号ISO 9855-1993^[9]。

如果使用火焰原子吸收光谱的方法，适用于环境空气样品使得沉积的铅颗粒在过滤器上收集的量是大于1μg；石墨炉原子吸收光谱可以测量的数量小于1μg，但只适用于经过实验验证检测限。不论用哪一种消解方式，方法都可以得到1μg的检出限。当用推荐的A消解方法消解加了标准样品的滤膜时，膜过滤可以达到99.2%±4.3%的回收率，玻璃纤维过滤可以达到101.0%±6.0%的回收率。

在前处理方面，给出了3种方式的前处理，分别是——A：用硝酸和盐酸混合消解；B：硝酸和过氧化氢；C：硝酸高压消解。方法推荐使用A消解方式。

在干扰方面介绍的比较简单，主要的光谱干扰是当使用谱线217.0时，由于铈元素可能导致的光谱干扰。当样品中存在高浓度钠时，需要对非特异性背景吸收进行校正。

在此方法中，没有提到质量控制方面的具体信息。

在2001年12月颁布了《车间空气 铅颗粒及铅化合物的测定 火焰原子吸收光谱法》(Workplace air - Determination of particulate lead and lead compounds - Flame or electrothermal atomic absorption spectrometric method)，标准号ISO 8518-2001^[10]。

电热原子吸收可以检测浓度范围从0.01μg到0.5μg的未经稀释的样品。对于电热板消解电热原子光谱吸收法测定，其方法检出限为0.003μg，在0.1μg至4.5μg浓度范围之内，测量过程的精确度<0.05。对于微波消解电热原子吸收法测定，铅参考物质的实验室间分析说明微波消解电热原子吸收光谱和电热板消解电热原子光谱吸收法是等价的。所以没有再单独给出性能指标和参数。

在质量控制方面，此标准主要从以下几方面进行了把握：

1.试剂空白和介质空白：在整个样品制备及分析过程中使用试剂空白和介质空白，可以看出样品是否在实验过程中被污染。根据频率每20个样品或者最少一个批次的样品要使用一个试剂空白。

2.加标样品和加标重复样品：用来衡量样品准确度，用相对于真正加标值的百分比的重现性来表示。根据频率每20个样品或者最少一个批次的样品要使用这些质控样。

3.使用确定值的参考样品：此参考样品在方法的常规使用前分析，并在此后定期建立相对于真值的令人满意的重现百分比。这样一个样品最少每季度分析6次。

4.外部质量评估：建议参加相关的外部质量评估或能力验证计划。

在干扰方面，阴离子干扰可以通过加入EDTA来消除；用背景校正来校正非光谱衰减。选择283.3的谱线而不是217.0的谱线，因为谱线217.0可能会受到来自铈的光谱干扰，因此非光谱衰减校正就十分必须。虽然谱线283.3灵敏度比217.0低，但不受光谱干扰，并且有更好的信噪比，因而有更好的检出限。

3.1.3 ASTM（美国材料与实验协会）方法

ASTM（美国材料与实验协会）也给出了相应的方法：2008年颁布了《用火焰或石墨炉原子吸收光谱法测定工作场所空气中铅含量的标准试验方法》（Standard Test Method for Determination of Lead in Workplace Air Using Flame or Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry），标准号ASTM D 6785-2008^[11]。在质量控制和干扰校正方面与ISO 8518-2001采用了一样的方式。

2012年颁布了《用电感耦合等离子体发射光谱法、火焰原子吸收光谱法或石墨炉原子吸收光谱法测定铅含量的标准试验方法》（Standard Test Method for Determination of Lead by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES), Flame Atomic Absorption Spectrometry (FAAS), or Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry (GFAAS) Techniques），标准号为ASTM E 1613-2012^[12]。

在此标准中，对于石墨炉原子吸收的干扰，从以下几方面进行了讨论——分子吸收对石墨炉原子吸收来说是一种潜在的干扰，这种干扰可以通过用塞曼进行背景校正来被最小化。如果相对于铅的浓度超过了100-1000倍，这种高浓度的钙、硫酸盐、磷酸盐、碘化物、氟化物或者醋酸，这些都能干扰石墨炉对铅的测定。这种干扰通过标准加入技术来校正。

在质量控制方面，使用了初始校准空白、初始校准验证等来做为方法的质量控制。

3.2 国内相关分析方法研究

经过文献调研得知，已有许多人在原子吸收测定铅方面做过研究。

在采样滤膜的选择方面，谢华林做了很详尽的工作^[13]。其研究主要对玻璃纤维滤膜，过氯乙烯滤膜以及微孔滤膜（硝酸纤维素和少量醋酸纤维素混合而成）这三种滤膜对7种金属元素的标准样品回收率进行了试验，结果表明，玻璃纤维滤膜结果偏高，过氯乙烯滤膜结果偏低，选用微孔滤膜较合适。张莘民等人用石墨炉原子吸收分光光度法测定了城市交通干道空气中的铅，当中使用了超细玻璃纤维滤膜，但对条件的选择，讨论的还不够详细^[14]。

周世兴^[15,16]等人用火焰原子吸收法测定了空气和废气中的铅，对采样效率进行了试验，取得了较好的结果。

在前处理方面，也有很多文献的报道。广州港环境监测站的张伶等人用微波消解石墨炉原子吸收法测定了空气中的铅（锰）^[17]，在前处理方面，与传统的稀硝酸浸出法进行了加标回收的试验比较，得到了微波消解的回收率在96%–104%之间的结果，优于稀硝酸浸出法的回收率84%–92%，用石墨炉原子吸收法测得方法的检出限为 $3.64 \times 10^{-6} \text{mg/m}^3$ 。河南省环境监测中心站的吴新杰等人也在试验中验证了微波消解法的回收率较酸煮法的回收率高^[18]。北京铁路疾病预防控制中心的王娟^[19]等人用微波消解-ICP-AES法测空气样品中的铅、镉、锰、锌，对微波的消解条件分别从压力和时间两方面进行了条件试验，确定了消解的最佳条件，对于铅元素，其方法的检出限为0.007mg/L。上海市环境监测中心的王燕萍等人，在大气颗粒物滤膜样品的消解方法优化方面，从所用硝酸的质量分数、样品的浸泡时间、消解加热时间等方面，对敞开式消解条件进行了讨论^[20]。周世兴在火焰原子吸收法测定空气和废气中的铅^[14,15]中对四种酸体系进行了比较，选定了最佳的消解体系。

金安宝等人在《空气中的铅尘铅烟的微波消解—火焰原子吸收测定法》^[21]一文中，讨论了其他金属元素对铅元素的干扰，结果表明，100mg/L以下的 Zn^{2+} 、 Fe^{3+} ，300mg/L以下的 Ca^{2+} ，10mg/L以下的 Mn^{2+} 、 Cu^{2+} 对铅测定无干扰。

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

本标准依据《国家环境保护标准制修订工作管理办法》、GB/T 1.1-2000《标准化工作导则》、GB/T 20001.4-2001《标准编写规则 第4部分：化学分析方法》及《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）的要求，国内同行业已使用的较成熟的参考文献。标准制（修）订的基本原则如下：

- （1）方法的检出限和测定范围满足相关环保标准和环保工作的要求。
- （2）方法准确可靠，满足各项方法特性指标的要求。

(3) 方法具有普遍适用性，易于推广使用。

4.2 标准制修订的技术路线

4.2.1 标准制修订工作程序

在标准制修订应严格遵守 HJ 168-2010 规定的工作程序，工作程序见图 4-1。

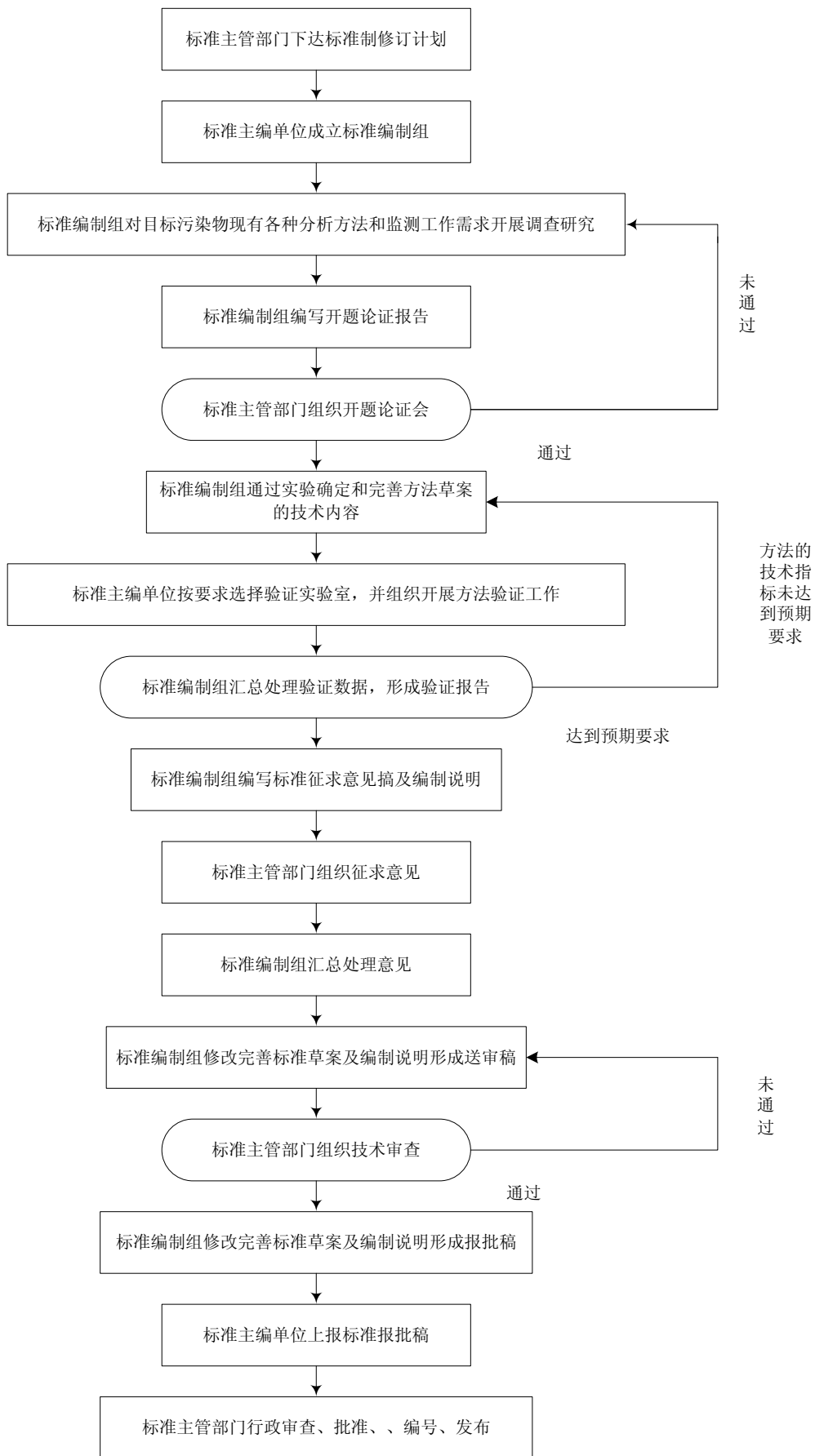


图 4-1 工作程序图

4.2.2技术路线

本标准主要依据《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）进行修订，将通过实验进一步筛选确定样品分析条件，完善方法干扰、特性指标参数及质量保证和质量控制内容，并进行方法验证。标准制修订技术路线见图 4-2。方法实验内容见表 4-1。

表 4-1 方法实验内容

项目	条件实验内容
1. 采样条件实验	流量大小及采样时间的确定
2. 采样滤膜条件实验	在乙酸纤维滤膜、过氯乙烯滤膜、石英纤维滤膜、玻璃纤维滤膜中选择空白值较低，采样效率较好的滤膜
3. 样品分析条件实验	<ol style="list-style-type: none">1. 消解体系（微波式消解和敞开式消解）及消解条件的确定2. 酸体系（硝酸，过氧化氢，氢氟酸）及酸使用量的确定3. 灯电流，波长及狭缝的确定4. 干燥温度、灰化温度及原子化温度的确定5. 进样量的确定6. 基体改进剂的确定
4. 检出限及测定范围实验	检出限及测定范围的确定
5. 实际样品测定实验	对环境空气样品进行精密度、准确度、加标回收率的测定
6. 实际样品保存条件的实验	进行实际样品保存条件的实验

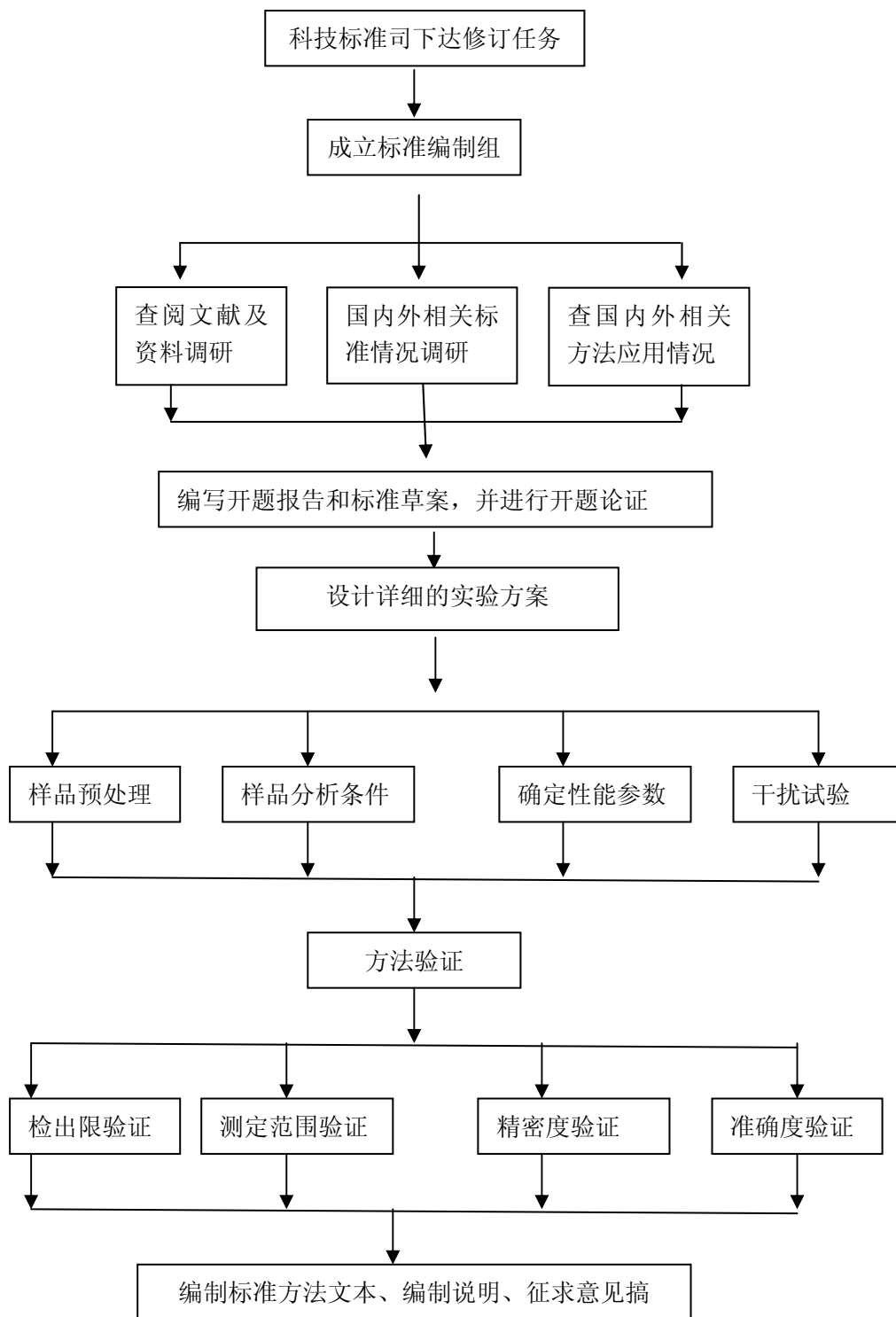


图 4-2 标准制订的技术路线图

5 方法研究报告

5.1 方法研究的目标

本标准规定了测定环境空气中铅的原子吸收分光光度法。适用于环境空气中铅的测定。能够满足执行我国《环境空气质量标准》（GB3095-2012）的需求。

5.2 方法原理

本方法原理为：用过氯乙烯或石英纤维等滤膜采集环境空气中的颗粒物样品，用硝酸—盐酸及过氧化氢消解后制成试样溶液。处理后的试样溶液注入石墨管中，铅在高温下被原子化，于光路中吸收从铅空心阴极灯发射出的特征谱线（283.3nm），根据特征谱线光强度减弱的程度，确定试样溶液中铅的浓度。

5.3 试剂和材料

以下为需要的试剂和材料：

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准分析纯试剂。水，GB/T 6682，二级。

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

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

5.3.3 过氧化氢： $\omega(\text{H}_2\text{O}_2) = 30\%$ ，优级纯。

5.3.4 硝酸溶液：1+9。用硝酸(5.3.1)配制。

5.3.5 硝酸溶液： $\phi(\text{HNO}_3) = 1\%$ 。用硝酸(5.3.1)配制。

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

称取21.599g $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ （110℃烘干2h）溶于水中，用(1+9)硝酸溶液(5.3.4)定容至1000ml。铅标准贮备液也可使用市售有证标准溶液。

5.3.7 铅标准使用液： $\rho(\text{Pb}) = 500\mu\text{g/L}$ 。

将铅标准贮备液(5.3.6)用1% HNO_3 (5.3.5)逐级稀释后，配制成含铅500 $\mu\text{g/L}$ 的标准使用溶液。

5.3.8 氩气：纯度不低于99.99%

5.4 仪器和设备

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准A级玻璃量器。

5.4.1 中流量采样器：流量范围（80~130）L/min。

5.4.2 过氯乙烯滤膜或石英纤维滤膜。

5.4.3 原子吸收分光光度计。

5.4.4 电热板或微波消解器。

5.4.5 锥形瓶。

5.5 样品

5.5.1 样品保存:

滤膜样品采集后对折放入干净纸袋或膜盒中，放入干燥器中保存。

5.5.2 采样滤膜种类及采样条件实验

对市售的几种滤膜：醋酸纤维滤膜、硝酸纤维滤膜、醋酸—硝酸混合纤维滤膜、尼龙特氟隆滤膜、过氯乙烯滤膜、石英纤维滤膜、玻璃纤维滤膜，分别进行消解，并测定其吸光度值，从中选择空白值较低，采样效率较好的滤膜。消解测定结果见表 5-1

其中，醋酸纤维滤膜、硝酸纤维滤膜、醋酸—硝酸混合纤维滤膜、尼龙特氟隆滤膜都购于北京北化黎明膜分离技术有限责任公司，使用的均是孔径为 1.0 μ m，直径为 90mm 的微孔滤膜。石英滤膜使用的是 whatman 公司的直径为 90mm 的滤膜。过氯乙烯滤膜使用的是北京北化黎明膜分离技术有限责任公司的直径为 90mm 的滤膜。

表 5-1 不同膜的空白值

膜种类	Abs	浓度值(μ g/L)
醋酸纤维滤膜	0.0025	0.000
硝酸纤维滤膜	0.0018	0.000
醋酸—硝酸混合纤维滤膜	0.0017	0.000
尼龙特氟隆滤膜	0.0028	0.000
过氯乙烯滤膜	0.0030	0.000
石英纤维滤膜	0.0035	0.000
玻璃纤维滤膜	0.0726	8.034

其空白值除玻璃纤维滤膜外都较低。所以首先排除玻璃纤维滤膜。

用中流量采样器以 100L/min 流量，采集滤膜 10m³，对其他几种滤膜进行采样实验，发现只有石英纤维滤膜及过氯乙烯滤膜可以达到设定的流量及采样体积，其他几种滤膜因孔径小阻力大，其流量只能达到 20~30L/min，且无法达到相应的采样体积。所以，本实验中最后选择了过氯乙烯滤膜和石英纤维滤膜。

5.5.3 验证样品的制备—敞开式消解条件实验

称取 0.025 克左右的飞灰样品于已加入空白膜的锥形瓶中，根据《环境空气 铅的测定 石墨炉原子吸收分光光度法》（暂行标准）中酸的使用量以及参考 EPA3050B 中消解金属元素的方法^[8]，依次加入 10mL 的硝酸(5.3.1)、5mL 的盐酸(5.3.2)和 3mL 的过氧化氢(5.3.3)，静置 20~30 分钟左右，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 5mL 的硝酸(5.3.1)，1.5mL 的过氧化氢(5.3.3)，加热至尽干，冷却。然后加入 5mL 1+9 硝酸(5.3.4)稍热溶液解，将溶液过滤至 50mL 容量瓶中，并用 1%浓度的硝酸(5.3.5)反复

冲洗滤膜残渣至少三次，合并溶液最后定容至刻线。

另外称取 0.04 克左右的飞灰样品和 0.05 克左右的飞灰样品，按照以上消解步骤制备。

按照上述样品制备方式，每个质量浓度各制备 6~7 份。

按照验证样品的制备方式，平行制备 7~8 份空白。

消解过程注意控制加热温度，不可温度过高或升温过快，以免液体爆沸溅出。同时在加热过程中，要在锥形瓶上放置小漏斗，起到冷凝回流的作用，防止因为酸蒸发过快而导致的消解不完全。在样品消解过程中，若硝酸-过氧化氢混合液可将滤膜消解完全，可不加盐酸。

5.5.4 验证样品的制备—微波消解条件实验

称取 0.025 克左右的飞灰样品于已加入空白膜的消解罐中，然后依次加入 8mL 的硝酸(5.3.1)、2mL 的盐酸(5.3.2)和 1mL 的过氧化氢(5.3.3)，静置 2~3 小时左右，待初始反应趋于平静后，装罐儿进行消解（消解条件见下表 5-2，仅供参考）。待消解完成后，将溶液转移至 50mL 容量瓶中，并定容至刻线。

另外称取 0.04 克左右的飞灰样品和 0.05 克左右的飞灰样品，按照以上消解步骤制备。

按照上述样品制备方式，每个质量浓度各制备 6~7 份。

按照验证样品的制备方式，平行制备 7~8 份空白。

表 5-2 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

加入过氧化氢的时候要慢慢加入，否则反应会较剧烈。在样品消解过程中，若硝酸-过氧化氢混合液可将滤膜消解完全，可不加盐酸。

酸体系的确定：鉴于氢氟酸的危害性较大，所以放弃了氢氟酸的使用，使用硝酸—盐酸—过氧化氢酸体系，在消解过程中可以达到很好的效果。

酸使用量的确定：根据《环境空气 铅的测定 石墨炉原子吸收分光光度法》（暂行标准）中酸的使用量以及参考了 EPA3050B 中消解金属元素的方法^[8]。

5.6 分析步骤

5.6.1 灯电流、波长及狭缝的确定

因石墨炉原子吸收法测定铅含量已经较为成熟，根据暂行标准及所使用的仪器条件不同，在本实验中选择的条件见下表 5-3

表 5-3 波长、灯电流及狭缝的条件

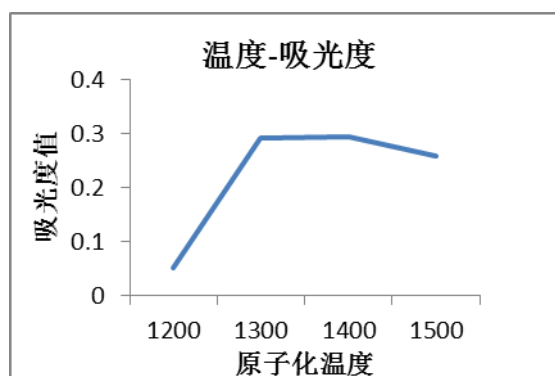
波长	283.3 nm
灯电流	8mA
狭缝	0.5nm

5.6.2 干燥、灰化及原子化温度的确定

先改变原子化温度测定其吸光度值，结果见下表 5-4:

表 5-4 改变原子化温度所得吸光度值

改变原子化温度	吸光度值
120—500—1200—2500	0.0511
120—500—1300—2500	0.2930
120—500—1400—2500	0.2939
120—500—1500—2500	0.2602

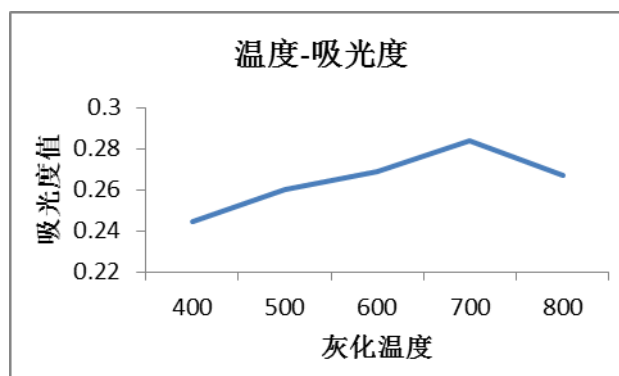


从实验结果看，原子化温度在 1300—1400℃之间达到了最高值平台，所以确定原子化温度为 1400℃。

再改变灰化温度测定其吸光度值，结果见下表 5-5:

表 5-5 改变灰化温度所得吸光度值

改变灰化温度	吸光度值
120—400—1400—2500	0.2448
120—500—1400—2500	0.2603
120—600—1400—2500	0.2689
120—700—1400—2500	0.2840
120—800—1400—2500	0.2672



从实验结果看，灰化温度在 700℃时吸光度最高，所以确定灰化温度为 700℃。

干燥温度及除残温度根据暂行标准及所使用的仪器条件分别确定为 120℃及 2500℃。

最后的干燥、灰化、原子化及除残温度见下表 5-6

表 5-6 干燥、灰化及原子化温度

干燥温度与时间	90℃, 15s; 120℃, 15s。两级干燥
灰化温度与时间	700℃ 20s
原子化温度与时间	1400℃ 5s
清洗温度与时间	2500℃ 5s

5.6.3 确定的分析步骤和环境条件

取 7 个 50ml 容量瓶，按表 5-7 配制铅标准系列。用 1%硝酸溶液(5.3.5)稀释至标线，摇匀。

表 5-7 铅标准系列

瓶号	0	1	2	3	4	5
铅标准使用液(ml)	0	1.00	2.00	3.00	4.00	5.00
铅浓度(μg/L)	0.0	10.0	20.0	30.0	40.0	50.0

向石墨管中移入 20μl 标准工作溶液，按照选定的仪器工作条件，测定铅标准系列的吸光度，并计算标准曲线的线性回归方程。

样品分析注意事项：当样品的背景很高，可考虑加 0.1mg 磷酸二氢铵 (NH₄H₂PO₄) 作为基体改进剂，适当提高灰化温度，消除基体干扰。同时可增加塞曼扣除背景。

5.7 干扰和消除

根据国外标准方法中对于干扰的讨论可知，其它消除干扰的方法已在前面的过程中使用了，如选择 283.3 的谱线，用标准加入法来分析等等。由于样品的基体太复杂了，粘性、表面张力和组分都不能用标准来精确地衡量，因此通常使用标准加入的方法来去除基体干扰。这里主要讨论基体改进剂对于测定结果的影响。

称取 0.04g 左右的 8 组飞灰样品(403±32 mg/kg)分别进行消解，在不加入基体改进剂的

情况下进行测定,得到相应的回收率。因样品背景较高,采用在样品中加入 0.1mg 磷酸二氢铵 ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) 作为基体改进剂,适当提高灰化温度,来消除基体干扰。测定结果可提高回收率。结果见表 5-8

表 5-8 基体改进剂对于样品测定值的影响

平行样品编号		不加基体改进剂的测定值 (mg/kg)	回收率	加入基体改进剂的测定值 (mg/kg)	回收率
测定结果	1	337	83.5%	420	104%
	2	337	83.5%	415	103%
	3	354	87.8%	423	105%
	4	375	92.9%	429	106%
	5	374	92.9%	432	107%
	6	336	83.3%	420	104%
	7	340	84.4%	412	102%
	8	343	85.2%	420	104%

参考以上数据以及环境空气 铅的测定 石墨炉原子吸收分光光度法暂行标准方法,作出以下总结:当样品背景较高时,可适当加入磷酸二氢铵作为基体改进剂,适当提高灰化温度,能很好地消除基体干扰。

5.8 结果计算

根据所测的吸光度值,由回归方程计算出试样和空白试样中铅的浓度,并由下式计算空气或废气中铅的浓度($\mu\text{g}/\text{m}^3$)。

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

式中:

$\rho (\text{Pb})$ ——空气或废气中铅的浓度($\mu\text{g}/\text{m}^3$);

ρ ——试样中铅浓度, $\mu\text{g}/\text{L}$;

ρ_0 ——空白试样中铅浓度, $\mu\text{g}/\text{L}$;

50——试样溶液体积, ml;

V_n ——标准状态(101.325kPa, 273K)下的采样体积, m^3 ;

S_t ——样品滤膜总面积, cm^2 ;

S_a ——测定时所取样品滤膜面积, cm^2 。

注:对滤筒样品, $S_t=S_a$; V_n 为 V_{nd} , 表示标准状态(101.325kPa, 273K)下干气的采样体积(m^3)。

5.9 方法性能指标

5.9.1 方法检出限、测定下限

方法检出限

用验证样品过程中制备的空白试样作为检出限测定的样品，按照样品分析的全部步骤测定，取其中 7 次数据计算检出限。

按照测试检出限结果，结合采样体积，计算方法检出限，如下：

方法检出限=测试检出限/采样体积。

$$MDL = t_{(n-1,0.99)} \times S \quad (\text{公式 A. 1})$$

式中：MDL——方法检出限；

n ——样品的平行测定次数；

t ——自由度为 $n-1$ ，置信度为 99% 时 t 分布；

S —— n 次平行测定的标准偏差。

其中，当自由度为 $n-1$ ，置信度为 99% 时的 t 值可参考表 5-9 取值：

表 5-9 t 值表

平行测定次数 (n)	自由度 ($n-1$)	$t_{(n-1,0.99)}$
7	6	3.143
8	7	2.998
9	8	2.896
10	9	2.821
11	10	2.764
16	15	2.602
21	20	2.528

方法检出限 (MDL 值) 合理性判断：

如果样品浓度超过计算出的方法检出限 10 倍，或者样品浓度低于计算出的方法检出限，则都需要调整样品浓度重新进行测定。在进行重新测定后，将前一批测定的方差（即 S^2 ）与本批测定的方差相比较，较大者记为 S^2_A ，较小者记为 S^2_B 。若 $S^2_A/S^2_B > 3.05$ ，则将本批测定的方差标记为前一批测定的方差，再次调整样品浓度重新测定。若 $S^2_A/S^2_B < 3.05$ ，则按下列公式计算方法检出限：

$$S_{pooled} = \sqrt{\frac{v_A S^2_A + v_B S^2_B}{v_A + v_B}}$$

$$MDL = t_{(v_A+v_B,0.99)} \times S_{pooled}$$

式中： v_A ——方差较大批次的自由度， $n_A - 1$ ；

v_B ——方差较小批次的自由度， $n_B - 1$ ；

S_{pooled} ——合成标准偏差；

t ——自由度为 $v_A + v_B$ ，置信度为 99% 时 t 分布。

测定下限：

以 4 倍检出限作为测定下限。

敞开式消解方法检出限及测定下限实验数据见表 5-10。

表 5-10 敞开式消解方法检出限及测定下限实验

平行样品编号	滤膜	备注
测定结果 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	1	0.005
	2	0.007
	3	0.006
	4	0.004
	5	0.006
	6	0.007
	7	0.006
平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	0.006	
标准偏差 S_i ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	0.001	
t 值	3.143	
检出限 ^a ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	0.003	
测定下限 ^a ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	0.012	
a: 检出限和测定下限为采样量为 10m ³ 时的计算结果。 注: i 为实验室编号。		

微波消解式消解方法检出限及测定下限实验数据见表 5-11。

表 5-11 微波消解式消解方法检出限及测定下限实验

平行样品编号	滤膜	备注
测定结果 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	1	0.020
	2	0.016
	3	0.019
	4	0.017
	5	0.015
	6	0.018
	7	0.021
平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	0.018	
标准偏差 S_i ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	0.002	
t 值	3.143	

检出限 ^a (μg/m ³)	0.006	
测定下限 ^a (μg/m ³)	0.024	
a: 检出限和测定下限为采样量为 10m ³ 时的计算结果。 注: i 为实验室编号。		

结果表明两种方式没有明显差异,且 ISO 8518-2001 对于这点也有相关说明。方法的检出限和测定下限,满足环境空气环境空气质量标准的条件要求,满足实际监测工作的条件要求。

5.9.2 方法精密度

分别称取质量为 0.025g、0.04g、0.05g 的验证样品(由北京市环境保护监测中心统一提供的环境保护部标准样品研究所的飞灰样品,CRM 28),用验证样品过程中制备的试样溶液,按照样品分析的全部步骤,对样品进行平行测定,取 6 组计算其相对标准偏差。

对某一水平浓度的样品在第 i 个实验室内进行 n 次平行测定,实验室内相对标准偏差按如下公式进行计算:

$$\bar{x}_i = \frac{\sum_{k=1}^n x_k}{n}$$

$$S_i = \sqrt{\frac{\sum_{k=1}^n (x_k - \bar{x})^2}{n-1}}$$

$$RSD_i = \frac{S_i}{\bar{x}_i} \times 100\%$$

式中: x_k ——第 i 个实验室内对某一浓度水平样品进行的第 k 次测试结果;

\bar{x}_i ——第 i 个实验室对某一浓度水平样品测试的平均值;

S_i ——第 i 个实验室对某一浓度水平样品测试的标准偏差;

RSD_i ——第 i 个实验室对某一浓度水平样品测试的相对标准偏差。

敞开式消解方法精密度实验数据见表 5-12

表 5-12 敞开式消解方法精密度实验

平行号	试样			备注	
	含量 1(0.025g)	含量 2 (0.04g)	含量 3 (0.05g)		
测定结果 (mg/kg)	1	386	420	395	
	2	386	415	394	
	3	372	423	400	
	4	398	429	405	
	5	399	432	395	

	6	419	420	386	
平均值 \bar{x}_i (mg/kg)		393	423	396	
标准偏差 S_i (mg/kg)		16.0	6.30	6.37	
相对标准偏差 RSD_i (%)		4.07	1.49	1.61	
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。					

微波消解式消解方法精密度实验数据见表 5-13

表 5-13 微波消解式消解方法精密度实验

平行号		试样			备注
		含量 1(0.025g)	含量 2 (0.04g)	含量 3 (0.05g)	
测定结果 (mg/kg)	1	383	401	416	
	2	379	393	402	
	3	386	398	399	
	4	407	400	398	
	5	398	400	422	
	6	403	404	408	
平均值 \bar{x}_i (mg/kg)		393	399	408	
标准偏差 S_i (mg/kg)		11.5	3.67	9.75	
相对标准偏差 RSD_i (%)		2.93	0.92	2.39	
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。					

实验精密度满足要求。

5.9.3 方法准确度

用验证样品过程中制备的试样溶液，按照样品分析的全部步骤，对样品进行平行测定，取 6 组计算其相对误差。相对误差按如下公式进行计算：

$$RE_i \% = \frac{\bar{x}_i - \mu}{\mu} \times 100\%$$

式中： \bar{x}_i —— 第 i 个实验室对某一浓度（含量）水平标准物质测试的平均值；

μ —— 标准物质的浓度（含量）；

RE_i % —— 第 i 个实验室对某一浓度（含量）水平标准物质测试的相对误差

敞开式消解方法准确度实验数据见表 5-14。

表 5-14 敞开式消解方法准确度实验

平行号		标准样品			备注
		含量 1(0.025g)	含量 2 (0.04g)	含量 3 (0.05g)	
测定结果	1	408	420	388	

(mg/kg)	2	421	415	423	
	3	416	423	417	
	4	383	429	418	
	5	423	432	396	
	6	425	420	420	
平均值 \bar{x}_i (mg/kg)		413	423	410	
标准样品含量 μ^a (mg/kg)		403±32	403±32	403±32	
相对误差 RE _i (%)		2.48	4.96	1.74	
a 国家有证标准物质/标准样品的标准值±不确定度。注：i 为实验室编号。					

微波消解式消解方法准确度实验数据见表 5-15。

表 5-15 微波消解式消解方法准确度实验

平行号	标准样品			备注	
	含量 1(0.025g)	含量 2 (0.04g)	含量 3 (0.05g)		
测定结果 (mg/kg)	1	383	401	416	
	2	379	393	402	
	3	386	398	399	
	4	407	400	398	
	5	398	400	422	
	6	403	404	408	
平均值 \bar{x}_i (mg/kg)		393	399	408	
标准样品含量 μ^a (mg/kg)		403±32	403±32	403±32	
相对误差 RE _i (%)		-2.48	-0.99	1.24	
a 国家有证标准物质/标准样品的标准值±不确定度。注：i 为实验室编号。					

实验准确度满足要求。

6 方法验证

6.1 方法验证方案

6.1.1 参与方法验证单位及验证人员情况

参与方法验证的实验室有：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。以上实验室分析人员均具有中等以上操作水平和实验室经验，实验设备符合方法要求。

6.1.2 方法验证方案

依据《环境监测 分析方法标准修订技术导则》(HJ 168-2010) 的要求，组织 6 家有资质的实验室进行验证。验证工作主要包括检出限、测定下限、方法精密度及准确度。

(1) 验证样品的选择：由于无市售相关标准物质,故采用由环境保护部标准样品研究所

研制的已知标准值的标准样品来做为标准物质进行验证。

(2) 方法检出限的测定：使用空白膜，按照样品分析步骤对样品进行 7 次平行测定。计算 7 次平行测定的标准偏差，计算方法检出限。

(3) 精密度的验证：由于采不到平行的实际样品，所以只做标准样品的精密度试验。分别称取 0.025g、0.04g、0.05g 的飞灰样品（来源于环境保护部标准样品研究所，CRM 28），与空白膜组成低、中、高不同浓度的样品来进行精密度试验。分别对 3 组样品平行测定 6 次，计算不同浓度下的平均值、标准偏差、相对标准偏差。最后的结果因为要和标准值进行比较，故还换算回同一样品的标准值。

(4) 准确度的验证：由于采不到平行的实际样品，所以只做标准样品的准确度试验。分别称取 0.025g、0.04g、0.05g 的飞灰样品（来源于环境保护部标准样品研究所，CRM 28），与空白膜组成低、中、高不同浓度的样品来进行准确度试验。分别对 3 组样品平行测定 6 次，计算不同浓度下的平均值、相对误差。最后的结果因为要和标准值进行比较，故还换算回同一样品的标准值。

6.2 方法验证过程

6.2.1 方法验证过程

筛选有资质的验证单位，向验证单位提供方法验证草案、方法验证作业指导书、标准草案、标准样品和验证报告格式。验证单位按照方法草案准备试验用品，在规定时间内完成验证试验并编制了方法验证报告及反馈了验证过程中的问题和解决办法等内容。验证单位在两种前处理方式（电热板消解和微波消解）中可以任选一种进行验证。

6.2.2 方法验证结论

检出限、检测下限：

取 6 家实验室方法检出限最大值为本方法的检出限，方法检出限为 $0.009\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，测定下限为 $0.036\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

表 6-1 方法检出限与现行环境质量的比较

环境空气质量标准	标准编号	标准限值 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		方法检出限 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
		季平均浓度	年平均浓度	
环境空气质量标准	GB 3095-1996	1.50	1.00	0.009
环境空气质量标准	GB 3095-2012	一级 1	一级 0.5	
		二级 1	二级 0.5	
大气污染物综合排放标准	标准编号	最高允许排放浓度 mg/m^3		

现有污染源大气污染物排放限值	GB 16297-2004	0.90	
新污染源大气污染物排放限值		0.70	

精密度:

6家实验室分别对3种浓度的样品进行了6次平行测试,实验室内标准偏差分别为:7.27~16.0、6.30~16.8、6.37~24.0;实验室间标准偏差为:20.1、18.5、21.2;重复性r为:38.1mg/kg、29.4 mg/kg、38.4 mg/kg;再现性R分别为:66.2 mg/kg、58.3 mg/kg、68.9 mg/kg。

准确度:

6家实验室分别对3种浓度的标准样品进行了6次平行测试,实验室内相对误差分别为-2.48%~11.2%、-7.69%~4.96%、-8.68%~4.71%;相对误差最终值分别为:2.78%±0.100%、-2.11%±0.092%、-2.69%±0.104%。

以上各项指标达到预期要求。

6.2.3 方法验证遇到的问题和建议

(一)北京华测北方检测技术有限公司:

在第一次进行敞开式消解时,回收率较低,后经过讨论和研究,发现在消解过程中没有在锥形瓶上加起冷凝回流的小漏斗,造成酸过快蒸发,所以回收率较低。在第二次消解时改进了这一点,取得了较好的结果。

(二)其他对方法适用性、分析步骤、干扰消除等操作细节方面的意见和建议。

(1)敞开式消解过程注意控制加热温度,不可温度过高或升温过快,以免液体爆沸溅出。

(2)在敞开式消解和微波消解过程中,加入过氧化氢的时候都要慢慢加入,否则反应会较剧烈。

(3)微波消解过程中,加入酸后,要放置稍长时间,以利于酸和样品充分反应,再装罐儿消解,结果较好。

(4)在测定过程中,加入塞曼扣除背景,可有效地降低干扰。

7 与开题报告的差异说明

(一)适用范围、方法原理部分的改动

根据专家意见,将标准名称《固定污染源废气 铅及其化合物的测定方法 石墨炉原子吸收分光光度法》改为《环境空气 铅的测定 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。

根据方法验证得到了新的方法检出限、测定下限，得到方法检出限为 $0.009\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，测定下限为 $0.036\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

（二） 采样滤膜的改动

原暂行标准中的乙酸纤维滤膜因阻力较大，已不适合现行仪器的采样，因在消解过程中放弃了氢氟酸的使用，故可使用石英纤维滤膜。

（三） 样品前处理的改动

因前处理设备微波消解仪的普及，故增加了微波消解的前处理方法。

在敞开式电热板消解过程中，因氢氟酸危害性较大，故放弃了氢氟酸的使用，用硝酸—盐酸—过氧化氢消解体系代替，同样能达到很好的效果。

（四） 分析步骤部分的改动

根据不同的仪器，调整了灰化及原子化的温度。

（五） 干扰和消除部分的改动

对原暂行方法的干扰消除部分进行了完善和补充。在实验中，发现加入 0.1mg 的磷酸二氢铵就已经能对干扰很好地进行消除，故将磷酸二氢铵的量由 0.2mg 减为 0.1mg 。同时增加塞曼扣背景的方式来减小背景的影响。

8 参考文献

- [1] 丁毓文, 含铅烟尘的危害及治理途径[J]. 工程设计与应用研究, 1991,(4).
- [2] 《环境空气质量标准》(GB3095-1996) .
- [3] 《环境空气质量标准》(GB3095-2012)
- [4] 《大气污染物综合排放标准》(GB16297-1996).
- [5] 空气和废气监测分析方法（第四版）（增补版）2003.
- [6] US EPA7421:1986 lead (atomic absorption, furnace technique).
- [7] US EPA7420:1986 Lead (Atomic Absorption, Direct Aspiration) .
- [8] US EPA6010C:2007 inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry.
- [9] US EPA3050B: ACID DIGESTION OF SEDIMENTS, SLUDGES, AND SOILS.
- [10] ISO 9855-1993, Ambient air; determination of the particulate lead content of aerosols collected on filters; atomic absorption spectrometric method.

[11] ISO 8518-2001, Workplace air - Determination of particulate lead and lead compounds - Flame or electrothermal atomic absorption spectrometric method.

[12] ASTM D 6785-2002, Standard Test Method for Determination of Lead in Workplace Air Using Flame or Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry.

[13] ASTM E 1613-2004, Standard Test Method for Determination of Lead by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES), Flame Atomic Absorption Spectrometry (FAAS), or Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry (GFAAS) Techniques.

[14]. 谢华林, ICP-AES法测定大气颗粒物中的金属[J]. 环境科学与技术, 2001,24(6):25-26.

[15] 张莘民, 程滢, 李爱强, 石墨炉原子吸收分光光度法测定城市交通干道空气中的铅[J]. 环境污染与防治, 2001, 23, (1)

[16] 周世兴, 徐彭浩, 火焰原子吸收法测定空气与废气中的铅[J]. 分析仪器, 2002(2).

[17] 林柱友, 周世兴, 火焰原子吸收法测定空气与废气中的铅[J]. 广东微量元素与科学, 2001,8,(6).

[18] 张伶, 黄开宇, 张吉广, 微波消解石墨炉原子吸收法测定空气中的锰(铅) [J]. 环境技术, 2002,(1).

[19] 吴新杰, 李红亮, 吉军凯, 徐冷, 微波消解—火焰原子吸收法测定废气中铅的方法研究[J]. 干旱环境监测, 2007, 21(1):8-10.

[20] 王娟, 曹惠君, 微波消解—ICP-AES法测空气样品中铅、镉、锰、锌[J]. 中国卫生检验杂志, 2006,16,(8).21]. 王燕萍, 陈丰, 刘芳, 马微, 大气颗粒物滤膜样品的消解方法优化[J]. 兰州大学学报, 2009,45.

[22] 金安宝, 郑黎明, 顾玉芳, 空气中的铅尘铅烟的微波消解—火焰原子吸收测定法[J]. 职业与健康, 2007,23

附一：

方法验证报告汇总

方法名称：环境空气 铅的测定 石墨炉原子吸收分光光度法

项目主编单位：北京市环境保护监测中心

验证单位：北京市丰台区环境监测站、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

项目负责人及职称：单文静 工程师

通讯地址：北京市海淀区车公庄西路 14 号 电话：68459231

报告编写人及职称：单文静 工程师

报告日期：2012 年 11 月 28 日

1.实验室基本情况:

参与方法验证的实验室有：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。具体人员及使用仪器情况见下表 1-1 和表 1-2。

附表 1-1 参加验证人员登记表

编号	单位	姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	参加分析工作年份
1	北京市丰台区环境监测站	芦晓燕	女	31	工程师	环境科学	8
		甄军	女	49	工程师	环境管理	30
		张磊	男	28	助理工程师	环境工程	5
2	延庆县环境监测站	康来钧	男	41	高级工程师	环境工程	16
		肖强	男	26	助理工程师	环境监测	5
		李海明	男	26	助理工程师	环境工程	4
		房硕	男	23	助理工程师	环境监测	1
3	北京市密云区环境监测站	张久龙	男	30	工程师	园艺	3
		高平平	女	25	助理工程师	环境监测	1
4	北京华测北方检测技术有限公司	马永艳	女	28	检测员	生物制药	3
		施玉	女	26	检测员	环境科学	2
		檀倩	女	26	检测员	材料化学	1
5	北京市房山区环境监测站	吴玉敏	女	43	高级工程师	实验技术	22
		刘响林	女	24	助理工程师	环境工程	2
6	北京市环境保护监测中心	单文静	女	32	工程师	分析化学	8
		林安国	男	31	工程师	环境工程	9

附表 1-2 使用仪器登记表

验证试验室	仪器名称	规格型号	性能状况
北京市丰台区环境监测站	原子吸收分光光度计	WFX210	正常
延庆县环境监测站	原子吸收分光光度计	NOVAA 400	正常
北京市密云区环境监测站	原子吸收分光光度计	TAS990-AFG	正常
北京华测北方检测技术有限公司	原子吸收分光光度计	AA7000F/AAC	正常
北京市房山区环境监测站	原子吸收分光光度计	ZEE nit 700P	正常
北京市环境保护监测中心	原子吸收分光光度计	Thermo Solaar M6	正常

2.方法验证数据汇总:

6 家有资质的实验室对方法进行验证。在验证中，采用国家标准样品研究所 CRM 28 作为标准样品，分别称量了 0.025g、0.04g、0.05g 三个不同质量的同一标准样品进行实验。验证数据主要包括检出限、测定下限、精密度、准确度。结果见附表 2-1、附表 2-2、附表 2-3。

附表 2-1 检出限检出下限汇总表

实验室号	滤膜	
	检出限 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	测定下限 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
1	0.009	0.036
2	0.003	0.012
3	0.005	0.020
4	0.006	0.024
5	0.003	0.012
6	0.003	0.012
L	6	

结论：取 6 室方法检出值为本方法限，即方法为

0.009 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，测定下限为 0.036 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

附表 2-2 方法精密度数据汇总表。

实验室号	标准物质 (标准值 403 \pm 32 mg/kg)								
	称样量 1 (0.025g)			称样量 2 (0.04g)			称样量 3 (0.05g)		
	\bar{x}	S_i	RSD_i	\bar{x}	S_i	RSD_i	\bar{x}	S_i	RSD_i
1	414	10.6	2.56%	405	6.91	1.71%	422	11.6	2.75%
2	448	13.7	3.06%	372	16.8	4.52%	373	7.76	2.08%
3	422	15.8	3.74%	382	10.6	2.77%	368	24.0	6.52%
4	395	7.27	1.84%	385	11.3	2.93%	384	10.3	2.68%
5	393	16.0	4.07%	400	7.12	1.78%	396	6.37	1.61%
6	413	15.8	3.82%	423	6.30	1.49%	410	14.6	3.56%
L	6			6			6		
\bar{x} (mg/kg)	414			395			392		
S'	20.1			18.5			21.2		
RSD'	4.86%			4.68%			5.41%		
重复性限 r	38.1			29.4			38.4		
再现性限 R	66.2			58.3			68.9		

注：由于无市售相关标准物质，故采用由环境保护部标准样品研究所研制的已知标准值（标准值为 403 \pm 32mg/kg）的标准样品来做为标准物质进行验证。分别称取 0.025g、0.04g、0.05g 的标准物质与空白膜组成低、中、高三组不同浓度的样品来进行精密度和准确度的实验。最后的结果因为要和标准值进行比较，故还换算回同一样品的标准值。

结论：6家实验室分别对样品的3组浓度进行了6次平行测试，实验室内标准偏差分别为：7.27~16.0、6.30~16.8、6.37~24.0；实验室间标准偏差为：20.1、18.5、21.2；重复性r为：38.1mg/kg、29.4mg/kg、38.4；再现性R分别为：66.2mg/kg、58.3mg/kg、68.9mg/kg。

附表 2-3 方法准确度数据汇总表

实验室号	标准物质（标准值 403±32 mg/kg）					
	称样量 1 (0.025g)		称样量 2 (0.04g)		称样量 3 (0.05g)	
	\bar{x}_i	RE _i	\bar{x}_i	RE _i	\bar{x}_i	RE _i
1	414	2.73%	405	0.50%	422	4.71%
2	448	11.2%	372	-7.69%	373	-7.44%
3	422	4.71%	382	-5.21%	368	-8.68%
4	395	-1.99%	385	-4.47%	384	-4.71%
5	393	-2.48%	400	-0.74%	396	-1.74%
6	413	2.48%	423	4.96%	410	1.74%
L	6		6		6	
\overline{RE}	2.78%		-2.11%		-2.69%	
S_{RE}	0.050		0.046		0.052	

结论：6家实验室分别对标准样品的3组浓度进行了6次平行测试，实验室内相对误差分别为-2.48%~11.2%、-7.69%~4.96%、-8.68%~4.71%；相对误差最终值分别为：2.78%±0.100%、-2.11%±0.092%、-2.69%±0.104%。

3.方法验证原始数据：

附表 3-1 方法检出限、测定下限测试数据汇总表（原始数据）

单位：μg/m³

实验室号	滤膜							\bar{x}_i	S _i	检出限	测定下限
	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	X ₆	X ₇				
1	0.042	0.038	0.045	0.043	0.043	0.046	0.040	0.042	0.003	0.009	0.036
2	0.057	0.056	0.056	0.057	0.055	0.056	0.055	0.056	0.001	0.003	0.012
3	0.022	0.023	0.026	0.026	0.021	0.024	0.025	0.024	0.002	0.005	0.020
4	0.017	0.018	0.015	0.020	0.019	0.018	0.016	0.018	0.002	0.006	0.024
5	0.009	0.012	0.010	0.009	0.010	0.011	0.011	0.010	0.001	0.003	0.012
6	0.005	0.007	0.006	0.004	0.006	0.007	0.006	0.006	0.001	0.003	0.012

附表 3-2 方法精密度测试数据汇总表 (0.025g) (原始数据)

单位: mg/kg

实验 室号	测定值						\bar{x}_i	S _i	RSDi %
	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	X ₆			
1	403	406	408	419	419	431	414	10.6	2.56
2	439	440	454	462	462	429	448	13.7	3.06
3	435	398	409	419	437	432	422	15.8	3.74
4	402	392	383	394	402	398	395	7.27	1.84
5	386	386	372	398	399	419	393	16.0	4.07
6	408	421	416	383	423	425	413	15.8	3.82

附表 3-3 方法精密度测试数据汇总表 (0.04g) (原始数据)

单位: mg/kg

实验 室号	测定值						\bar{x}_i	S _i	RSDi %
	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	X ₆			
1	396	399	404	407	411	414	405	6.91	1.71
2	380	400	356	366	376	356	372	16.8	4.52
3	380	380	383	370	375	401	382	10.6	2.77
4	370	388	400	393	375	384	385	11.3	2.93
5	399	396	389	407	408	398	400	7.12	1.78
6	420	415	423	429	432	420	423	6.30	1.49

附表 3-4 方法精密度测试数据汇总表 (0.05g) (原始数据)

单位: mg/kg

实验 室号	测定值						\bar{x}_i	S _i	RSDi %
	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	X ₆			
1	405	410	425	425	431	434	422	11.6	2.75
2	381	383	373	367	363	372	373	7.76	2.08
3	351	380	410	344	364	358	368	24.0	6.52
4	381	398	392	386	370	376	384	10.3	2.68
5	395	394	400	405	395	386	396	6.37	1.61
6	388	423	417	418	396	420	410	14.6	3.56

附表 3-5 方法标准物质 (403±32 mg/kg) 准确度测试数据数据汇总表 (0.025g) (原始数据)

单位：mg/kg

实验 室号	测定值						\bar{x}_i	REi%
	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	X ₆		
1	403	406	408	419	419	431	414	2.73
2	439	440	454	462	462	429	448	11.2
3	435	398	409	419	437	432	422	4.71
4	402	392	383	394	402	398	395	-1.99
5	386	386	372	398	399	419	393	-2.48
6	408	421	416	383	423	425	413	2.48

附表 3-6 方法标准物质（403±32 mg/kg）准确度测试数据数据汇总表（0.04g）（原始数据）

单位：mg/kg

实验 室号	测定值						\bar{x}_i	REi%
	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	X ₆		
1	396	399	404	407	411	414	405	0.50
2	380	400	356	366	376	356	372	-7.69
3	380	380	383	370	375	401	382	-5.21
4	370	388	400	393	375	384	385	-4.47
5	399	396	389	407	408	398	400	-0.74
6	420	415	423	429	432	420	423	4.96

附表 3-7 方法标准物质（403±32 mg/kg）准确度测试数据数据汇总表（0.05g）（原始数据）

单位：mg/kg

实验 室号	测定值						\bar{x}_i	REi%
	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	X ₆		
1	405	410	425	425	431	434	422	4.71
2	381	383	373	367	363	372	373	-7.44
3	351	380	410	344	364	358	368	-8.68
4	381	398	392	386	370	376	384	-4.71
5	395	394	400	405	395	386	396	-1.74
6	388	423	417	418	396	420	410	1.74