

中华人民共和国国家环境保护标准

HJ 540-2016

代替 HJ 540-2009

固定污染源废气 砷的测定 二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法

**Stationary source emission - Determination of arsenic- Silver
diethyldithiocarbamate 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。

2016-07-26发布

2016-10-01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.....	2
6 仪器和设备.....	3
7 样品.....	3
8 分析步骤.....	4
9 结果计算与表示.....	5
10 精密度和准确度.....	5
11 质量保证和质量控制.....	6
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，规范固定污染源废气中以颗粒物形态存在的砷及其化合物的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定固定污染源废气中以颗粒物形态存在的砷及其化合物的二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法。

本标准是对《环境空气和废气 砷的测定 二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法（暂行）》（HJ 540—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：

——根据标准适用范围，将原标准名称《环境空气和废气 砷的测定 二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法（暂行）》修改为《固定污染源废气 砷的测定 二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法》；

——删除了原标准中环境空气等内容；

——根据实验结果，将检出限由 $0.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 修订为 $0.004 \text{ mg}/\text{m}^3$ ，测定下限由 $3.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 修订为 $0.016 \text{ mg}/\text{m}^3$ ；

——对样品的采集和试样的制备等内容进行了修订；

——增加了精密度与准确度等内容；

——完善了质量保证与质量控制内容；

——增加了废物处理。

自本标准实施之日起，原标准《环境空气和废气 砷的测定 二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法（暂行）》（HJ 540—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、北京市西城区环境保护监测站。

本标准验证单位：云南省红河州环境监测站、北京市昌平区环境保护监测站、北京市丰台区环境保护监测站、北京市西城区环境保护监测站、北京华测北方检测技术有限公司。

本标准环境保护部 2016 年 7 月 26 日批准。

本标准自 2016 年 10 月 1 日起实施。

本标准由环境保护部解释。

固定污染源废气 砷的测定

二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法

警告：砷化氢为剧毒气体，实验前必须检查砷化氢发生装置是否连接好，以防漏气或反应瓶被崩开。反应须在通风橱内进行，操作人员应佩戴防护用品。

1 适用范围

本标准规定了测定固定污染源废气中以颗粒物形态存在的砷及其化合物的二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法。

本标准适用于固定污染源废气中以颗粒物形态存在的砷及其化合物的测定。

当采样体积为 0.4 m^3 （标准状态），定容体积为 50.0 ml 时，本方法检出限为 0.004 mg/m^3 ，测定下限为 0.016 mg/m^3 （均以 As 计）。

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 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/T 48 烟尘采样器技术条件

HJ 77.2 环境空气和废气 二噁英类的测定 同位素稀释高分辨气相色谱-高分辨质谱法

3 方法原理

用石英纤维滤筒采集固定污染源废气中含砷颗粒物，经硝酸、硫酸、过氧化氢消解后制成溶液，用碘化钾（KI）和氯化亚锡（ $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ）将此溶液中的五价砷还原为三价砷，加锌粒与酸作用，产生新生态氢，使三价砷进一步还原为气态砷化氢（ AsH_3 ），与溶解在三氯甲烷（ CHCl_3 ）中的二乙基二硫代氨基甲酸银（ $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{AgNS}_2$ ）作用，生成紫红色络合物，于 510 nm 波长处测量吸光度，在一定范围内其吸光度与砷含量成正比。

4 干扰及消除

试样中 $100 \mu\text{g}$ 以下的汞、锰、铜、镍、钴、铅和铁， $50 \mu\text{g}$ 以下的镉和铈， $30 \mu\text{g}$ 以下的铋， $20 \mu\text{g}$ 以下的铬， $10 \mu\text{g}$ 以下的硒，对测定没有明显干扰。试样中铈的含量大于 $50 \mu\text{g}$ 时，干扰砷的测定，加入 3 ml 氯化亚锡和 5 ml 碘化钾溶液，可抑制 $300 \mu\text{g}$ 铈的干扰。硫化物的干扰，可用乙酸铅脱脂棉除去。

5 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准和分析纯试剂。实验用水为新制备的去离子水或蒸馏水。

5.1 无砷锌粒：10目~20目。

注1：砷化氢发生的速度受锌粒的大小、表面状态及用量、反应酸度和温度的影响较大。锌粒以10目~20目为宜，表面粗糙的锌粒还原效率高，用量3g~5g之间效果为佳。

5.2 碘化钾（KI）。

5.3 氯化亚锡（ $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ）。

5.4 乙酸铅 $[\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2]$ 。

5.5 二乙基二硫代氨基甲酸银（ $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{AgNS}_2$ ）。

5.6 三氧化二砷（ As_2O_3 ）：基准试剂。

使用前，于 $105^\circ\text{C} \sim 110^\circ\text{C}$ 烘2h，贮于干燥器内冷却，备用。

5.7 氢氧化钠（NaOH）。

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

5.9 硫酸： $\rho(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1.84 \text{ g/ml}$ ，优级纯。

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

5.11 三氯甲烷（ CHCl_3 ）。

5.12 三乙醇胺 $[(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}]$ 。

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

5.14 硫酸溶液：1+1。

用硫酸（5.9）配制。

5.15 碘化钾溶液： $\rho(\text{KI}) = 150 \text{ g/L}$

称取15g碘化钾（5.2），用水溶解并稀释至100ml烧杯，临用现配。

5.16 氯化亚锡溶液： $\rho(\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 400 \text{ g/L}$ 。

称取48g氯化亚锡（5.3），加入50ml盐酸（5.10），加热溶解后，再用水稀释至100ml烧杯，临用现配。

5.17 乙酸铅溶液： $\rho[\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2] = 100 \text{ g/L}$ 。

称取10g乙酸铅（5.4），用水溶解并稀释至100ml烧杯。

5.18 二乙基二硫代氨基甲酸银吸收液： $\omega(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{AgNS}_2) = 0.25\%$ 。

称取1.25g二乙基二硫代氨基甲酸银（5.5），加入100ml三氯甲烷（5.11）和4ml三乙醇胺（5.12）搅拌均匀，再用三氯甲烷（5.11）稀释至500ml，摇匀，静置过夜，用脱脂棉过滤于棕色试剂瓶中，于 4°C 以下冷藏、避光可保存3个月。

5.19 氢氧化钠溶液： $\omega(\text{NaOH}) = 40\%$ 。

称取40g氢氧化钠（5.7），用水溶解并稀释至100ml烧杯。

5.20 砷标准贮备液： $\rho(\text{As}) = 1.00 \text{ mg/ml}$ 。

准确称取 0.0660 g (精确至 0.0001 g) 三氧化二砷 (5.6), 加入 10 ml 氢氧化钠溶液 (5.19), 加热溶解。全量转入 100 ml 容量瓶, 用水稀释定容至标线。贮存于棕色试剂瓶中, 于 4℃ 以下冷藏、密封可保存 3 个月。亦可购买市售有证标准物质。

5.21 砷标准使用液: $\rho(\text{As}) = 1.00 \mu\text{g/ml}$ 。

将砷标准贮备液 (5.20) 静置于室温后, 用水逐级稀释配制, 临用现配。

5.22 乙酸铅棉

将 10 g 脱脂棉浸入 100 ml 乙酸铅溶液 (5.17) 中, 30 min 后取出, 于室温下晾干, 避光保存于磨口玻璃瓶, 保存期 1 年。

5.23 石英纤维滤筒

应预先在马弗炉中于 300℃ 烘 3 h, 置于干燥器内冷却至室温。空白滤筒消解液中的砷含量不大于 1.3 μg 。对粒径大于 0.3 μm 的颗粒物阻隔效率不低于 99.9%。

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 级玻璃量器。

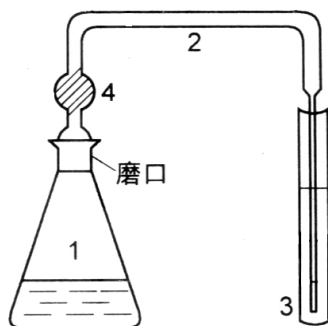
6.1 烟尘采样器: 采样流量范围 5 L/min~80 L/min, 其他性能和技术指标符合 HJ/T 48 的规定。

6.2 可见分光光度计: 具有 10 mm 比色皿。

6.3 可调温电热板: 40℃~200℃。

6.4 聚四氟乙烯剪刀。

6.5 砷化氢发生与吸收装置: 见图 1, 导气管和吸收管在使用前应用无水乙醇和实验用水依次清洗, 烘干后使用。



1—发生瓶; 2—导气管 (内径 8mm, 尖端内径 1mm); 3—吸收管 (内径 8mm, 5ml); 4—乙酸铅棉过滤器

图 1 砷化氢发生与吸收装置

6.6 超声波洗涤器: 超声频率范围为 30 KHz~80 KHz。

6.7 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/T 16157 中的相关规定执行。将装有石英纤维滤筒的采样器伸入排气筒内的采样点等速采样。根据砷的浓度选择适当的采样时间，连续 1 小时采样，或在 1 小时内以等时间间隔采集 3 个~4 个样品，同时测定温度、压力等参数。采样完毕后，小心取出滤筒，将封口向内折叠，竖直放回原滤筒盒中。使用烟尘采样器采集颗粒物样品，采集的样气总体积不少于 0.4 m³（标准状态）。

当烟气温度高于 100℃ 时，应采取降温措施，使进入滤筒前的烟气温度低于 100℃，具体方法可参照 HJ 77.2 中相关内容。

7.2 样品的保存

采集的样品应置于干燥器中保存，于 7 d 内完成测定。

7.3 试样的制备

用聚四氟乙烯剪刀（6.4）将滤筒样品剪成片状（切勿使尘粒抖落），置于 200 ml 锥形瓶中，加入 20 ml 水浸润。加入 20 ml 硝酸（5.8）、4 ml 硫酸（5.9）和 2 滴~3 滴过氧化氢（5.13），瓶口插入玻璃漏斗，在电热板（6.3）上加热至微沸状态保持 2 h~3 h，取下漏斗，用适量实验用水冲洗漏斗至锥形瓶中，于微沸状态下继续加热直至溶液近干，静置冷却。向锥形瓶内加入 25 ml 水（须浸没样品），置于超声波洗涤器（6.6）中超声 5 min，取出锥形瓶，用中速定量滤纸过滤；此步骤（加 25 ml 水、超声和过滤）反复操作 5 次~6 次。合并滤液于烧杯中，置于电热板（6.3）上加热以排尽硝酸，直至溶液剩余约 4 ml。冷却后，加入少量实验用水冲洗烧杯内壁，将溶液全量转移至砷化氢发生瓶（6.5），加水至 50 ml，摇匀。

注 2：硝酸、硫酸、过氧化氢消解样品时，必须将有机质分解完全，否则结果偏低。样品中有机质含量较多时，应再次滴加过氧化氢加热消解至沉淀物变为灰白色，且液面平静，不再产生氮氧化物棕色烟雾为止。合并后的滤液须蒸发至产生白色烟雾以驱尽硝酸，否则在加锌粒时会产生棕色气体，导致测量失败，遇此情况须重新采样分析。

7.4 空白试样的制备

7.4.1 实验室空白的制备

取同批号滤筒两个，按照与试样的制备（7.3）相同步骤制备实验室空白试样。

7.4.2 全程序空白试样的制备

每次采样至少取同批号的空白滤筒两个，带至采样现场作为全程序空白样品。按照与试样的制备（7.3）相同步骤制备全程序空白试样。

8 分析步骤

8.1 校准曲线

8.1.1 取 7 只砷化氢发生瓶，分别加入 0.00 ml、1.00 ml、3.00 ml、5.00 ml、10.00 ml、15.00 ml 和 25.00 ml 的砷标准使用液（5.21），加入 7 ml 硫酸溶液（5.14），加水至 50 ml，再加入 5 ml 碘化钾溶液（5.15）和 3 ml 氯化亚锡溶液（5.16），摇匀，静置 15 min。此标准系列砷含量分别为 0.00 μg、1.00 μg、3.00 μg、5.00 μg、10.0 μg、15.0 μg、25.0 μg。

8.1.2 向溶液(8.1.1)中加入3 g~4 g无砷锌粒(5.1),立即与装有乙酸铅棉(5.22)的导气管和装有5.0 ml二乙基二硫代氨基甲酸银吸收液(5.18)的吸收管相连,反应1 h后,取下吸收管,沿导气管壁加入三氯甲烷(5.11)并定容至吸收管5.0 ml刻度,待测。

注3:夏季温度较高,反应过快,吸收不完全,结果偏低。若室温高于30℃,可将发生瓶放置于冰水浴中冷却。

8.1.3 在波长510 nm处,用10 mm比色皿,以三氯甲烷(5.11)为参比,测定吸光度,以砷含量(μg)为横坐标,吸光度值为纵坐标,绘制校准曲线。

8.2 试样的测定

向试样(7.3)中加入5 ml碘化钾溶液(5.15)和3 ml氯化亚锡溶液(5.16),摇匀。静置15 min后,按照与绘制校准曲线的相同步骤(8.1.2~8.1.3),测定试样的吸光度。

8.3 空白试样的测定

按照与试样的测定相同步骤(8.2),测定实验室空白试样(7.4.1)和全程序空白试样(7.4.2)的吸光度。

9 结果计算与表示

9.1 结果计算

按照公式(1)计算固定污染源废气颗粒物中砷的浓度,mg/m³。

$$\rho(\text{As}) = \frac{A - \overline{A_0} - a}{b \times V_{\text{nd}} \times 1000} \quad (1)$$

式中: $\rho(\text{As})$ ——固定污染源废气颗粒物中砷的质量浓度(以As计),mg/m³;

A ——试样的吸光度;

$\overline{A_0}$ ——实验室空白试样的吸光度;

a ——校准曲线的截距;

b ——校准曲线的斜率;

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0.1 mg/m³时,结果保留小数点后三位;当测定值大于或等于0.1 mg/m³时,结果保留三位有效数字。

10 精密度和准确度

10.1 精密度

6家实验室分别对高、中、低三种浓度(5.00 μg/50 ml、10.00 μg/50 ml和15.00 μg/50 ml)统一标样的空白滤筒加标样品进行了6次平行测定。实验室内相对标准偏差分别为2.8%~4.6%、

1.1%~6.8%和1.1%~7.5%；实验室间相对标准偏差分别为7.6%、2.7%和1.2%；重复性限分别为0.49 μg/50 ml、1.3 μg/50 ml和1.6 μg/50 ml；再现性限分别为1.1 μg/50 ml、1.4 μg/50 ml和1.5 μg/50 ml。

10.2 准确度

6家实验室分别对高、中、低三种浓度（5.00 μg/50 ml、10.00 μg/50 ml和15.00 μg/50 ml）统一标样的空白滤筒加标样品进行了6次平行测定。实验室内相对误差分别为-19.0%~-0.4%、-5.1%~-1.0%和-2.9%~0.3%；相对误差最终值分别为-4.6%±14.5%、-1.4%±5.4%、-0.9%±2.4%。

11 质量保证和质量控制

11.1 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。否则，需查找原因，重新采样分析。

11.2 每次分析须绘制校准曲线，校准曲线的相关系数应大于或等于0.999。

11.3 其它质量保证和质量控制应符合 HJ/T 373 的要求，采样和分析过程中应避免用手指触摸滤膜，防止带入污染。

12 废物处理

实验中产生的废液应集中收集在有盖容器中，并做好标记贴上标签，委托有资质的单位进行处理。