



中华人民共和国国家环境保护标准

HJ 777-2015

空气和废气 颗粒物中金属元素的测定 电感耦合等离子体发射光谱法

Ambient air and waste gas from stationary sources emission -Determination of metal elements in ambient particle matter-Inductively coupled plasma optical emission spectrometry

(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。

2015-12-04 发布

2016-01-01 实施

环 境 保 护 部 发布

杭州科晓化工仪器设备有限公司

目 次

前 言	iii
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	4
8 分析步骤.....	5
9 结果计算与表示.....	6
10 精密度和准确度.....	6
11 质量保证和质量控制.....	7
12 废物处理.....	8
13 注意事项.....	8
附录 A（规范性附录）各元素方法检出限和测定下限.....	9
附录 B（资料性附录）推荐的各元素测量波长	11
附录 C（资料性附录）光谱和基体干扰的判断及干扰系数示例	12
附录 D（资料性附录）方法精密度和方法准确度	13
附录 E（资料性附录）其他消解体系	19

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，规范环境空气及污染源废气颗粒物中金属元素的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定空气和废气颗粒物中金属元素的电感耦合等离子体发射光谱法。

本标准首次发布。

本标准附录 A 为规范性附录，附录 B、附录 C、附录 D 和附录 E 均为资料性附录。

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：中日友好环境保护中心（国家环境分析测试中心）。

本标准验证单位：上海市环境监测中心、江苏省环境监测中心、澳实分析检测（上海）有限公司、成都市环境监测中心站、北京理化分析测试中心、北京市环境保护监测中心和国家地质实验测试中心。

本标准环境保护部 2015 年 12 月 4 日批准。

本标准自 2016 年 1 月 1 日起实施。

本标准由环境保护部解释。

空气和废气 颗粒物中金属元素的测定 电感耦合等离子体 发射光谱法

1 适用范围

本标准规定了测定空气和废气颗粒物中金属元素的电感耦合等离子体发射光谱法。

本标准适用于环境空气、无组织排放和固定污染源废气颗粒物中银（Ag）、铝（Al）、砷（As）、钡（Ba）、铍（Be）、铋（Bi）、钙（Ca）、镉（Cd）、钴（Co）、铬（Cr）、铜（Cu）、铁（Fe）、钾（K）、镁（Mg）、锰（Mn）、钠（Na）、镍（Ni）、铅（Pb）、锑（Sb）、锡（Sn）、锶（Sr）、钛（Ti）、钒（V）、锌（Zn）等24种金属元素的测定。

当空气采样量为150 m³（标准状态），污染源废气采样量为0.600 m³（标准状态干烟气），样品预处理定容体积为50 ml时，本方法测定各金属元素的检出限和测定下限见附录A。

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 48	烟尘采样器技术条件
HJ/T 55	大气污染物无组织排放监测技术导则
HJ 93	环境空气颗粒物（PM ₁₀ 和PM _{2.5} ）采样器技术要求及检测方法
HJ/T 194	环境空气质量手工监测技术规范
HJ/T 374	总悬浮颗粒物采样器技术要求及检测方法
HJ/T 397	固定源废气监测技术规范
HJ 664	环境空气质量监测点位布设技术规范（试行）
JJG 768	发射光谱仪检定规程

3 方法原理

将采集到合适滤材上的空气和废气颗粒物样品经微波消解或电热板消解后，用电感耦合等离子体发射光谱法（ICP-OES）测定各金属元素的含量。

消解后的试样进入等离子体发射光谱仪的雾化器中被雾化，由氩载气带入等离子体火炬中，目标元素在等离子体火炬中被气化、电离、激发并辐射出特征谱线。在一定浓度范围内，其特征谱线强度与元素浓度成正比。

4 干扰及消除

电感耦合等离子体发射光谱法通常存在的干扰大致可分为两类：一类是光谱干扰，另一类是非光谱干扰。

4.1 光谱干扰

光谱干扰主要包括连续背景和谱线重叠干扰。校正光谱干扰常用的方法是背景扣除法（根据单元素试验确定扣除背景的位置及方式）及干扰系数法。也可以在混合标准溶液中采用基体匹配的方法消除其影响。

当存在单元素干扰时，可按如下公式求得干扰系数。

$$K_i = \frac{(Q' - Q)}{Q_i}$$

式中： K_i ——干扰系数；

Q' ——干扰元素加分析元素的含量；

Q ——分析元素的含量；

Q_i ——干扰元素的含量。

通过配制一系列已知干扰元素含量的溶液在分析元素波长的位置测定其 Q' ，根据上述公式求出 K_i ，然后进行人工扣除或计算机自动扣除。

一般情况下，大气颗粒物样品中各元素含量浓度较低，光谱和基体元素间干扰可以忽略。污染源颗粒物中常见目标金属元素测定波长光谱干扰及其干扰系数参考值见附录 C。注意不同仪器测定的干扰系数会有区别。

4.2 非光谱干扰

非光谱干扰主要包括化学干扰、电离干扰、物理干扰以及去溶剂干扰等，在实际分析过程中各类干扰很难截然分开。是否予以补偿和校正，与样品中干扰元素的浓度有关。此外，物理干扰一般由样品的粘滞程度及表面张力变化而致，尤其是当样品中含有大量可溶盐时，可能会对测定产生干扰。消除此类干扰的最简单方法是将样品稀释。

5 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准的优级纯或高纯（如微电子级）化学试剂。实验用水为去离子水或纯度达到比电阻 $\geq 18 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ 的水。

5.1 硝酸： $\rho(\text{HNO}_3) = 1.42 \text{ g/ml}$ 。

5.2 盐酸： $\rho(\text{HCl}) = 1.19 \text{ g/ml}$ 。

5.3 过氧化氢： $\omega(\text{H}_2\text{O}_2) = 30\%$ 。

5.4 氢氟酸： $\rho(\text{HF}) = 1.16 \text{ g/ml}$ 。

5.5 高氯酸： $\rho(\text{HClO}_4) = 1.67 \text{ g/ml}$ 。

5.6 硝酸-盐酸混合消解液：

于约500 ml水中加入55.5 ml硝酸（5.1）及167.5 ml（5.2）盐酸，用水稀释并定容至1 L。

5.7 硝酸溶液：1+1。

于 400 ml 水中加入 500 ml 硝酸（5.1），用水稀释并定容至 1 L。

5.8 硝酸溶液：1+9。

于 400 ml 水中加入 100 ml 硝酸（5.1），用水稀释并定容至 1 L。

5.9 硝酸溶液：1+99（标准系列空白溶液）。

于 400 ml 水中加入 10.0 ml 硝酸（5.1），用水稀释并定容至 1 L。

5.10 硝酸溶液：2+98（系统洗涤溶液）。

于 400 ml 水中加入 20.0 ml 硝酸（5.1），用水稀释并定容至 1 L。主要用于冲洗仪器系统中的残留物。

5.11 盐酸溶液：1+1。

于 400 ml 水中加入 500 ml 盐酸（5.2），用水稀释并定容至 1 L。

5.12 盐酸溶液：1+4。

于 400 ml 水中加入 200 ml 盐酸（5.2），用水稀释并定容至 1 L。

5.13 标准溶液：市售有证标准溶液。多元素标准贮备溶液： $\rho=100\text{ mg/L}$ 。单元素标准贮备溶液： $\rho=1000\text{ mg/L}$ 。

5.14 石英滤膜，特氟龙滤膜或聚丙烯等有机滤膜。

对粒径大于 $0.3\ \mu\text{m}$ 颗粒物的阻留效率不低于99%。

5.15 石英滤筒，玻纤滤筒。

对粒径大于 $0.3\ \mu\text{m}$ 颗粒物的阻留效率不低于99.9%。空白滤筒中目标金属元素含量应小于等于排放标准限值的1/10，不符合要求则不能使用。

5.16 氩气：纯度不低于99.9%。

6 仪器和设备

6.1 颗粒物采样器

使用的环境空气颗粒物采样器（含切割器）性能和技术指标应符合HJ/T 374和HJ 93的规定。污染源废气颗粒物采样器采样流量为 $5\ \text{L/min} \sim 80\ \text{L/min}$ ，其性能和技术指标应符合HJ/T 48的规定。

6.2 电感耦合等离子体发射光谱仪

仪器主要检定项目及计量性能至少应符合国家计量检定规程JJG 768中规定的B级要求。

6.3 消解装置

6.3.1 微波消解仪：具有程式化功率设定功能。

6.3.2 电热板：控温精度优于 $\pm 5\ ^\circ\text{C}$ 。

6.3.3 微波消解容器：PFA Teflon或同级材质。

6.3.4 高压消解罐（内罐：聚四氟乙烯材质；外罐：不锈钢材质）。

6.4 实验室常用仪器和设备

6.4.1 聚四氟乙烯烧杯：100 ml。

6.4.2 聚乙烯或聚丙烯瓶：100 ml。

6.4.3 陶瓷剪刀。

7 样品

7.1 采集与保存

7.1.1 样品采集

按照HJ 664的要求设置环境空气采样点位。采集滤膜样品时，使用中流量采样器，至少采集10 m³（标准状态）。当金属浓度较低或采集PM₁₀（PM_{2.5}）样品时，可适当增加采样体积，采样时应详细记录采样环境条件。无组织排放大气颗粒物样品的采集，按照HJ/T 55中有关要求设置监测点位，其它同环境空气样品采集要求。污染源废气样品采样过程按照GB/T 16157中颗粒物采样的要求执行。使用烟尘采样器采集滤筒样品至少0.600 m³（标准状态干烟气）。当重金属浓度较低时可适当增加采样体积。如管道内烟气温度高于需采集的相关金属元素熔点，应采取降温措施，使进入滤筒前的烟气温度低于相关金属元素的熔点。

7.1.2 样品保存

滤膜样品采集后将有尘面两次向内对折，放入样品盒或纸袋中保存；滤筒样品采集后将封口向内折叠，竖直放回原采样套筒中密闭保存。

样品在干燥、通风、避光、室温环境下保存。

7.2 试样制备

7.2.1 硝酸-盐酸混合溶液消解体系

7.2.1.1 微波消解

取适量滤膜或滤筒样品（例如：大流量采样器矩形滤膜可取1/4，或截取直径为47 mm的圆片；小流量采样器圆滤膜取整张，滤筒取整个），用陶瓷剪刀（6.4.3）剪成小块置于微波消解容器（6.3.3）中，加入20.0 ml 硝酸-盐酸混合消解液（5.6），使滤膜（滤筒）碎片浸没其中，加盖，置于消解罐组件中并旋紧，放到微波转盘架上。设定消解温度为200 °C，消解持续时间为15 min。消解结束后，取出消解罐组件，冷却，以水淋洗微波消解容器内壁，加入约10 ml水，静置0.5 h进行浸提。将浸提液过滤到100 ml容量瓶中，用水定容至100 ml刻度，待测。当有机物含量过高时，可在消解时加入适量的过氧化氢（5.3）以分解有机物。

7.2.1.2 电热板消解

取适量滤膜或滤筒样品（例如：大流量采样器矩形滤膜可取1/4，或截取直径为47 mm的圆片；小流量采样器圆滤膜取整张，滤筒取整个），用陶瓷剪刀（6.4.3）剪成小块置于聚四氟乙烯烧杯（6.4.1）中，加入20.0 ml 硝酸-盐酸混合消解液（5.6），使滤膜（滤筒）碎片浸没其中，盖上表面皿，在100±5°C加热回流2 h，冷却。以水淋洗烧杯内壁，加入

约 10 ml 水，静置 0.5 h 进行浸提。将浸提液过滤到 100 ml 容量瓶中，用水定容至 100 ml 刻度，待测。当有机物含量过高时，可在消解时加入适量的过氧化氢（5.3）消解，以分解有机物。

7.2.2 其他消解体系

除了上述硝酸-盐酸混合溶液消解体系（7.2.1），可根据实际工作需要选用其它能满足准确度和精密度要求的消解体系和消解方法。如硝酸体系（附录 E.1）、硝酸-氢氟酸-（过氧化氢/高氯酸）体系（附录 E.2；附录 E.3；附录 E.4）和测定颗粒物样品中 Si、Al、Ti、Mn 等常量元素的碱熔法（附录 E.5）等全量消解体系 and 高压密封罐消解法。硝酸-氢氟酸-过氧化氢/高氯酸、碱熔法等全量消解体系适合以大气颗粒物来源解析为目的采集的污染源样品和环境样品中元素的测定。

7.2.3 实验室样品空白

取与样品相同批号、相同面积的空白滤膜或滤筒，按与试样制备相同的步骤（7.2.1 或 7.2.2）制备实验室空白试样。

8 分析步骤

8.1 仪器参数

采用仪器生产厂家推荐的仪器工作参数。表1给出了测量时参考分析条件。

表1 ICP-OES测量参考分析条件

高频功率 (kW)	等离子气流量 (L/min)	辅助气流量 (L/min)	载气流量 (L/min)	进样量 (ml/min)	观测距离 (mm)
1.4	15.0	0.22	0.55	1.0	15

点燃等离子体后，按照厂家提供的工作参数进行设定，待仪器预热至各项指标稳定后开始进行测量。

8.2 波长选择

在实验室所用仪器厂商推荐的最佳测量条件下，对每个被测元素选择 2~3 条谱线进行测定，分析比较每条谱线的强度、谱图及干扰情况，在此基础上选择各元素的最佳分析谱线。本标准推荐的各金属元素测量波长见附录 B。

8.3 分析测定

8.3.1 校准曲线

基于颗粒物样品实际化学组成，表2给出了标准溶液浓度参考范围。建议在此范围内除标准系列空白溶液（5.9），依次加入多元素标准储备液（5.13）配制3~5个浓度水平的标准

系列。各浓度点用硝酸溶液（5.9）定容至50.0 ml。可根据实际样品中待测元素浓度情况调整校准曲线浓度范围。

将标准溶液依次导入发射光谱仪进行测量，以浓度为横坐标，元素响应强度为纵坐标进行线性回归，建立校准曲线。

表 2 校准曲线标准溶液参考浓度范围

元 素	浓度范围 (mg/L)
Co、Cr、Cu、Ni、Pb、As、Ag、Be、Bi、Cd、Sr	0.00~1.00
Ba、Mn、V、Ti、Zn、Sn、Sb	0.00~5.00
Al、Fe、Ca、Mg、Na、K	0.00~10.0

8.3.2 样品测定

分析样品前，用系统洗涤溶液（5.10）冲洗系统直到空白强度值降至最低，待分析信号稳定后开始分析样品。样品测量过程中，若样品中待测元素浓度超出校准曲线范围，样品需稀释后重新测定。

9 结果计算与表示

9.1 结果计算

颗粒物中金属元素的浓度按下列公式计算：

$$\rho = (c - c_0) \times V_s \times \frac{n}{V_{std}}$$

式中： ρ —颗粒物中金属元素的浓度， $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ；

c —试样中金属元素浓度， $\mu\text{g}/\text{ml}$ ；

c_0 —空白试样中金属元素浓度， $\mu\text{g}/\text{ml}$ 。

V_s —试样或试样消解后定容体积，ml；

n —滤膜切割的份数（即采样滤膜面积与消解时截取的面积之比，对于滤筒 $n=1$ ）。

V_{std} —标准状态下（273 K，101.325 Pa）采样体积（ m^3 ）。对污染源废气样品， V_{std} 为标准状态下干烟气的采样体积（ m^3 ）。

9.2 结果表示

当测定结果大于等于 $1.00 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 时，数据保留三位有效数字。当测定结果小于 $1.00 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 时，小数点后有效数字的保留与待测元素方法检出限保持一致。

10 精密度和准确度

7家实验室分别对统一提供的大气颗粒物标样、滤膜质控样品、飞灰样品（废气颗粒物

模拟样品)和2个颗粒物负载量不同的TSP样品,同时取6份平行样品分别进行微波消解(7.2.1.1)和电热板消解(7.2.1.2),用等离子体发射光谱法测量。对测定结果进行数理统计,得到方法的精密度(各元素测定值的实验室内标准偏差范围、实验室间标准偏差、重复性限和再现性限)和方法的准确度(各元素测定值的相对误差范围和相对误差最终值),详见附录D。

11 质量保证和质量控制

11.1 空白样品

每批样品应至少分析2个空白试样。空白试样包括试剂空白和滤膜(或滤筒)空白。试剂空白中目标元素测定值应小于测定下限。包括消解全过程的滤膜或滤筒空白试样中目标元素的测定值应小于等于排放标准限值的1/10。如不能满足要求,可考虑适当增加采样量,使颗粒物中目标元素测定值明显高于滤膜或滤筒空白值。

11.2 校准曲线

每批样品测定前均要求建立校准曲线,其相关系数应大于0.999。以其他来源的标准物质配制接近校准曲线中间浓度的标准溶液进行分析确认时,其相对误差应控制在10%以内。每测定10~20个样品应测定一个校准曲线中间点浓度标准溶液,测定值与标称值相对误差应 $\leq 10\%$ 。否则,应重新建立标准曲线。

11.3 精密度

在条件许可情况下(如大流量采样器采集的TSP样品),每批样品应抽取10%的样品进行平行样测定。样品数量少于10个时,应至少测定1个平行双样。当测定结果在测定下限到10倍检出限以内(包括10倍检出限)时,平行双样测定结果的相对偏差应 $\leq 20\%$;当测定结果大于10倍检出限,平行双样测定结果的相对偏差应 $\leq 10\%$ 。

11.4 准确度

使用本方法标准时应通过分析适当浓度的质控样品或基体加标样品进行验证。如果测量值超过标准值的 $\pm 10\%$,则停止分析样品,查找原因。整个分析程序应再次进行验证。有条件时,也可采用有证标准样品进行验证。验证结果满足要求以后,才能继续进行分析。以后分析测定每批实际样品时可同时分析质量控制样品(或不同来源标准溶液),其测定值与标准值的误差应在质控规定要求内。

每批样品应至少分析1个校准曲线中间浓度的加标回收率样品,加标回收率应控制在85%~115%之间。

必要时,可在试样中选一个有代表性的试样。消解后,将消解液稀释,稀释比例至少为5倍(1+4),稀释后试样中目标元素的浓度应明显高于定量下限。分别测定稀释前、后试样的浓度,以确定是否存在基体干扰。若稀释后的试样测定结果与未稀释试样相对偏差在10%以内,则可忽略基体干扰影响。

12 废物处理

实验中产生的废液应集中收集，妥善保管，委托有资质的单位进行处理。

13 注意事项

13.1 各种型号仪器的测定条件不尽相同，应根据仪器说明书选择合适的测量条件。

13.2 砷、铅、镍等金属元素有毒性，实验过程中应做好安全防护工作。

附录 A

(规范性附录)

各元素方法检出限及测定下限

各元素方法检出限和测定下限见表 A.1、表 A.2。

表 A.1 (石英滤膜基体) 方法检出限和测定下限

元素	测量波长 (nm)	微波消解				电热板消解			
		方法检出限		测定下限		方法检出限		测定下限	
		μg/L	μg/m ³	μg/L	μg/m ³	μg/L	μg/m ³	μg/L	μg/m ³
铝 Al	396.153	66	0.03	260	0.088	36	0.012	140	0.048
银 Ag	328.068	9	0.003	36	0.012	9	0.003	36	0.012
砷 As	193.696	12	0.004	48	0.016	14	0.005	56	0.019
钡 Ba	233.527	4	0.02	16	0.005	7	0.003	28	0.009
铍 Be	313.107	8	0.003	32	0.011	10	0.004	40	0.013
铋 Bi	223.061	18	0.006	72	0.024	11	0.004	44	0.015
钙 Ca	317.933	200	0.07	400	0.27	59	0.02	240	0.080
镉 Cd	228.802	9	0.003	36	0.012	10	0.004	40	0.013
钴 Co	228.616	7	0.003	28	0.009	13	0.005	52	0.017
铬 Cr	267.716	18	0.006	72	0.024	11	0.004	44	0.015
铜 Cu	327.393	7	0.003	28	0.009	15	0.005	60	0.020
铁 Fe	238.204	71	0.03	280	0.096	83	0.03	330	0.11
钾 K	766.490	38	0.02	150	0.052	36	0.02	140	0.048
镁 Mg	285.213	73	0.03	290	0.096	30	0.01	120	0.040
锰 Mn	257.610	7	0.003	28	0.009	3	0.001	12	0.004
钠 Na	589.592	130	0.05	520	0.17	71	0.03	280	0.096
镍 Ni	231.604	12	0.04	48	0.016	7	0.003	28	0.009
铅 Pb	220.353	14	0.05	56	0.019	8	0.003	32	0.011
锶 Sr	407.771	9	0.003	36	0.012	4	0.002	16	0.005
锡 Sn	189.927	28	0.01	112	0.037	29	0.01	116	0.039
锑 Sb	206.836	12	0.004	48	0.016	8	0.003	32	0.011
钛 Ti	334.940	9	0.003	36	0.012	2	0.001	8	0.003
矾 V	292.464	11	0.004	44	0.015	6	0.002	24	0.008
锌 Zn	206.200	36	0.02	144	0.048	11	0.004	44	0.015

注：按空气采样量为 150 m³ (标准状态) 进行计算。样品预处理采用硝酸-盐酸混合溶液 (5.6)，定容体积为 50.0 ml。

表 A.2 (石英滤筒基体) 方法检出限和测定下限

元素	测量波长 (nm)	微波消解				电热板消解			
		方法检出限		测定下限		方法检出限		测定下限	
		μg/L	μg/m ³	μg/L	μg/m ³	μg/L	μg/m ³	μg/L	μg/m ³
银 Ag	328.068	7	0.6	28	2	26	2	104	9
砷 As	193.696	22	2	48	7	11	0.9	44	4
钡 Ba	233.527	7	0.6	28	2	3	0.3	12	1
铍 Be	313.107	8	0.7	32	3	23	2	92	8
铋 Bi	223.061	9	0.8	36	3	24	2	96	8
镉 Cd	228.802	10	0.8	40	3	10	0.8	40	3
钴 Co	228.616	10	0.8	40	3	24	2	96	8
铬 Cr	267.716	23	2	92	8	45	4	180	15
铜 Cu	327.393	10	0.8	40	3	11	0.9	44	4
锰 Mn	257.610	11	0.9	44	4	24	2	96	8
镍 Ni	231.604	12	1	48	4	11	0.9	44	4
铅 Pb	220.353	23	2	92	8	14	2	56	5
锶 Sr	407.771	4	0.3	16	1	25	2	100	8
锡 Sn	189.927	24	2	96	8	28	2	112	9
锑 Sb	206.836	9	0.8	36	3	10	0.8	40	3
钛 Ti	334.940	11	0.9	44	4	26	2	104	9
矾 V	292.464	10	0.8	40	3	8	0.7	32	3
锌 Zn	206.200	33	3	132	11	12	1	48	4

注：按污染源废气采样量为 0.600 m³（标准状态干烟气）进行计算。样品预处理采用硝酸-盐酸混合溶液（5.6），定容体积为 50.0 ml。

附录 B

(资料性附录)

推荐的各元素测量波长

推荐的各元素测量波长见表 B.1。

表 B.1 推荐的各元素测量波长

元素	测量波长 (nm)		
	I	II	III
铝 Al	396.153	308.215	394.401
银 Ag	328.068	338.289	243.778
砷 As	193.696	188.979	197.197
钡 Ba	233.527	455.403	493.408
铍 Be	313.107	313.042	234.861
铋 Bi	223.061	306.766	222.821
钙 Ca	317.933	315.887	393.366
镉 Cd	228.802	214.440	226.502
钴 Co	228.616	238.892	230.786
铬 Cr	267.716	205.560	283.563
铜 Cu	327.393	324.752	224.700
铁 Fe	238.204	239.562	259.939
钾 K	766.490	404.721	769.896
镁 Mg	285.213	279.077	280.271
锰 Mn	257.610	259.372	260.568
钠 Na	589.592	330.237	588.995
镍 Ni	231.604	221.648	232.003
铅 Pb	220.353	217.000	283.306
锶 Sr	407.771	421.552	460.733
锡 Sn	189.927	235.485	283.998
锑 Sb	206.836	217.582	231.146
钛 Ti	334.940	336.121	337.279
矾 V	292.464	310.230	290.880
锌 Zn	206.200	213.857	202.548

附录 C

(资料性附录)

光谱和基体干扰的判断及干扰系数示例

下列三种方法可判断待测元素是否存在光谱和基体干扰：

1、选择同一元素的多个波长根据测量结果是否相同来判断是否存在干扰及背景扣除区间是否合适；

2、取校准用单一元素和混合元素标液，分别测定标准溶液中相同浓度某元素同一波长强度。如果有明显差别则表示存在光谱和基体干扰；

3、利用混合标准溶液（或实际样品试液）目标元素分析波长附近是否存在谱线重叠来检查是否存在光谱干扰。

污染源废气颗粒物中目标金属元素测定波长可能的干扰元素及干扰系数示例见表 C.1。

表 C.1 目标元素测定波长、干扰元素及干扰系数示例

元素	测定波长 (nm)	干扰元素及干扰系数
Pb	220.353	Cr 0.00510; Fe 0.0130; Al 0.00860
Cd	228.802	Al 0.00150; Fe 0.00490; Ni 0.09100
	214.440	Al 0.00810; Fe 0.00011
Ni	221.648	V 0.00035; Fe 0.00042; Cu 0.00075
	232.003	Fe 0.00050
Sn	235.485	V 0.01000; Ti 0.00430; Fe 0.00560; Ni 0.00945
	283.998	Mn 0.00350; Cr 0.00130; Al 0.00056; Fe 0.00145; Mg 0.00600; Ti 0.00147
As	228.812	Fe 0.00914
	197.262	V 0.0200; Al 0.00245
Cr	205.560	Fe 0.00040; Ni 0.00017
	283.563	V 0.00034; Fe 0.00022; Mg 0.00031
Cu	324.752	Ti 0.00140; Cr 0.00030; Ca 0.00012; Fe 0.00028
	224.700	Ti 0.00110; Ni 0.01400
Mn	257.610	V 0.00048; Al 0.00010; Fe 0.00156
	259.372	Fe 0.00600
Tl	276.787	Mn 0.00450; Cr 0.05100; V 0.00146; Fe 0.00237; Mg 0.00241; Ti 0.00118
	377.280	V 0.00146; Ti 0.00118; Ca 0.00340; Fe 0.00956; Ni 0.00246

注：辛仁轩编著，等离子体发射光谱分析（第二版），化学工业出版社，2011年第二版，北京

附录 D

(资料性附录)

方法精密度和方法准确度

7 家实验室对统一提供的标准样品和实际样品按照本标准规定的方法，分别进行 6 次重复测定。方法精密度结果见表 D.1~表 D.4，方法准确度结果见表 D.5 和表 D.6。

滤膜质控样品由美国职业健康研究所提供 (A-3.1)。颗粒物标样为美国 NIST (1648a)。样品消解处理采用硝酸-盐酸混合溶液 (5.6)，定容体积为 50.0 ml。不同类型样品测定值浓度 (或含量) 单位分别为：质控样 (μg)、颗粒物标样 ($\mu\text{g/g}$)、飞灰样品 ($\mu\text{g/g}$) 和 TSP 样品 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)。其中颗粒物标样中 Al、Ca、K 元素含量单位为重量百分比 (%)。

表 D.1 方法精密度汇总表

元素	样品类型	消解方式	平均值	实验室内相对标准偏差范围 (%)	实验室间相对标准偏差 (%)	重复性限 r	再现性限 R
Al	质控样	任选	220	0.30~4.6	5.8	12	38
	颗粒物标样	微波	2.41	2.0~14	13	0.56	0.98
		电热板	1.10	0.54~7.9	22	0.14	0.70
	TSP 1#	微波	13.6	1.4~3.2	11	0.92	4.5
	TSP 2#	微波	13.0	1.2~11	9.8	2.3	4.0
Ag	飞灰	微波	47.6	4.8~14	15	14	24
		电热板	47.6	1.9~10	18	9.2	26
As	质控样	任选	6.46	0.98~5.6	14	0.67	2.7
	颗粒物标样	微波	107	4.6~22	13	39	64
		电热板	104	2.4~24	17	34	59
Ba	质控样	任选	36.0	0.22~4.5	5.8	2.0	6.2
	颗粒物标样	微波	648	1.8~5.6	2.4	62	73
		电热板	524	1.8~5.5	8.4	53	132
	TSP 1#	微波	0.350	0.40~4.5	9.2	0.024	0.094
	TSP 2#	微波	0.224	0.63~8.6	12	0.032	0.082
Bi	飞灰	微波	67.4	4.7~45	24	45	59
		电热板	69.1	5.1~30	21	28	48
Be	质控样	任选	1.35	0.29~4.4	14	0.08	0.53
	颗粒物标样	微波	1.77	3.4~18	33	0.56	1.7
Ca	颗粒物标样	微波	5.75	1.6~5.8	13	0.64	2.1
		电热板	5.39	0.43~6.9	9.8	0.62	1.6
	TSP 1#	微波	33.2	0.35~5.8	8.0	3.1	7.9
	TSP 2#	微波	22.2	0.85~10	5.7	5.2	6.0
Cd	质控样	任选	14.0	0.13~4.7	4.2	0.81	1.8
	颗粒物标样	微波	71.6	0.13~4.7	14	8.3	30
		电热板	64.6	0.65~5.4	12	6.8	23
	飞灰	微波	27.7	4.7~15	13	6.8	12
		电热板	24.9	1.6~9.4	20	4.0	14

元素	样品类型	消解方式	平均值	实验室内相对标准偏差范围 (%)	实验室间相对标准偏差 (%)	重复性限 r	再现性限 R
	TSP 1#	微波	0.005	3.7~22	22	0.002	0.004
	TSP 2#	微波	0.002	13~24	23	0.001	0.001
Cr	质控样	任选	45.6	0.28~4.4	3.8	2.3	5.3
	颗粒物标样	微波	123	4.6~15	16	32	61
		电热板	114	4.9~11	7.9	27	35
	飞灰	微波	123	4.1~12	17	28	64
		电热板	114	4.9~11	7.9	27	35
	TSP 1#	微波	0.065	2.5~27	21	0.038	0.052
TSP 2#	微波	0.039	1.7~14	22	0.011	0.026	
Co	质控样	任选	35.5	0.27~4.4	4.3	2.1	4.8
	颗粒物标样	微波	17.0	3.5~12	7.8	3.6	5.0
		电热板	13.7	0.99~10	16	2.3	6.7
	飞灰	微波	8.22	9.6~18	20	3.1	5.6
		电热板	5.47	6~36	19	3.6	4.5
	TSP 1#	微波	0.006	8.1~53	36	0.003	0.007
Cu	质控样	任选	73.9	0.51~4.4	3.3	4.5	7.8
	颗粒物标样	微波	594	0.94~5.4	9.0	62	162
		电热板	532	1.4~7.4	8.1	64	134
	飞灰	微波	1088	0.84~8.8	9.9	241	372
		电热板	955	2.1~5.4	6.6	112	204
	TSP 1#	微波	0.159	1.4~5.7	10	0.026	0.052
TSP 2#	微波	0.101	0.80~5.2	5.7	0.011	0.018	
Pb	质控样	任选	35.5	0.49~4.6	5.0	2.4	5.3
	颗粒物标样	微波	6390	0.89~6.2	7.9	644	1540
		电热板	5990	0.40~3.8	5.4	392	1036
	飞灰	微波	908	1.2~18	12	199	358
		电热板	925	2.2~6.7	12	120	322
	TSP 1#	微波	0.163	3.0~14	9.6	0.037	0.055
TSP 2#	微波	0.074	4.1~15	7.8	0.021	0.026	
Mn	质控样	任选	145	0.30~4.7	4.7	9.8	21
	颗粒物标样	微波	771	1.5~4.6	3.3	73	98
		电热板	678	0.40~4.4	9.9	53	193
	飞灰	微波	123	1.2~15	13	25	50
		电热板	105	1.2~6.9	20	12	62
	TSP 1#	微波	0.327	0.60~3.1	9.9	0.018	0.092
TSP 2#	微波	0.293	0.78~14	10	0.042	0.092	
Fe	质控样	任选	503	0.37~4.7	5.4	31	81
	颗粒物标样	微波	3620	1.3~5.8	1.4	364	392
		电热板	2970	0.40~4.9	9.9	280	1176
	TSP 1#	微波	12.7	0.94~4.2	8.1	0.80	3.1
TSP 2#	微波	12.3	0.46~12	7.0	2.1	3.1	
Ni	质控样	任选	58.3	0.30~4.6	5.7	3.6	5.6

元素	样品类型	消解方式	平均值	实验室内相对标准偏差范围 (%)	实验室间相对标准偏差 (%)	重复性限 r	再现性限 R
	颗粒物标样	微波	75.8	3.0~14	11	19	30
		电热板	66.7	0.98~10	7.6	6.4	18
	飞灰	微波	63.6	3.8~10	8.9	13	20
	TSP 1#	微波	0.028	4.6~16	6.0	0.008	0.009
	TSP 2#	微波	0.041	4.4~14	11	0.010	0.016
K	颗粒物标样	微波	8070	1.5~13	14	1904	3640
		电热板	4260	1.5~13	23	560	2744
	TSP 1#	微波	5.76	1.0~5.1	6.2	0.52	1.11
	TSP 2#	微波	4.49	1.5~7.62	2.6	0.66	0.68
Mg	质控样	任选	74.4	0.31~4.5	5.0	4.5	11
	颗粒物标样	微波	7710	0.82~5.7	10	840	2296
		电热板	6250	0.22~4.3	9.3	532	1708
	TSP 1#	微波	8.59	0.85~5.7	13	0.60	3.26
	TSP 2#	微波	6.63	0.93~11	9.8	1.1	2.1
Ti	质控样	任选	35.4	0.31~4.5	4.1	2.3	4.5
	颗粒物标样	微波	2218	1.8~22	15	571	1078
		电热板	990	1.4~14	42	224	1187
	TSP 1#	微波	0.663	0.65~4.2	14	0.048	0.26
	TSP 2#	微波	0.611	0.48~18	12	0.16	0.26
Na	颗粒物标样	微波	3070	2.1~21	18	924	1792
		电热板	2060	0.47~16	9.5	448	672
	TSP 1#	微波	3.20	0.55~3.6	20	0.19	1.8
	TSP 2#	微波	1.93	2.7~10	11	0.34	0.65
V	质控样	任选	15.0	0.49~4.5	6.2	0.8	2.7
	颗粒物标样	微波	115	1.7~8.4	6.5	15	25
		电热板	93.0	1.3~7.3	11	12	31
	飞灰	微波	8.81	3.6~18	16	3.9	5.3
		电热板	5.49	2.8~13	31	1.5	5.0
	TSP 1#	微波	0.057	3.6~24	10	0.019	0.024
	TSP 2#	微波	0.024	7.4~15	6.6	0.008	0.008
Zn	质控样	任选	221	0.19~4.5	4.2	12	28
	颗粒物标样	微波	4534	0.89~6.4	12	496	1389
		电热板	4188	0.64~4.1	10	325	1226
	飞灰	微波	2.35	1.4~8.4	9.8	0.53	0.81
		电热板	2.10	0.55~4.6	17	0.21	1.0
	TSP 1#	微波	0.640	0.34~6.2	6.1	0.066	0.13
	TSP 2#	微波	0.246	0.64~9.1	8.5	0.037	0.068
Sr	质控样	任选	33.7	0.15~4.4	4.4	2.0	4.5
	颗粒物标样	微波	184	1.6~6.9	11	25	62
		电热板	163	0.34~9.2	7.2	20	36
	TSP 1#	微波	0.152	0.87~9.5	9.1	0.016	0.042

元素	样品类型	消解方式	平均值	实验室内相对标准偏差范围 (%)	实验室间相对标准偏差 (%)	重复性限 r	再现性限 R
	TSP 2#	微波	0.084	0.10~9.9	8.3	0.015	0.024
Sb	质控样	任选	36.6	0.41~4.6	4.6	2.8	5.3
	颗粒物标样	微波	44.3	12~23	22	25	35
		电热板	41.3	4.7~19	12	15	19
	飞灰	微波	149	4.3~16	9.8	42	56
		电热板	110	6.6~14	26	36	87
	TSP 1#	微波	0.053	2.4~13	8.4	0.012	0.016
TSP 2#	微波	0.023	14~40	25	0.015	0.021	
Sn	质控样	任选	36.8	0.15~4.8	2.2	2.2	3.1
	颗粒物标样	电热板	87.2	1.4~15	9.4	23	31
	飞灰	微波	691	4.3~18	5.1	204	213
		电热板	615	3.7~8.2	15	95	269
	TSP 1#	微波	0.027	7.5~20	8.2	0.010	0.011
	TSP 2#	微波	0.013	16~44	21	0.012	0.013

表 D.2 方法准确度汇总表

元素	标样类型	标准值	消解方式	测定结果 平均值	相对误差最终值及范围(%)		
					\overline{RE}	$\pm 2S_{RE}$	范围
Al	质控样	222±2	任选	224	1.1	6.3	-2.0~6.5
	颗粒物标样	3.43±0.13	微波	2.41	-30	18	-44~-20
电热板			1.10	-68	14	-78~-58	
As	质控样	7.55±0.08	任选	6.91	-8.5	8.5	-12~-3.7
	颗粒物标样	116±4	微波	108	-6.7	29	-30~18
电热板			104	-10	31	-34~12	
Ba	质控样	37.0±0.4	任选	36.6	-1.2	9.6	-7.5~-1.4
Be	质控样	1.46±0.01	任选	1.42	-3.1	11.2	-8.7~-2.0
Ca	颗粒物标样	5.84±0.19	微波	5.75	-1.48	25	-19~18
			电热板	5.39	-7.7	18	-18~7.2
Cd	质控样	14.8±0.1	任选	14.0	-5.7	8.0	-11~-0.56
	颗粒物标样	5.84±0.19	微波	5.75	-1.5	25	-19~18
电热板			5.39	-7.7	18	-18~7.2	
Cr	质控样	47.2±0.5	任选	45.6	-3.4	7.3	-8.0~1.4
	颗粒物标样	402±13	微波	123	-69	9.5	-75~-63
Co	质控样	36.8±0.4	任选	35.5	-3.4	8.4	-9.0~2.4
	颗粒物标样	17.9±0.7	微波	17.4	-2.7	12	-11~4.8
电热板			14.1	-21	26	-36~-1.2	
Cu	质控样	74.0±0.7	任选	73.9	-0.09	6.5	-4.7~5.2
	颗粒物标样	610±70	微波	594	-2.7	18	-15~5.2
电热板			532	-13	15	-21~0.03	
Pb	质控样	36.5±0.4	任选	35.5	-2.7	9.7	-9.5~1.6
	颗粒物标样	6700±330	微波	6390	-4.7	15	-11~11
电热板			5990	-11	10	-20~-4.6	
Mn	质控样	148±1	任选	145	-2.1	9.1	-8.4~1.8
	颗粒物标样	790±44	微波	771	-2.4	6.5	-5.3~3.5
电热板			689	-13	16	-23~-2.4	
Fe	质控样	514±5	任选	512	-0.31	6.0	-3.3~3.4
	颗粒物标样	3.92±0.21	微波	3.62	-7.8	3.5	-9.5~-5.4
电热板			2.86	-27	21	-45~-15	
Ni	质控样	59.5±0.6	任选	58.3	-2.0	5.3	-5.3~0.92
	颗粒物标样	81.1±6.8	微波	76.2	-6.0	23	-15~16
电热板			66.7	-18	12	-28~-11	
K	颗粒物标样	1.06±0.05	微波	0.825	-22	21	-30~-7.0
			电热板	0.426	-60	18	-70~-46
Na	颗粒物标样	4240±60	微波	3070	-28	27	-42~0
			电热板	2064	-51	9.3	-55~-50
Mg	质控样	73.6±0.7	任选	74.4	1.1	10	-6.0~5.9
	颗粒物标样	8130±120	微波	7710	-5.1	19	-12~-15

元素	标样类型	标准值	消解方式	测定结果 平均值	相对误差最终值及范围(%)		
					\overline{RE}	$\pm 2S_{RE}$	范围
			电热板	6249	-23	14	-32~-13
Ti	质控样	35.8±0.7	任选	35.4	-1.1	8.2	-9.2~-2.0
	颗粒物标样	4021±86	微波	2218	-45	17	-53~-28
			电热板	990	-75	21	-81~-55
V	质控样	15.3±0.2	任选	15.0	-2.0	12	-12~7.7
	颗粒物标样	127±11	微波	115	-9.3	12	-19~-0.13
			电热板	93.0	-27	16	-39~-18
Zn	质控样	223±2	任选	221	-0.98	8.4	-7.8~3.5
	颗粒物标样	4800±270	微波	4534	-5.5	23	-20~12
			电热板	4188	-13	18	-39~0.51
Sr	质控样	34.8±0.3	任选	33.7	-3.3	8.5	-9.3~3.0
	颗粒物标样	215±17	微波	195	-9.1	3.5	-12~-7.7
			电热板	170	-21	4.6	-23~-17
Sb	质控样	37.0±0.4	任选	36.6	-1.1	9.0	-7.4~6.0
	颗粒物标样	45.4±1.4	微波	44.3	-2.4	44	-30~27
			电热板	41.3	-9.0	21	-21~2.0
Sn	质控样	37.2±0.4	任选	36.8	-1.2	4.3	-5.0~1.2

附录 E

(资料性附录)

其他消解体系

本附录各消解体系操作步骤经本标准主编单位验证。大气颗粒物标样硝酸-氢氟酸-高氯酸全量消解体系测定结果见表E.1。

E.1 用硝酸溶液消解

取滤筒整个剪成小块，放入250 ml 锥形瓶中，加入硝酸溶液（5.7）50 ml 和过氧化氢（5.3）15 ml 浸没滤筒样品，瓶口插入一小漏斗，于电热板上加热至微沸，保持微沸2 h。冷却后小心滴加过氧化氢（5.3）5 ml，必要时可补加少量水，再置于电热板加热至微沸，保持微沸1 h。冷却后过滤。滤液转入烧杯中，用水洗涤锥形瓶、滤渣三次以上，洗涤液与滤液合并。将装有滤液的烧杯放在电热板上，将滤液蒸至近干（蒸干温度不宜太高，以免崩溅），再加入硝酸溶液（5.7）2.0 ml，加热使残渣溶解，稍冷却后，趁热将溶液过滤转移至50 ml 容量瓶中，用水稀释并定容至标线。

E.2 硝酸-氢氟酸-过氧化氢-高氯酸全量消解

本消解步骤适合于特氟隆、聚丙烯等有机材质滤膜所采集的颗粒物样品的全量消解。消解特氟龙滤膜样品前，应小心去掉滤膜样品外圈硬质支撑材料。

取适量面积有机材质滤膜样品（47 mm滤膜取全部、90 mm滤膜取1/2），用陶瓷剪刀（6.4.3）剪成小块置于高压消解罐（6.3.4）内罐中，加入浓硝酸（5.1）6.0 ml、过氧化氢（5.3）2.0 ml、氢氟酸（5.4）0.1 ml，拧紧外罐，放入烘箱于180 °C条件下消解8小时。冷却至室温后从烘箱取出，加入高氯酸（5.5）1.0 ml，置于电热板上加热，将消解罐内液体（高氯酸）赶至近干时关闭电热板电源开关。冷却至室温后用硝酸（5.9）溶解溶盐并定容至50.0 ml，待测。同时制备空白滤膜样品试液。

注：此操作步骤有赶酸环节，以避免氢氟酸对测量仪器进样系统腐蚀性影响。

E.3 硝酸-氢氟酸-过氧化氢全量消解

本消解步骤适合特氟隆、聚丙烯等有机材质滤膜所采集的颗粒物样品的全量消解。消解特氟龙滤膜样品前，应小心去掉滤膜样品外圈硬质支撑材料。

取适量面积有机材质滤膜样品（47 mm滤膜取全部、90 mm滤膜取1/2），用陶瓷剪刀（6.4.3）剪成小块置于高压消解罐（6.3.4）内罐中，加入浓硝酸（5.1）6.0 ml、过氧化氢（5.3）2.0 ml，氢氟酸（5.4）0.1 ml，拧紧外罐，放入烘箱于180 °C条件下消解8小时。冷却至室温后从烘箱中取出，用水定容至50.0 ml，待测。同时制备空白滤膜样品试液。

注：此操作步骤没有赶酸环节，适合有抗氢氟酸腐蚀进样系统配置的测量仪器。

E. 4 硝酸-氢氟酸-过氧化氢-高氯酸全量消解

本消解步骤适合于石英滤膜所采集的颗粒物样品的全量消解。

取适量面积石英滤膜试样（如大张滤膜取1/4；47 mm滤膜取全部；90 mm滤膜取1/2），用陶瓷剪刀（6.4.3）剪成小块置于高压消解罐（6.3.4）内罐中，加入2.0 ml 氢氟酸（5.4）待石英膜溶解完全，再加入浓硝酸（5.1）3.0 ml、过氧化氢（5.3）2.0 ml，室温静置过夜。将内罐放入不锈钢外套内，拧紧外套放入烘箱中，于180 °C消解6小时。冷却至室温后从烘箱中取出消解罐，在电热板上140 °C加热赶酸，当消解罐中剩约1 ml溶液时，加入高氯酸（5.5）1.0 ml，将温度升至175 °C，保持微沸至冒白烟。当消解罐内液体近干时关闭电热板电源开关。取下冷却，加入硝酸溶液（5.9）溶解溶盐并定容至50.0 ml，待测。同时制备空白滤膜样品试液。

E. 5 碱熔法消解

碱熔法属全量消解，适合于有机滤膜采集的颗粒物样品中硅等常量元素测定。

取适量大气颗粒物滤膜样品于镍坩锅中，放入马弗炉，从低温升至300 °C，在此温度保持约40 min，进行预灰化。预灰化完成后，逐渐升高马弗炉温度至550 °C进行样品灰化。样品在550 °C保持40 min~60 min至灰化完全。取出已灰化好的样品，冷却至室温，加入几滴无水乙醇润湿样品，再加入0.1 g~0.2 g固体氢氧化钠，放入马弗炉中于500 °C下熔融10 min。取出镍坩锅，在室温下放置片刻后加入5 ml热水（约90°C），在电热板上煮沸提取。提取液移入预先盛有2 ml(1+1)盐酸溶液（5.11）的塑料试管中，用少量0.1 mol/L的盐酸溶液多次冲洗镍坩锅内壁，将溶液洗入试管中并稀释至50.0 ml，摇匀待测。同时制备空白滤膜样品试液。样品定容后要尽快测定以防止硅元素损失。样品存放时间不宜超过24小时。

注：镍坩锅使用前应该进行钝化，钝化方法参见中国环境监测总站编《土壤元素近代分析方法》（环境科学出版社）。土壤标样作为质控样品时，建议样品称取量为10 mg，精确到0.1 mg。

表 E.1 大气颗粒物标样全量消解测定结果

元素	空白(mg/L)			测定结果(mg/L)		平均值		标准值 ($\mu\text{g/g}$)	回收率 (%)
	1#	2#	平均值	1#	2#	mg/L	$\mu\text{g/g}$		
As	0.006	0.002	0.004	0.308	0.314	0.311	151	116	131
Cd	0.002	0.002	0.002	0.152	0.151	0.152	73.6	73.7	100
Co	0.001	0.001	0.001	0.069	0.070	0.070	33.7	17.9	188
Cr	-0.001	-0.001	-0.001	0.782	0.755	0.769	379	402	94.2
Cu	0.002	0.002	0.002	1.263	1.304	1.28	631	610	103
Mn	-0.005	-0.005	-0.005	1.636	1.54	1.59	784	790	99.2
Ni	-0.005	-0.005	-0.005	0.147	0.144	0.146	74.1	81.1	91.3
Sr	0.009	0.005	0.007	0.46	0.444	0.452	219	215	102
V	-0.001	-0.001	-0.001	0.257	0.255	0.256	126	127	100
Pb	0.032	0.026	0.029	11.49	11.59	11.5	5665	6550	86.5
Ti	0.087	0.086	0.0865	7.264	7.256	7.26	3530	4021	87.8
Zn	0.032	0.017	0.0245	8.984	8.932	8.96	4396	4800	91.6
S	0.388	0.354	0.371	97.5	96.8	97.2	47628	55100	86.4

注：美国 NIST 颗粒物标样（1648 a）样品量 0.1013 g, 0.1019 g；全量消解体系：3.0 ml 硝酸，1.0 ml 氢氟酸；赶酸时加入 1.0 ml 高氯酸，消解方式为高压罐消解。