

《固定污染源废气 铜、镍、镉的测定
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 铜、镍、镉的测定 火焰原子吸收分光光度法》

标准编制组

二〇二五年四月

项目名称：固定污染源废气 铜、镍、镉的测定 火焰原子吸收分光
光度法

项目统一编号：2019-6

承担单位：天津市生态环境监测中心、山东省淄博生态环境监测中心

编制组主要成员：王 静、刘振羽、王记鲁、马 珊、吕冬梅、

关玉春、张玉惠、王 斌、卜春祥、宋娟梅

中国环境监测总站技术管理负责人：张静星

环境标准研究所技术管理负责人：李旭华、裴淑玮

生态环境监测司项目负责人：仇 鹏

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	3
2.1	铜、镍、镉的环境危害	3
2.2	相关生态环境标准和生态环境管理工作的需要	4
2.3	现行标准方法的实施情况和存在问题	9
3	国内外相关分析方法研究	10
3.1	主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究	10
3.2	国内相关分析方法研究	12
3.3	文献资料研究	16
4	标准制修订的基本原则和技术路线	17
4.1	标准制修订的基本原则	17
4.2	标准制修订的技术路线	18
5	方法研究报告	20
5.1	方法研究的目标	21
5.2	方法原理	21
5.3	试剂和材料	21
5.4	仪器和设备	25
5.5	样品	25
5.6	分析步骤	37
5.7	结果的计算与表示	49
5.8	质量保证和质量控制	49
6	方法比对	50
6.1	方法比对方案	50
6.2	方法比对过程及结论	51
6.3	标准样品比对及结论	52
6.4	与原标准比对	53
7	方法验证	54
7.1	方法验证方案	54
7.2	方法验证过程及结论	56
8	与开题报告的差异说明	59
9	标准征求意见稿技术审查情况	59
10	标准实施建议	59
11	参考文献	59
	附件一 方法验证报告	62

《固定污染源废气 铜、镍、镉的测定 火焰原子吸收分光光度法（征求意见稿）》编制说明

1 项目背景

1.1 任务来源

2019 年，生态环境部办公厅印发《关于开展 2019 年度国家环境保护标准项目实施工作的通知》（环办科技函〔2019〕461 号），下达了编制《固定污染源废气 镍等金属元素的测定 原子吸收分光光度法》的项目计划，修订《大气固定污染源 镍的测定 火焰原子吸收分光光度法》（HJ/T 63.1-2001）、《大气固定污染源 镍的测定 石墨炉原子吸收分光光度法》（HJ/T 63.2-2001）2 项标准，项目统一编号为 2019-6。

本项目承担单位为天津市生态环境监测中心，协作单位为山东省淄博生态环境监测中心。

1.2 工作过程

1.2.1 成立标准编制组

2019 年 4 月，天津市生态环境监测中心联合山东省淄博生态环境监测中心成立了《固定污染源废气 镍等金属元素的测定 原子吸收分光光度法》标准制修订编制组（以下简称“编制组”），召开制修订工作启动会。编制组对任务进行了分工，明确了文献查阅、采样技术要点、前处理酸消解体系、方法技术参数研究等工作任务分工。

1.2.2 确定技术路线及开展相关条件实验

2019 年 6 月，编制组召开第一次内部电话会议，进一步完善了技术路线，并开展了相关条件实验。本标准原定是对《大气固定污染源 镍的测定 火焰原子吸收分光光度法》（HJ/T 63.1-2001）、《大气固定污染源 镍的测定 石墨炉原子吸收分光光度法》（HJ/T 63.2-2001）的修订，因此编制组首先对原标准的硝酸、高氯酸消解方法进行验证，并参考《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》（HJ 777-2015）、《空气和废气 颗粒物中铅等金属元素的测定 电感耦合等离子体质谱法》（HJ 657-2013）及修改单，对硝酸-盐酸前处理方法进行验证，将 2 种前处理方法进行比对；根据相关标准开展了微波消解的前处理实验，验证了电热板和微波消解测定铜、镍、镉的适用性；对火焰原子吸收测定铜、镍、镉进行条件优化，确定最优的仪器测定条件。

1.2.3 起草标准开题论证报告和标准草案

2019 年 12 月，在天津市生态环境监测中心召开第一次内部座谈会，根据已完成的国内外相关标准和文献的查询调研，研究确定标准修订的技术路线，确定目标元素，根据开展完成的实验研究工作，起草本标准开题论证报告和标准草案。

1.2.4 召开标准开题论证会

2019年12月26日,生态环境部生态环境监测司在北京组织召开《固定污染源废气 镍等金属元素的测定 原子吸收分光光度法》开题论证会,经过专家质询,专家委员会通过本标准的开题论证,并提出修改意见和建议:

(1) 标准题目修改为《固定污染源废气 铜、镍、镉的测定 火焰原子吸收分光光度法》、《固定污染源废气 铜、镍、镉的测定 石墨炉原子吸收分光光度法》,对 HJ/T 63.1-2001、HJ/T 63.2-2001、HJ/T 64.1-2001、HJ/T 64.2-2001 中固定源废气监测部分进行部分修订;

(2) 方法验证精密度和准确度的测定采用飞灰标准物质;

(3) 开展与现有方法的比对实验;

(4) 按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168-2010),《环境保护标准编制出版技术指南》(HJ 565-2010)的相关要求进行标准文本和编制说明的编写。

编制组根据开题论证会的专家意见,有序开展本标准的研究、方法比对、方法验证和文本、编制说明的编写工作。本标准名称为《固定污染源废气 铜、镍、镉的测定 火焰原子吸收分光光度法》。

1.2.5 召开标准中期研讨会

2020年6月19日,编制组组织召开视频网络会,经过专家质询,提出以下修改意见和建议:

(1) 根据实验结果完善文字解释和说明;

(2) 完善2~3个典型行业样品采集相关内容。

编制组根据专家意见,采集2个典型行业样品开展研究,并对文字内容进行完善。

1.2.6 开展方法验证

2020年6月~2020年10月,根据《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ 168-2020)的要求,选择了湖北省生态环境监测中心站、广西壮族自治区生态环境监测中心、天津市滨海新区生态环境监测中心、华测检测认证集团北京有限公司、国检测试控股集团京诚检测有限公司、天津市宇相津准科技有限公司、天津市环科检测技术有限公司共7家有资质的实验室进行方法的实验室间验证。

1.2.7 形成标准征求意见稿和编制说明

2021年7月~2021年12月,根据实验研究结果及方法验证结果,在总结分析国内外相关标准的基础上,完成了《固定污染源废气 铜、镍、镉的测定 火焰原子吸收分光光度法》征求意见稿文本及编制说明的编写。

1.2.8 召开专家研讨会

2022年4月14日,编制组组织召开视频网络会,经过专家质询,提出以下修改意见和建议:

(1) 建议补充本标准与原标准的方法比对,采集2种不同基体的实际样品加入飞灰作

为模拟样品。

(2) 微波前处理需要参与方法验证。

(3) 编制说明和文本按照 HJ 168 和 HJ 565 进行编辑性修改。

编制组对研讨会的意见均已采纳，按照 HJ 168-2020 要求补充了本标准与原标准方法比对，并增加了微波前处理方法验证内容。

1.2.9 标准征求意见稿技术审查情况

2024 年 10 月 11 日，生态环境部生态环境监测司组织召开《固定污染源废气 铜、镍、镉的测定 火焰原子吸收分光光度法》（项目统一编号：2019-6-1）。专家组听取标准主编单位所作的文本和编制说明的内容介绍，经质询、讨论，形成以下意见：

一、标准主编单位提供材料内容齐全、内容较完整；

二、标准主编单位对国内外方法标准和文献进行了较充分调研；

三、标准定位准确、技术路线可行，方法验证内容完善；

专家通过该标准征求意见稿的审查，建议按照以下意见修改完善后，提请公开征求意见：

1、编制说明中完善背景校正及光谱干扰、空白试验、标准溶液及样品保存时间相关内容，细化验证方案内容表述；

2、标准文本中修改完善计算公式，按照编制说明修改的内容调整文本对应内容；按照《环境监测 分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020），《环境保护标准编制出版技术指南》（HJ 565-2010）的相关要求进行标准文本和编制说明进行编辑性修改。

编制组在编制说明中完善了背景校正等内容，明确了空白试验为实现现场空白和实验室空白，增加标准溶液及样品保存时间的实验数据，详细描述验证方案内容；在标准文本中对计算公式进行了修改，并按照《环境监测 分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020），《环境保护标准编制出版技术指南》（HJ 565-2010）的相关要求进行标准文本和编制说明进行编辑性修改。

2 标准制修订的必要性分析

2.1 铜、镍、镉的环境危害

(1) 铜、镍、镉的基本理化性质

铜相对原子质量 63.546。密度 8.92 g/cm³，熔点 1083.4±0.2 °C，沸点 2567 °C，铜是一种呈紫红色光泽的金属，稍硬，极坚韧，耐磨损，有很好的延展性、较好导热性、导电性和耐腐蚀能力。铜及其合金在干燥的空气里很稳定，但在潮湿的空气里其表面会生成一层绿色的碱式碳酸铜 Cu₂(OH)₂CO₃，俗称铜绿。自然界中的铜被分为自然铜、氧化铜矿和硫化铜矿。常见化合物有：氢氧化铜、氧化铜和硫酸铜。由于铜在自然界储量非常丰富，性能优良，且加工方便，被广泛地应用于电气、机械制造、建筑业、交通运输等领域。

镍相对原子质量 58.69。密度 8.9 g/cm³，熔点 1455 °C，沸点 2730 °C。镍是一种银白色金属，在空气中很容易被空气氧化，表面形成有些发乌的氧化膜，因此人们见到的镍常颜色发乌。镍质坚硬，有很好的延展性，磁性和抗腐蚀性，且能高度磨光。镍在地壳中含量也

非常丰富。在自然界中以硅酸镍矿或硫、砷、镍化合物形式存在。镍常被用于制造不锈钢、合金结构钢等钢铁领域，电镀，高镍基合金和电池等领域，广泛用于飞机、雷达等各种军工制造业，民用机械制造业和电镀工业等。

镉相对原子质量 112.411。银白色有韧性金属，六方晶系。相对密度为 8.65 g/cm^3 ，熔点 321°C ，沸点 765°C 。在空气中表面会被氧化，失去光泽。不溶于水，易溶于酸放出氢气。不与碱反应。重要化合物有氧化镉、氢氧化镉、硫化镉、卤化镉和镉的配合物等。镉在自然界中以硫镉矿（主要成分为硫化镉）存在，商业上从闪锌矿制锌的副产品中得到单质镉。在工业上，镉的主要用途包括金属电镀、镉黄颜料、有色玻璃、塑料稳定剂、镍镉电池等。

（2）铜、镍、镉的环境危害

我国的环境污染现状已使环境问题成为公众焦点，而其中难以降解的重金属污染以其对环境的破坏及人体的危害又称为焦点中的焦点。对于重金属污染，由于大气污染物的无形无色，比之水中重金属易被人忽视。根据第一次全国污染源普查结果，2007 年全国大气中铅、汞、镉、铬、砷等污染物年排放量已达约 9500 t。这些重金属污染物可能通过呼吸，或迁移至水、土壤后，经食物链进入人体。本标准研究的铜、镍、镉均属于常见的重金属元素，其理化性质、毒理性质以及环境影响如下：

铜是人体正常生长发育所必需的微量元素之一，人体血浆中所含铜的正常浓度是 $15 \text{ mol/L}^{[1]}$ ，主要会被输送至骨髓和肝脏等处参与细胞色素、铜酶、血浆铜蓝蛋白、血红素等物质的合成，亦或是参与制造超氧化物歧化酶、细胞色素氧化酶、络氨酸酶等。铜对植物的毒性作用在于铜对植物体内正常物质代谢的干扰，以及对细胞结构和功能的破坏，从而抑制植物的生长。铜在人体内蓄积到一定程度后，可引起坏死性肝炎和溶血性贫血。铜的沸点是 2567°C 。

镍是某些低等生物和植物的必需微量营养元素之一，但同时也是一种致癌的毒性污染物。我国 A 层土壤镍的平均值为 26.9 mg/kg ，然而来自化工、冶炼、电镀等工业过程产生的含镍的污染物排放到环境中，造成了空气中镍的污染。

镉在自然界中常与锌、铜、锰等矿并存，非人体必需的元素，镉是毒性最强的重金属元素之一，危害极其严重，可在人体内积蓄，引起泌尿系统的功能变化。日本因镉中毒曾出现“痛痛病”。镉是我国实施排放总量控制的指标之一，也是我国固定污染源废气质量控制的指标之一。

2.2 相关生态环境标准和生态环境管理工作的需要

2.2.1 污染物排放标准对铜、镍、镉等金属元素的监测要求

《大气污染物综合排放标准》（GB 16297-1996）^[2]从 1996 年开始实施，为综合性排放标准，规定了 33 种大气污染物的排放限值，具体限值要求见表 2-1。在我国现行的污染排放标准体系中，综合性排放标准和行业排放标准不交叉执行，在该标准之后颁布的行业标准，按照其适用范围执行，不再执行综合排放标准。

《无机化学工业污染物排放标准》（GB 31573-2015）^[3]规定了无机酸、碱、盐、氧化物、氢氧化物、过氧化物及单质工业企业水和大气污染物的排放限值。无机化学工业是以天然资源和工业副产物为原料生产无机酸、碱、盐、氧化物、氢氧化物、过氧化物及单质化工

产品的工业。特指除硫酸、盐酸、硝酸、烧碱、纯碱、电石、无机磷、无机涂料和颜料、磷肥、氮肥和钾肥、氢氧化钾、有色金属等以外的无机化合物制造工业，主要包括：涉重金属无机化合物工业、无机氰化物工业、硫化物和硫酸盐工业、卤素及其化合物工业、硼化合物及硼酸盐工业、硅化合物及硅酸盐工业、钙化合物和钙盐工业、镁化合物及镁盐工业、过氧化物工业及金属钾（钠）工业等。

《电池工业污染物排放标准》（GB 30484-2013）^[4]规定了总锌、总锰、总汞、总银、总铅、总镉、总镍、总钴等金属元素的限值及分析方法，限值见表 2-1。

《陶瓷工业污染物排放标准》（GB 25464-2010）^[5]规定了陶瓷工业企业水和大气污染物排放限值，其中大气污染物包括铅、镉、镍等金属元素。为促进地区经济和环境协调发展，推动经济结构的调整和经济增长方式的转变，引导陶瓷工业生产工艺和污染治理技术的发展方向，该标准规定水污染物特别排放限值，但未规定大气污染物特别排放限值。

《铜、镍、钴工业污染物排放标准》（GB 25467-2010）^[6]规定了铜、镍、钴工业企业水污染物和大气污染物排放限值，根据生态环境保护工作的要求，在国土开发密度已经较高，环境承载能力开始减弱，或环境容量小，生态环境脆弱，容易发生严重环境污染等问题而需要采取特别保护措施的地区，规定了水污染物特别排放限值，但未规定大气污染物特别排放限值，大气污染物排放限值见表 2-1。

《锡、锑、汞工业污染物排放标准》（GB 30770-2014）^[7]规定了锡、锑、汞采选及冶炼工业企业水和大气污染物的排放限值，除规定一般排放限值外，还规定了特别排放限值，排放限值见表 2-1。

《再生铜、铝、铅、锌工业污染物排放标准》（GB 31574-2015）^[8]规定了再生有色金属（铜、铝、铅、锌）工业企业水污染物和大气污染物排放限值（限值见表 2-1），再生有色金属工业是指以废杂有色金属为原料，生产有色金属及其合金的工业。废杂有色金属指金属状态的废料，不含“铜污泥”、“含氧化铝烟尘”、“含铅浸出渣”、“含锌炼钢烟尘”等其他有色金属二次资源。

《石油炼制工业污染物排放标准》（GB 31570-2015）^[9]，规定了石油炼制工业企业及其生产设施的水污染物和大气污染物排放限值，规定了镍的排放限值。涉重项目大气污染物排放标准见表 2-1。

表 2-1 涉重项目大气污染物排放标准

序号	标准名称与标准号	监测项目	排放浓度限值 (mg/m ³)	测定方法
1	《大气污染物综合排放标准》 (GB 16297-1996)	镉	0.85	a、b、c、d
		镍	4.3	a、b、c、d
2	《电池工业污染物排放标准》 (GB 30484-2013)	镉	0.2	a、b、f
		镍	1.5	a、b、f
3	《陶瓷工业污染物排放标准》 (GB 25464-2010) 及修改单	铅	0.1	a
		镉	0.1	a、b、f
		镍	0.2	a、b、f
4	《铜、镍、钴工业污染物排放标准》 (GB 25467-2010) 及修改单	镍	4.3	a、b
		铅	0.7	a、b
		砷	0.4	f
		汞	0.012	e
5	《无机化学工业污染物排放标准》 (GB 31573-2015) 及修改单	铅	2/0.1	a、d
		镉	0.5	a、b、d、f
		锡	4	a、f
		镍	4	a、b、d、f
		锌	5	f
		锰	5	f
		锑	4	f
		铜	5	f
		钴	5	f
		钼	5	f
		铊	0.05	f
6	《锡、锑、汞工业污染物排放标准》 (GB 30770-2014) 及修改单	锡	4	b、d
		锑	1	d
		汞	0.01	e
		镉	0.05	a、b、d、f
		铅	2	a、d、f
		砷	0.5	d、f
7	《再生铜、铝、铅、锌工业污染物排放标准》(GB 31574-2015)	砷	0.4	d、f
		铅	2	a、d
		锡	1	b、d
		锑	1	d
		镉	0.05	a、b、d、f
		铬	1	d
8	《石油炼制工业污染物排放标准》 (GB 31570-2015) 及修改单	镍	0.3	a、b、f
9	《危险废物焚烧污染控制标准》(GB 18484-2020)	汞	0.05	e
		铊	0.05	d
		镉	0.05	a、b、d

序号	标准名称与标准号	监测项目	排放浓度限值 (mg/m ³)	测定方法
9	《危险废物焚烧污染控制标准》(GB 18484-2020)	铅	0.5	a、d
		砷	0.5	d
		铬	0.5	d
		锡、锑、铜、锰、镍、钴及其化合物	2.0	a、b、d、f
10	《生活垃圾焚烧污染控制标准》(GB 18485-2014) 及修改单	汞	0.05	e
		镉、铊	0.1	d
		锑、砷、铅、铬、钴、铜、锰、镍	1.0	d
11	《铸造工业大气污染物排放标准》(GB 39726-2020)	铅	2	a、b、c、d
12	《玻璃工业大气污染物排放标准》(GB 26453-2022)	砷	0.5	a、b、c、d
		锑	1	a、b、c、d
		铅	0.5	a、b、c、d
		锡	5	a、b、c、d
a 火焰原子吸收分光光度法； b 石墨炉原子吸收分光光度法； c 电感耦合等离子体发射光谱法； d 电感耦合等离子体质谱法； e 冷原子吸收法； f 分光光度法。				

编制组收集我国各地地方污染物排放标准（见表 2-2），通过比较发现，镉的最低排放限值为 0.03 mg/m³，铜的最低排放限值为 0.08 mg/m³，镍的最低排放限值为 0.08 mg/m³。本标准测定下限均能满足国家和地方排放标准要求。

表 2-2 地方污染物排放标准

序号	标准名称及标准号	技术归口 省市	涉及金属元素	排放限值 (mg/m ³)
1	《生活垃圾焚烧大气污染物排放标准》 (DB 12/1101-2021)	天津市	镉、铊及其化合物	0.03
			锑、铅、砷、铬、钴、铜、镍、锰及其化合物	0.3
2	《生活垃圾焚烧大气污染控制标准》 (DB 13/ 5325-2021)	河北省	镉、铊及其化合物	0.03
3	《生活垃圾焚烧大气污染控制标准》 (DB 13/ 5325-2021)	河北省	锑、铅、砷、铬、钴、铜、镍、锰及其化合物	0.3
4	《农村生活垃圾非焚烧低温处理设施大气污染物排放标准》(DB 23/T 2714-2020)	黑龙江	镉、铊及其化合物	0.03
5	《农村生活垃圾非焚烧低温处理设施大气污	黑龙江	锑、铅、砷、铬、钴、	0.3

	染物排放标准》（DB 23/T 2714-2020）		铜、镍、锰及其化合物	
6	《生活垃圾焚烧污染控制标准》 （DB 46/484-2019）	海南省	镉、铊及其化合物	0.03
7	《生活垃圾焚烧污染控制标准》 （DB 46/484-2019）	海南省	锑、铅、砷、铬、钴、 铜、镍、锰及其化合物	0.3
8	《生活垃圾焚烧大气污染物排放标准》 （DB 31/768-2013）	上海市	镉、铊及其化合物	0.05
9	《生活垃圾焚烧大气污染物排放标准》 （DB 31/768-2013）	上海市	锑、铅、砷、铬、钴、 铜、镍、锰、钒及其化 合物	0.5
10	《危险废物焚烧大气污染物排放标准》 （DB 31/767-2013）	上海市	镉、铊及其化合物	0.05
11	《危险废物焚烧大气污染物排放标准》 （DB 31/767-2013）	上海市	砷、镍及其化合物	0.5
12	《危险废物焚烧大气污染物排放标准》 （DB 31/767-2013）	上海市	铬、锡、锑、铜、锰、 钒及其化合物	1
13	《危险废物焚烧大气污染物排放标准》 （DB 11/503-2007）	北京市	镉及其化合物	0.1
14	《危险废物焚烧大气污染物排放标准》 （DB 11/503-2007）	北京市	砷、镍及其化合物	1
15	《危险废物焚烧大气污染物排放标准》 （DB 11/503-2007）	北京市	铬、锡、锑、铜、锰及 其化合物	4
16	《燃煤耦合污泥电厂大气污染物排放标准》 （DB 31/1291-2021）	上海市	镉、铊及其化合物	0.01
17	《燃煤耦合污泥电厂大气污染物排放标准》 （DB 31/1291-2021）	上海市	锑、铅、砷、铬、钴、 铜、镍、锰、钒及其化 合物	0.08
18	《陶瓷工业大气污染物排放标准》 （DB 13/5214-2020）	河北省	镉及其化合物	0.1
19	《陶瓷工业大气污染物排放标准》 （DB 13/5214-2020）	河北省	镍及其化合物	0.2
20	《建材工业大气污染物排放标准》 （DB 37/2373-2018）	山东省	镉及其化合物 （日用玻璃熔窑）	0.2
21	《建材工业大气污染物排放标准》 （DB 37/2373-2018）	山东省	镍及其化合物 （陶瓷）	0.2
22	《汞及其化合物工业污染物排放标准》 （DB 52/1422-2019）	贵州省	镉及其化合物（烟气制 酸）	0.05
23	《汞及其化合物工业污染物排放标准》 （DB 52/1422-2019）	贵州省	镉及其化合物（汞化合 物工业）	0.5
24	《汞及其化合物工业污染物排放标准》 （DB 52/1422-2019）	贵州省	镉及其化合物（含汞危 险废物处置）	0.5
25	《陶瓷工业大气污染物排放标准》 （DB 50/1545-2023）	重庆市	镉及其化合物	0.1
26	《陶瓷工业大气污染物排放标准》	重庆市	镍及其化合物	0.2

	(DB 50/1545-2023)			
27	《陶瓷工业大气污染物排放标准》 (DB 41/2558-2023)	河南省	镉及其化合物	0.1
28	《陶瓷工业大气污染物排放标准》 (DB 41/2558-2023)	河南省	镍及其化合物	0.2
29	《生活垃圾焚烧大气污染物排放标准》 (DB 41/2566-2023)	河南省	镉、铊及其化合物	0.03
30	《生活垃圾焚烧大气污染物排放标准》 (DB 41/2566-2023)	河南省	锑、砷、铅、铬、钴、铜、镍、锰及其化合物	0.3
31	《关中地区生活垃圾焚烧大气污染物排放标准》 (DB 61/1830-2024)	陕西省	镉、铊及其化合物	0.05
32	《关中地区生活垃圾焚烧大气污染物排放标准》 (DB 61/1830-2024)	陕西省	锑、砷、铅、铬、钴、铜、镍、锰及其化合物	0.5
33	《陶瓷工业大气污染物排放标准》 (DB 51/3156-2024)	四川省	镉及其化合物	0.1
34	《陶瓷工业大气污染物排放标准》 (DB 51/3156-2024)	四川省	镍及其化合物	0.2
35	《工业炉窑大气污染物排放标准》 (DB 12/556-2024)	天津市	镍及其化合物	0.2

2.2.2 生态环境重点工作涉及铜、镍、镉的监测要求

2013年9月10日，国务院印发《大气污染防治行动计划》（国发〔2013〕7号），以及2015年8月29日印发《大气污染防治法》（中华人民共和国主席令（第三十一号））等文件，均提出加强大气污染防治，加强大气污染物的监测。特别对新建火电、钢铁、石化、水泥、有色、化工等企业以及燃煤锅炉项目提出了排放要求。2021年12月28日，生态环境部印发《“十四五”生态环境监测规划》（环监测〔2021〕117号），提出优化电镀、有色金属冶炼等行业重金属排放监测。上述企业排放污染物涉及重金属元素，因此对重金属元素的监测监管逐步成为大气污染防治的重点。目前，我国现行的大气污染物排放标准中，重金属元素占很大比重，其中涉及铜、镍、镉3种金属元素的大气污染物排放标准较多，涉及多种不同产业行业。2022年生态环境部印发《关于进一步加强重金属污染防控的意见》（环固体〔2022〕17号）提出完善重金属污染物标准体系。

2.3 现行标准方法的实施情况和存在问题

2.3.1 现行标准方法的实施情况

火焰原子吸收分光光度法是目前使用较多的固定污染源重金属监测分析方法。由于火焰原子吸收分光光度法（FAAS）实用性强、仪器操作简单、国内生态环境保护行业普遍配置，所以火焰原子吸收分光光度法被广泛应用。我国现行的火焰原子吸收分光光度法测定固定污染源废气镍、镉的方法发布已有20年的时间，在多项污染物排放标准^[2-8]中均被列为标准分析方法，使用十分广泛。但是镍和镉这2种元素的测定分列在2个标准方法中，使用时非常

不便；另外《无机化学工业污染物排放标准》（GB 31573-2015）^[3]涉及的铜元素，目前尚无火焰原子吸收分光光度法的相关标准。本次修订将《固定污染源废气 镍的测定 火焰原子吸收分光光度法》（HJ 63.1-2001）、《固定污染源废气 镉的测定 火焰原子吸收分光光度法》（HJ 64.1-2001）整合为 1 个方法，同时增加铜元素的测定方法，丰富测定范围，提高标准实用性。

现行标准分析方法中，样品前处理仅使用传统电热板消解。目前微波消解均已广泛应用，并且具有加热效率高、用酸量少、节省人力等优势。但是由于现行标准中无上述消解方法，日常监测工作中分析人员只能使用电热板消解法，消耗大量酸、耗费较多时间，工作效率低。本次标准修订中，增加微波消解前处理方法。

2.3.2 现行标准方法存在问题

现行分析方法标准与我国现行方法体系存在一些问题：

（1）与 HJ 168-2020 要求及现行标准体系的文本格式有较大差异。一些标准的制定时间较早，与 HJ 168-2020 的一些要求不符，如 HJ/T 63.1-2001、HJ/T 64.1-2001 缺少以下内容：“干扰和消除、质量保证和质量控制、注意事项、检出限、测定下限、现场空白、实验室空白等内容”，其中质量保证和质量控制是必备要素，其余为可选要素。

（2）与当前技术水平不匹配，可操作性差。标准中“金属标准储备液使用光谱纯金属制备而成”，而现在大部分使用市售有证标准物质，原标准可操作性较差。在“原理”部分，很多标准中使用玻璃纤维滤筒，空白较高，在实际工作中现多采用空白值较低的石英滤筒。

（3）标准文本存在计算错误。如《大气固定污染源 镍的测定 火焰原子吸收分光光度法》（HJ/T 63.1-2001）9.1 浓度计算部分，存在错误。计算公式中 10^6 应为 10^3 。

（4）多种标准方法前处理方法不一致，没有统一的规范。现行的标准中前处理方法主要分为 3 类，分别为硝酸-高氯酸体系、硝酸-过氧化氢体系、硝酸-盐酸体系。

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

（1）国际标准化组织关于重金属的测定方法

国际标准化组织 ISO 关于固定污染源废气分析方法中，涉及的分析项目有 VOCs、NO_x、SO_x、温室气体、甲烷、汞等多种物质或化合物，但没有本项目中涉及的相关重金属的分析方法。关于环境空气中金属的测定，ISO 有 80 余个分析方法，其中 ISO 9855:1983 Ambient air - Determination of the particulate lead content of aerosols collected on filters - Atomic absorption spectrometric method^[10]，是使用原子吸收分光光度法测定环境空气中的铅，当采样量大于 1 μg 时可使用火焰原子吸收分光光度法，当采样量小于 1 μg 时可以使用石墨炉原子吸收分光光度法。工作场所关于重金属的分析方法有 3 个，ISO 8518:2001 Determination of particulate lead and lead compounds - Flame or electrothermal atomic absorption spectrometric method^[11]，使用原子吸收分光光度法（火焰或石墨炉）测定空气中的铅，使用电热板、微波或者超声提取的方式对滤筒进行前处理，当样品（不稀释）中铅的含量在 1 μg~200 μg 之间，使用火焰

原子吸收分光光度法；当样品（不稀释）中铅的含量在 0.01 μg ~0.5 μg 之间，使用石墨炉原子吸收分光光度法。当铅的最终含量在 20 μg ~100 μg 时，微波提取的方法需要确认。ISO 11174:1996 Workplace air - Determination of particulate cadmium and cadmium compounds - Flame and electrothermal atomic absorption spectrometric method^[12]，当样品中镉含量 10 ng~600 ng 时，使用石墨炉原子吸收分光光度法；当样品中镉含量在 0.15 μg ~96 μg 时使用火焰原子吸收分光光度法，该方法分别规定了火焰和石墨炉原子吸收分光光度法的检出限和定量限。ISO 15202-3:2004 Workplace air - Determination of metals and metalloids in airborne particulate matter by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry - Part 3: Analysis^[13]，本标准使用电感耦合等离子体发射光谱法（ICP-AES）对工作场所空气颗粒物中镍、镉、铜、铅、铝等 42 种金属元素测定，该方法规定了 42 种金属元素的检出限和测定限，提出了总不确定度、精密度、加标回收等方法特性要求。ISO 15202-2:2012 是配套的前处理方法，消解后样品适用于电感耦合等离子体发射光谱法（ICP-AES）、电感耦合等离子体质谱法（ICP-MS）、原子吸收分光光度法（AAS）测试。该标准中共提供了 5 种前处理方法，分别为硝酸、盐酸电热板法；氢氟酸、硝酸超声提取法；硫酸、过氧化氢电热板法；硝酸、高氯酸电热板法；微波消解法。

（2）美国环境保护局关于重金属的测定方法

美国环境保护局（EPA）空气排放测量中心 Air Emission Measurement Center（EMC）共有 100 余项标准，其中 Method1-5 主要为样品采集及基础定义的标准，测试污染物包括二氧化硫（SO₂）、氮氧化物（NO_x）、一氧化碳（CO）、硫酸雾、挥发性有机物（VOCs）、放射性物质等。EPA method 12: Determination of inorganic lead emission from stationary sources^[14]，前处理方法是滤筒剪碎加入 10 ml 1:1 HNO₃；煮沸 30 min，然后加入 10 ml 30% 的 H₂O₂，加热 10 min 后加入 50 ml 80 $^{\circ}\text{C}$ 热水，再加热 20 min，冷却后过滤，定容至 250.0 ml，最终使用原子吸收分光光度法（AAS）测定，必要时也可以使用电感耦合等离子体发射光谱法（ICP-AES）或者电感耦合等离子体质谱法（ICP-MS）测定。Method-104: Determination of beryllium emissions from stationary sources^[15]使用原子吸收分光光度法（AAS）（必要时也可以使用电感耦合等离子体发射光谱法（ICP-AES）或者电感耦合等离子体质谱法（ICP-MS））测定固定污染源废气中的铍，前处理方法是滤筒加入 35 ml 浓硝酸（HNO₃），加热至微沸后，冷却至室温，加入 5 ml 12 mol/L 的硫酸和 5 ml 高氯酸，待高氯酸赶净后，加入 10 ml 25% 盐酸，将残渣消解完全。Method 29: Determination of metals emissions from stationary sources^[16]，使用电感耦合等离子体发射光谱法（ICP-AES）、电感耦合等离子体质谱法（ICP-MS）、原子吸收分光光度法（AAS）测定固定污染源废气中锑（Sb）、砷（As）、钡（Ba）、铍（Be）、镉（Cd）、铬（Cr）、钴（Co）、铜（Cu）、铅（Pb）、锰（Mn）、汞（Hg）、镍（Ni）、磷（P）、硒（Se）、银（Ag）、铊（Tl）、锌（Zn），前处理方法是滤筒剪碎后加入 6 ml 浓硝酸和 4 ml 氢氟酸，使用微波消解，185 $^{\circ}\text{C}$ 加热 12 min~15 min，然后检查 pH 值是否小于 2，如若，使用硝酸调节 pH 小于 2，加入去离子水，在电热板上微沸至 20 ml，然后加入 6 ml 浓硝酸和 4 ml 氢氟酸，重复微波消解过程，最终定容到 300.0 ml。

美国环境保护局（EPA）发布了环境空气中前处理和分析标准方法，其中 EPA IO-3.1^[17]规定了颗粒物采集滤膜的选择、制备和消解方法，EPA IO-3.2^[18]规定了使用原子吸收分光光

度法测定重金属元素的方法，Method 3015A^[19]、Method 3020A^[20]等前处理消解体系，这些污染源滤筒中金属元素的前处理方法，普遍采用单一（硝酸）或2种混合（硝酸-盐酸）的前处理浸提模式提取金属元素。

Method 3015A: Microwave Assisted Acid Digestion of Aqueous Samples and Extracts（水溶液和提取液中重金属的微波辅助酸消解），该方法主要是采用微波消解的方式，并采用硝酸-盐酸的酸消解体系对样品中的金属元素进行测定，并规定可使用石墨炉原子吸收分光光度法、火焰原子吸收分光光度法、电感耦合等离子体质谱法、电感耦合等离子体发射光谱法测定铜（Cu）、镉（Cd）、铅（Pb）、镍（Ni）等的含量。

Method 3020A: Acid Digestion of Aqueous Samples and Extracts for Total Metals for Analysis by GFAA Spectroscopy（适用于水溶液和提取物中重金属石墨炉原子吸收法测定的酸消解方式），该方法主要采用电热板消解，并主要采用硝酸对水溶液和提取物中的金属元素进行前处理。

3.2 国内相关分析方法研究

3.2.1 国内相关分析方法的特点、应用情况

针对前处理部分，由于标准体系的不同，国内目前对于滤筒的监测也无统一的前处理方法，而是根据监测项目及分析方法的不同规定了不同的前处理手段，对于滤筒常见的重金属元素前处理方法主要有电热板消解和微波消解；主要的前处理酸体系有：硝酸-过氧化氢，硝酸-高氯酸，硝酸-盐酸，硝酸-氢氟酸-高氯酸体系等。

电热板消解方法是较传统的前处理方法，具有价格便宜、操作简单、普及率高等特点，但是同时也存在消解时间长、样品易污染、对环境和人员身体危害大等缺点。较早颁布的分析方法标准多采用电热板消解，且不同的标准针对不同的元素采用了不同的消解体系。测定元素镍和镉的标准方法：《大气固定污染源 镍的测定 火焰原子吸收分光光度法》（HJ/T 63.1-2001）、《大气固定污染源 镍的测定 石墨炉原子吸收分光光度法》（HJ/T 63.2-2001）、《大气固定污染源 镉的测定 火焰原子吸收分光光度法》（HJ/T 64.1-2001）、《大气固定污染源 镉的测定 石墨炉原子吸收分光光度法》（HJ/T 64.2-2001）均使用硝酸-高氯酸消解体系。测定铅元素的标准方法：《固定污染源废气 铅的测定 火焰原子吸收分光光度法》（HJ 685-2014）、《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）、《环境空气 铅的测定 石墨炉原子吸收分光光度法》（HJ 539-2015）、《环境空气 铅的测定 火焰原子吸收分光光度法》（GB 15264-1994）均采用硝酸-过氧化氢消解体系。

随着科技的进步和发展，前处理方式呈现多样化的趋势，微波消解体系逐渐应用于我国的环境质量监测体系中，2013年和2015年我国相继颁布了《空气和废气 颗粒物中铅等金属元素的测定 电感耦合等离子体质谱法》（HJ 657-2013）及修改单和《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》（HJ 777-2015），这2个标准方法中除规定前处理方法使用硝酸-盐酸电热板消解法外，增加了硝酸-盐酸微波消解体系，大大降低了前处理的时间、降低试剂用量、减少样品的沾污，对工作效率的提高具有重要意义。除此之外，无论电热板消解还是微波消解，HJ 657-2013和HJ 777-2015这2个标准方法均

采用硝酸-盐酸消解体系，这在一定程度上对于统一前处理方法具有重要意义。

对于固定污染源废气中金属元素的测定方法包括分光光度法、原子吸收分光光度法、电感耦合等离子体发射光谱法（ICP-AES）和电感耦合等离子体质谱法（ICP-MS）、原子荧光法、冷原子吸收法、极谱法及无需前处理的 X 射线荧光光谱法等。火焰原子吸收分光光度法是检测重金属元素的经典方法，由于火焰原子吸收分光光度法操作简单，经济性好、测定速度快，适用于大多数重金属元素的检测，且原子吸收分光光度计价格适中，普及率高，应用广泛。国内对于空气和废气中重金属元素测定标准方法的研究多起步于原子吸收分光光度法，而对于电感耦合等离子体发射光谱法（ICP-AES）和电感耦合等离子体质谱法（ICP-MS）的研究多从近几年逐渐发展起来，但是作为经典的重金属测定方法，火焰原子吸收分光光度法的地位依然十分重要，目前国内颁布的多项标准方法多使用原子吸收分光光度法。国内现行相关方法标准的前处理方法及测定方法见表 3-1。

表 3-1 国内常用的空气和废气中相关金属元素的消解和测定方法

序号	标准名称及标准号	前处理体系及消解方式	测定方法	测定元素及检出限
1	《大气固定污染源 镍的测定 火焰原子吸收分光光度法》（HJ/T 63.1-2001）	硝酸-高氯酸/电热板	火焰原子吸收分光光度法	镍： $3 \times 10^{-5} \text{ mg/m}^3$
2	《大气固定污染源 镍的测定 石墨炉原子吸收分光光度法》（HJ/T 63.2-2001）	硝酸-高氯酸/电热板	石墨炉原子吸收分光光度法	镍： $3 \times 10^{-6} \text{ mg/m}^3$
3	《大气固定污染源 镉的测定 火焰原子吸收分光光度法》（HJ/T 64.1-2001）	硝酸-高氯酸/电热板	火焰原子吸收分光光度法	镉： $3 \times 10^{-6} \text{ mg/m}^3$
4	《大气固定污染源 镉的测定 石墨炉原子吸收分光光度法》（HJ/T 64.2-2001）	硝酸-高氯酸/电热板	石墨炉原子吸收分光光度法	镉： $3 \times 10^{-8} \text{ mg/m}^3$
5	《固定污染源废气 铅的测定 火焰原子吸收分光光度法》（HJ 685-2014）	硝酸-过氧化氢/电热板	火焰原子吸收分光光度法	铅： $1.0 \times 10^{-2} \text{ mg/m}^3$
6	《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）	硝酸-过氧化氢/电热板	火焰原子吸收分光光度法	铅：0.013 mg/m^3
7	《环境空气 铅的测定 石墨炉原子吸收分光光度法》（HJ 539-2015）	硝酸-过氧化氢/电热板	石墨炉原子吸收分光光度法	铅：0.009 $\mu\text{g/m}^3$
8	《环境空气 铅的测定 火焰原子吸收分光光度法》（GB/T 15264-94）	硝酸-过氧化氢/电热板	火焰原子吸收分光光度法	铅： $5 \times 10^{-4} \text{ mg/m}^3$
9	《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》（HJ 777-2015）	硝酸盐酸/电热板/微波	电感耦合等离子体发射光谱	24 种金属元素
10	《空气和废气 颗粒物中铅等金属元素的测定 电感耦合等离子体质谱法》（HJ 657-2013）	硝酸盐酸/电热板/微波	电感耦合等离子体质谱	24 种金属元素
11	《固定污染源废气 铍的测定 石墨炉原子吸收分光光度法》（HJ 684-2014）	硝酸-过氧化氢/电热板	石墨炉原子吸收分光光度法	铍：0.03 $\mu\text{g/m}^3$

3.2.2 标准应用前景分析

本标准拟采用的前处理技术在我国固定污染废气监测标准方法体系已应用多年,方法成熟稳定。另外原子吸收分光光度法是经典的光谱分析方法,具有操作简便、灵敏度高、干扰物少、进样量少等优点。总之,本标准测试技术成熟稳定、原子吸收分光光度计普及率高并且操作简单,本标准发布后将在环境监测工作中得到很好的应用。

3.2.3 说明与本标准的关系

由于本标准是对《大气固定污染源 镍的测定 火焰原子吸收分光光度法》(HJ/T 63.1-2001)、《大气固定污染源 镉的测定 火焰原子吸收分光光度法》(HJ/T 64.1-2001)的修订,考虑到原标准及整个固定污染源废气监测标准体系的一致性和扩展性,对于固定污染源废气中金属元素的前处理方法,电热板沿用原标准的硝酸-高氯酸消解体系。同时参考《空气和废气 颗粒物中铅等金属元素的测定 电感耦合等离子体质谱法》(HJ 657-2013)及修改单^[21]和《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》(HJ 777-2015)^[22]标准,增加微波消解方法(硝酸-盐酸),对前处理方法进行补充完善。通过优化实验过程参数,补充干扰和消除、精密度和正确度数据,完成本标准编制工作。本标准与现行标准的异同见表 3-2。

表 3-2 本标准与其他相关标准的异同

方法		HJ 63.1	HJ 64.1	HJ 657	HJ 777	本标准
适用范围		适用于大气固定污染源有组织和无组织排放中镍及其化合物的测定。	适用于大气固定污染源有组织和无组织排放中镉及其化合物的测定。	适用于环境空气 PM _{2.5} 、PM ₁₀ 、TSP 以及无组织排放和污染源废气颗粒物中的锑等金属元素的测定。	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等 24 种金属元素的测定。	适用于固定污染源有组织排放废气颗粒物中铜、镍、镉的测定。
检出限和测定下限		当采集 10 m ³ 气体的滤膜制备成 10 ml 样品时，最低检出限为 3×10^{-5} mg/m ³ ，测定范围为 10~500 µg/m ³ 。	当采集 10 m ³ 气体的滤膜制备成 10 ml 样品时，最低检出限为 3×10^{-6} mg/m ³ ，测定范围为 0.05~1 × 10 ⁻⁶ mg/m ³ 。	当污染源废气采样量为 0.600 m ³ (标准状态干烟气)，样品预处理定容体积为 50 ml 时，铜的检出限是 0.2 µg/m ³ ；镍的检出限是 0.1 µg/m ³ ；镉的检出限是 0.008 µg/m ³ 。	当污染源废气采样量为 0.600 m ³ (标准状态干烟气)，样品预处理定容体积为 50 ml 时，铜的检出限是 0.9 µg/m ³ ，测定下限是 4 µg/m ³ ；镍的检出限是 0.9 µg/m ³ ，测定下限是 4 µg/m ³ ；镉的检出限是 0.8 µg/m ³ ，测定下限是 3 µg/m ³ 。	采样量为 0.600 m ³ (标准状态干烟气)，消解定容体积为 50 ml 时，铜、镍、镉的检出限分别为 3 µg/m ³ 、4 µg/m ³ 、2 µg/m ³ ，测定下限分别为 12 µg/m ³ 、16 µg/m ³ 、8 µg/m ³ 。
电热板消解	硝酸加入量 (ml)	30+10	30+10	/	/	30
	高氯酸加入量 (ml)	5	5	/	/	1
	硝酸-盐酸加入量 (ml)	/	/	硝酸-盐酸溶液 (1+3) 25	硝酸-盐酸溶液 (1+3) 20	/
	加热时长	加热至近干	保持微沸 2 h，补加硝酸后加热至近干	100 °C 加热回流 2 h	100±5 °C 加热回流 2 h	蒸至近干
	定容体积 (ml)	25	25	100	100	50
微波消解	硝酸-盐酸加入量 (ml)	/	/	硝酸-盐酸溶液 (1+3) 25	硝酸-盐酸溶液 (1+3) 20	硝酸-盐酸溶液 (1+3) 25
	加热时长	/	/	200 °C 消解 15 min	200 °C 消解 15 min	200 °C 消解 15 min
	定容体积 (ml)	/	/	100	100	50

3.3 文献资料研究

3.3.1 文献资料中对相关分析方法研究情况

国内部分学者针对不同的前处理方法也开展过相关的技术研究,使用的消解体系不限上述体系,且多致力于消解方法的改进和不同前处理或分析方法的比对。

徐国津^[23]使用电热板/硝酸-氢氟酸消解体系对石英滤筒采集的固定污染源废气中的铅进行测定,并利用原子吸收分光光度法和电感耦合等离子体发射光谱法进行比对,经验证2种方法无显著差异,且该方法与《固定污染源废气 铅的测定 火焰原子吸收分光光度法》(HJ 685-2014)中的测定结果无显著差异。但是加入氢氟酸可将滤筒完全消解,操作简单,可降低过滤过程中引入的误差,提高工作效率。王燕萍^[24]使用硝酸消解体系,考察了大气颗粒物滤膜样品消解过程中消解用酸、样品浸泡时间和消解加热时间对于消解效果的影响,优化消解过程。廖可兵^[25]使用硝酸-盐酸体系微波消解颗粒物样品,优化了微波消解条件,使用电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)同时测定14种金属元素。由于微波消解效率高,消解时间缩短,操作更便捷。邹本东^[26]等采用硝酸-盐酸-过氧化氢-氢氟酸体系进行消解并经饱和硼酸溶液络合后上机测定,测定值与参考样品标准值相符,主量元素、次量元素、微量元素的测定精密度均较高,准确度亦高。刘仙娜^[27]等使用硝酸-高氯酸电热板法测定有机滤膜和有机滤筒中的镍,黎阳明^[28]等使用全自动消解仪消解法和密闭微波消解法测定大气颗粒物中铜(Cu)、铅(Pb)、锌(Zn)、镉(Cd)、镍(Ni)、铬(Cr)等元素,具有较好的测定结果。

3.3.2 与本标准的关系

综上所述,文献中滤筒或滤筒中重金属的消解体系集中在硝酸-高氯酸体系、硝酸-盐酸体系、有些文献还会加入氢氟酸、双氧水等其他类型的酸。测定的仪器大部分使用电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)或原子吸收分光光度计。本标准拟对3种常用的消解体系进行研究,并对最终的消解体系进行优化,消解后使用原子吸收分光光度计进行测定。

4 标准制修订的基本原则和技术路线

本标准是对《大气固定污染源 镍的测定 火焰原子吸收分光光度法》(HJ/T 63.1-2001)、《大气固定污染源 镉的测定 火焰原子吸收分光光度法》(HJ/T 64.1-2001)的修订, 原标准采用电热板消解法对采集后的滤筒进行前处理, 使用的是硝酸-高氯酸消解体系。该消解方法是传统经典的前处理方式, 该方法稳定、可靠, 为了保证整个固定污染源废气监测标准体系的一致性和扩展性, 对于固定污染源废气中金属元素的前处理方法, 电热板沿用原标准的硝酸-高氯酸消解体系。同时微波消解快速、高效, 该消解方式已越来越多的应用到我国标准方法体系和实际的环境监测工作中。本标准参考《空气和废气 颗粒物中铅等金属元素的测定 电感耦合等离子体质谱法》(HJ 657-2013)及修改单和《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》(HJ 777-2015)标准, 增加微波消解方法(硝酸-盐酸), 对前处理方法进行补充完善。

4.1 标准制修订的基本原则

(1) 本标准方法的检出限和测定范围能够满足相关生态环境标准和生态环境管理工作的要求。

按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ 168-2020)的要求进行方法检出限和测定范围的确定。同时, 方法技术参数能够满足相关排放标准的要求。本标准中涉及的铜元素的大气污染排放标准仅《无机化学工业污染物排放标准》(GB 31573-2015), 其中规定的铜元素的排放限值为 5 mg/m^3 , 在采气体积为 0.5 m^3 时, 消解后定容体积为 50 ml , 其换算为溶液中浓度为 50 mg/L , 浓度较高, 使用火焰原子吸收分光光度法完全可以满足测定需求。对于镉和镍 2 种元素, 依据《大气污染物综合排放标准》(GB 16297-1996)及相关行业排放标准, 可知, 镉元素的排放限值介于 $0.05 \text{ mg/m}^3 \sim 0.85 \text{ mg/m}^3$ 之间, 按照采气体积为 0.5 m^3 时, 消解后定容体积为 50 ml 换算到溶液中, 镉元素浓度介于 $0.5 \text{ mg/L} \sim 8.5 \text{ mg/L}$, 镍元素的排放限值介于 $0.2 \text{ mg/m}^3 \sim 4.3 \text{ mg/m}^3$ 之间, 按照上述方法换算到溶液中, 镍元素浓度介于 $2 \text{ mg/L} \sim 43 \text{ mg/L}$, 由此可见, 火焰原子吸收分光光度法检出限和测定范围完全可满足相关生态环境标准及生态环境管理工作的要求。

(2) 方法力求准确可靠, 满足各项方法特性指标的要求。

本方法的研究可分为 3 大主要部分为: 样品采集、前处理过程及分析测定。

针对样品采集部分: 参照固定污染源废气采集相关标准及技术规范的要求, 确保采样方法、采集体积等适用于日常监测工作。

样品的前处理条件: 考虑到目前国内生态环境标准的延续性, 本标准是对废气中颗粒态元素进行测定, 拟沿用原标准中的前处理体系; 并结合现有监测技术的发展, 增加微波消解前处理方式, 以满足当前前处理技术发展水平。

通过对样品的保存方法、仪器工作条件、方法精密度和正确度的系统研究, 以及对典型类型的固定污染源废气样品进行方法验证, 确保方法准确、可靠。

(3) 方法具有普遍适用性, 易于推广使用。

本标准综合考虑原子吸收光谱分析技术发展趋势和我国环境监测技术装备水平, 采用火

焰原子吸收分光光度法，修订固定污染源废气镍、镉的标准分析方法，增加铜元素，能在我国大部分环境监测站及相关实验室普遍使用和推广，同时本标准通过向全国范围内广泛征求意见、采纳使用者的意见，使方法具有普遍适用性，适合我国国情，可操作性强，易于推广使用。

4.2 标准制修订的技术路线

编制组通过对国内外相关标准和文献资料调研，对比国内外现行的主要标准方法，制订本标准的技术路线。筛选不同的消解体系，比对不同的消解体系，并对确定的消解体系进行优化，对仪器参数进行优化，确定检出限等性能指标，进行方法比对和方法验证。本标准是对《大气固定污染源 镍的测定 火焰原子吸收分光光度法》（HJ/T 63.1-2001）、《大气固定污染源 镉的测定 火焰原子吸收分光光度法》（HJ/T 64.1-2001）的修订，同时增加铜为目标元素。

本标准制修订技术路线图见图 4-1。

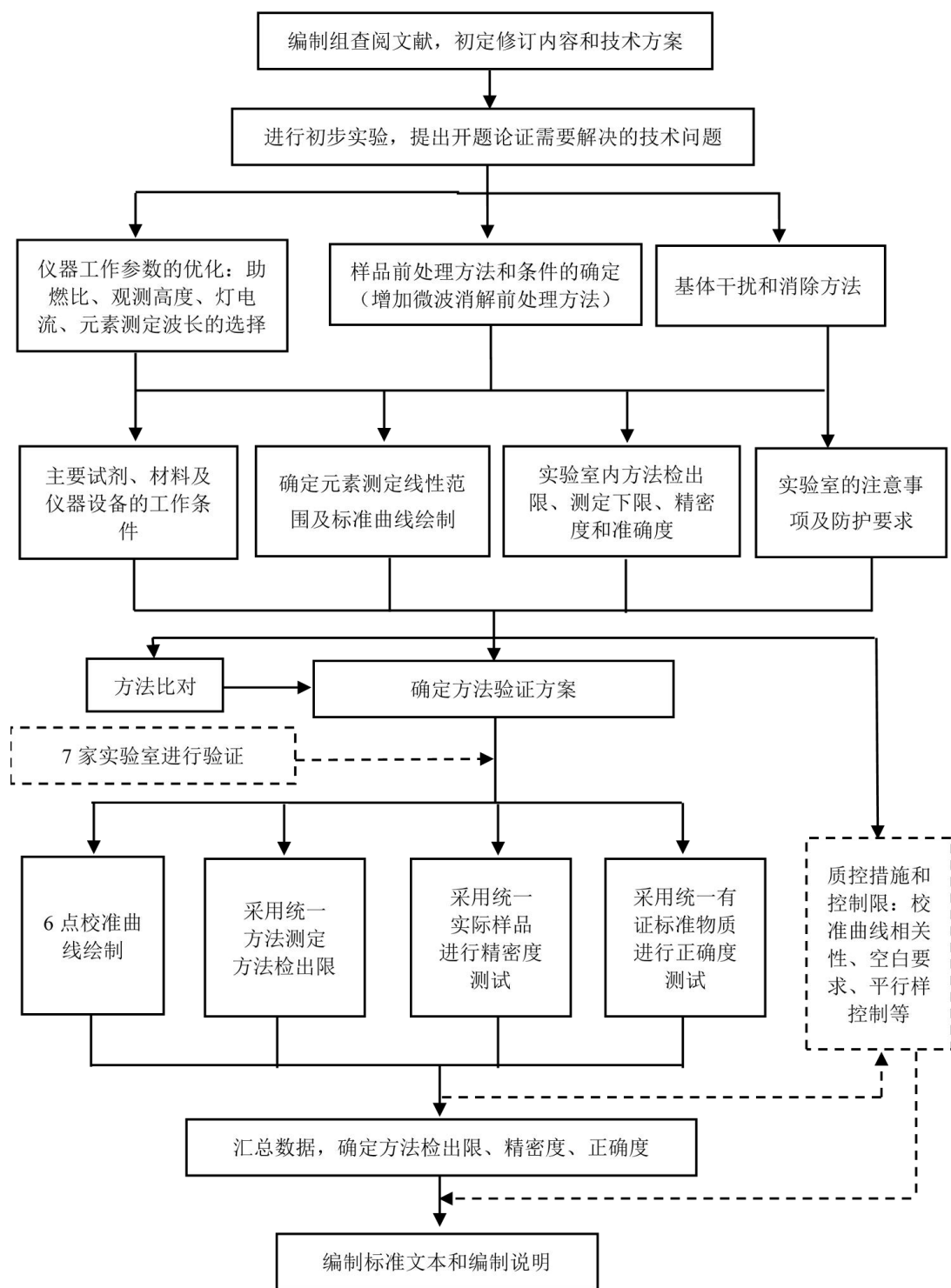


图 4-1 标准制修订的技术路线图

5 方法研究报告

本标准是对《大气固定污染源 镍的测定 火焰原子吸收分光光度法》（HJ 63.1-2001）、《大气固定污染源 镉的测定 火焰原子吸收分光光度法》（HJ/T 64.1-2001）的修订。本次标准在原标准基础上，根据仪器设备的发展情况，以及对检测的要求进行修订，修订的主要内容见表 5-1。

表 5-1 本标准与原标准内容删减比对

原标准	本标准	增删的原因
“适用范围”中“本标准适用于大气固定污染源有组织排放和无组织排放中镉/镍及其化合物的测定”。	本标准适用于固定污染源废气颗粒物中铜、镍、镉的测定。	适用范围中删除“无组织排放”的内容是因为重金属无组织排放的采样、样品前处理、样品分析与环境空气中重金属的监测技术相近，将无组织排放与环境空气监测放在同一标准中，更符合实际工作的流程。并且现行标准HJ 657和HJ 777可满足铜、镍、镉无组织排放监测需求。原标准HJ 63.1和HJ 64.1无组织排放监测部分仍现行有效，适用范围修改不会影响实际监测工作。因此本标准在开题中，将适用范围定为“固定污染源废气颗粒物中铜、镍、镉的测定”。
使用“玻璃纤维滤筒采集样品”。	本标准使用“石英滤筒采集到的固定污染源有组织排放废气中的颗粒物”。	“玻璃纤维滤筒”中重金属元素含量较高，所以选用重金属含量较低的“石英滤筒”。
目标元素均为1个，分别为镍、镉。	目标元素为铜、镉、镍3种，在修订标准（镍、镉）的基础上，增加铜元素。	《无机化学工业污染物排放标准》（GB 31573-2015） ^[3] 涉及的铜元素，目前尚无火焰原子吸收分光光度法的相关标准。本次修订将2个标准整合为1个标准，同时增加铜元素的测定方法，丰富测定范围，提高标准实用性。
使用镍、镉金属元素配制镍、镉标准储备液。	除使用镍、镉金属元素配制镍、镉标准储备液外，增加储备液“也可直接购买市售有证标准物质”。	使用市售有证标准物质做金属元素储备液是当前常用的方法，该方法方便、快捷、高效。
无“质量保证和质量控制”章节。	增加“质量保证和质量控制”章节。	根据HJ 168-2020要求，“质量保证和质量控制”为必备要素。
HJ 63.1-2001中计算公式有误。	订正了计算公式。	本标准修正了计算公式，按照HJ 168-2020要求编写计算公式，并说明。

5.1 方法研究的目标

(1) 研究建立固定污染源有组织排放废气颗粒物中铜、镍、镉的火焰原子吸收分光光度法。

(2) 本标准是对《大气固定污染源 镍的测定 火焰原子吸收分光光度法》(HJ 63.1-2001)、《大气固定污染源 镉的测定 火焰原子吸收分光光度法》(HJ/T 64.1-2001)的修订。目标元素在原标准镍和镉的基础上增加了铜,这是因为《无机化学工业污染物排放标准》(GB 31573-2015)^[3]涉及的铜元素,目前尚无采用原子吸收分光光度法测定铜的相关标准。

(3) 本标准是使用火焰原子吸收分光光度计测定固定污染源废气中的铜、镍、镉。方法报告样品采集、样品保存、前处理、分析测定、质量保证和质量控制等内容。本标准的制订拟满足《大气污染物综合排放标准》(GB 16297-1996)等排放标准需求,当采样量为 0.600 m³(标准状态),定容到 50 ml 时,方法检出限 < 5 μg/m³,测定下限 < 20 μg/m³;平行样品相对偏差在 ±30% 之间,加标回收率在 75%~120%。

5.2 方法原理

样品中的颗粒物用酸消解后注入火焰原子化器中,经高温原子化,形成目标元素的基态原子蒸气,对相应元素的锐线光源或连续光源发射的特征谱线产生选择性吸收,在一定范围内其吸光度与质量浓度成正比。

5.3 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试剂,实验用水为新制备的去离子水或相当纯度的水。

5.3.1 硝酸(HNO₃): ρ=1.42 g/ml, w∈[65.0%,68.0%]。硝酸具有一定的氧化性,用于消解滤筒,稀释后用于标准溶液配制、样品定容,清洗仪器等。

5.3.2 高氯酸(HClO₄): ρ=1.68 g/ml。高氯酸具有较强的氧化性,能够消解有机物质,用于消解滤筒。

5.3.3 盐酸(HCl): ρ=1.18 g/ml, w∈[36.0%,38.0%]。硝酸与盐酸配制成混合溶液,可用于微波消解前处理中。

5.3.4 金属铜: w(Cu)≥99.99%。使用硝酸对其溶解,配制铜标准贮备液。

5.3.5 金属镍: w(Ni)≥99.99%。使用硝酸对其溶解,配制镍标准贮备液。

5.3.6 金属镉: w(Cd)≥99.99%。使用硝酸对其溶解,配制镉标准贮备液。

5.3.7 硝酸溶液 I。

硝酸(5.3.1)和水以 1:1 的体积比混合。溶解金属元素,配制标准贮备液。

5.3.8 硝酸溶液 II。

硝酸(5.3.1)和水以 1:99 的体积比混合。用于标准溶液配制、样品定容,清洗仪器等。

5.3.9 硝酸-盐酸混合溶液。

于约 500 ml 水中加入 55.5 ml 硝酸(5.3.1)及 167.5 ml 盐酸(5.3.3),再用水稀释至 1 L。在微波消解法中用于消解滤筒。

5.3.10 铜标准贮备液： $\rho(\text{Cu})=1000\text{ mg/L}$ 。

称取 1.0000 g（精确到 0.0001 g）金属铜（5.3.4），用 30 ml 硝酸溶液 I（5.3.7）加热溶解，冷却后用水定容至 1 L。贮存于聚乙烯瓶内，4℃以下冷藏保存，有效期 2 a。或直接购买市售有证标准物质。

5.3.11 铜标准使用液： $\rho(\text{Cu})=100.0\text{ mg/L}$ 。

准确移取铜标准贮备液（5.3.10）10.00 ml 于 100 ml 容量瓶中，用硝酸溶液 II（5.3.8）定容至标线，摇匀。贮存于聚乙烯瓶内，4℃以下冷藏保存，有效期 1 a。

5.3.12 镍标准贮备液： $\rho(\text{Ni})=1000\text{ mg/L}$ 。

称取 1.0000 g（精确到 0.0001 g）金属镍（5.3.5），用 30 ml 硝酸溶液 I（5.3.7）加热溶解，冷却后用水定容至 1 L。贮存于聚乙烯瓶内，4℃以下冷藏保存，有效期 2 a。或直接购买市售有证标准物质。

5.3.13 镍标准使用液： $\rho(\text{Ni})=100.0\text{ mg/L}$ 。

准确移取镍标准贮备液（5.3.12）10.00 ml 于 100 ml 容量瓶中，用硝酸溶液 II（5.3.8）定容至标线，摇匀。贮存于聚乙烯瓶内，4℃以下冷藏保存，有效期 1 a。

5.3.14 镉标准贮备液： $\rho(\text{Cd})=1000\text{ mg/L}$ 。

称取 1.0000 g（精确到 0.0001 g）金属镉（5.3.6），用 30 ml 硝酸溶液 I（5.3.7）溶解，用水定容至 1 L。贮存于聚乙烯瓶内，4℃以下冷藏保存，有效期 2 a。或直接购买市售有证标准物质。

5.3.15 镉标准使用液： $\rho(\text{Cd})=10.0\text{ mg/L}$ 。

准确移取镉标准贮备液（5.3.14）5.00 ml 于 500 ml 容量瓶中，用硝酸溶液 II（5.3.8）定容至标线，摇匀。贮存于聚乙烯瓶内，4℃以下冷藏保存，有效期 1 a。

5.3.16 燃气：乙炔，纯度 $\geq 99.5\%$ 。

5.3.17 助燃气：空气，进入燃烧器前应除去其中的水、油和其他杂质。

5.3.18 滤筒：石英滤筒，对粒径大于 0.3 μm 颗粒物的阻留效率不低于 99.9%。用于采集固定污染源废气中的金属元素。

5.3.19 标准溶液的保存

编制组根据国内外相关标准和市售标准溶液（生态环境部标准样品研究所）等关于铜、镍、镉标准溶液保存期限的规定，开展本标准铜、镍、镉标准贮备液、中间液和使用液的保存期限的试验，详见表 5-2~5-10。结合其他标准方法和实验数据的结果，最终确定 5.3 中标准溶液的保存期限。

表 5-2 相关标准铜标准贮备液的配制

标准编号	铜标准贮备液的配制
HJ 491	称取 1 g 光谱纯的金属铜，用 30 ml 硝酸溶液加热溶解，冷却后用水定容至 1 L。
HJ 776	称取 1.0000 g 光谱纯的金属铜，用 30 ml（1+1）硝酸溶液加热溶解，冷却后用水定容至 1 L。
EPA Method 6010D	准确称取 1.2564 g 氧化铜，用（1+1）硝酸溶液溶解，然后加入 10.0 ml 浓硝酸用去离子水稀释至 1 L。

表 5-3 参考标准或市售铜标准溶液保存期限

标准编号或标准物质	铜标准溶液浓度及保存期限		
	1000 mg/L	100 mg/L	50 mg/L
HJ 491	4 ℃ 以下 2 a	4 ℃ 以下 1 a	/
水质 铜、铅、镉、镍、铬的测定 石墨炉原子吸收分光光度法（征求意见稿）	/	/	4 ℃ 以下 30 d
生态环境部标准样品研究所	5 a	/	/

表 5-4 铜标准溶液的保存期限确定

保存天数 (d)	相对误差 (%)	
	1000 mg/L 待测保存期的标准贮备液	100 mg/L 待测保存期的标准中间液
0	1.6	2.5
7	3.0	1.9
14	-1.7	0.4
30	2.9	-1.4
60	-1.5	1.9
90	-4.0	-0.2
180	-2.2	-1.8
270	1.4	1.1
360	2.8	3.6
540	-1.7	2.8
720	-2.0	-2.4

表 5-5 相关标准镍标准贮备液的配制

标准编号	镍标准贮备液的配制
HJ/T 63.1	称取 1.000 g 镍（含量不低于 99.99%）于烧杯中，加入 10 ml（1+1）硝酸，加热直至完全溶解，然后用水稀释定容至 1000 ml，混匀。
HJ 491	称取 1 g 光谱纯的金属镍，用 30 ml 硝酸溶液加热溶解，冷却后用水定容至 1 L。
HJ 776	称取 1.0000 g 光谱纯的金属镍，用 30 ml（1+1）硝酸溶液加热溶解，冷却后用水定容至 1 L。
EPA Method 6010D	准确称取 1.000 g 金属镍溶于 10 ml 热硝酸中，待温度平衡至室温后，用去离子水定容至 1 L。

表 5-6 参考标准或市售镍标准溶液保存期限

标准编号或标准物质	镍标准溶液浓度及保存期限		
	1000 mg/L	100 mg/L	50 mg/L
HJ 491	4 ℃ 以下 2 a	4 ℃ 以下 1 a	/
水质 铜、铅、镉、镍、铬的测定 石墨炉原子吸收分光光度法（征求意见稿）	/	/	4 ℃ 以下 30 d
生态环境部标准样品研究所	5 a	/	/

表 5-7 镍标准溶液的保存期限确定

保存天数（d）	相对误差（%）	
	1000 mg/L 待测保存期的标准贮备液	100 mg/L 待测保存期的标准中间液
0	1.5	2.3
7	2.7	2.6
14	3.0	-3.1
30	-1.9	-1.4
60	3.2	-2.8
90	-1.7	1.6
180	-2.5	-3.9
270	-2.2	2.7
360	3.9	2.2
540	-3.5	-3.2
720	-1.7	-3.0

表 5-8 相关标准镉标准贮备液的配制

标准编号	镉标准贮备液的配制
HJ/T 64.1	准确称取光谱纯（或含量不低于 99.99%）的镉 0.1000 g，用适量（1+1）硝酸溶液溶解，必要时加热至完全溶解，用去离子水稀释定容至 1000 ml，混匀。
HJ 776	称取 1.0000 g 光谱纯的金属镉，用 30 ml 硝酸溶解，用实验用水定容至 1 L。
EPA Method 6010D	准确称取 1.1423 g 氧化镉，用（1+1）硝酸溶液溶解，必要时加热至完全溶解，冷却后加入 10.0 ml 浓硝酸并用去离子水稀释至 1 L。

表 5-9 参考标准或市售镉标准溶液保存期限

标准编号或标准物质	镉标准溶液浓度及保存期限	
	100 mg/L	1.00 mg/L
水质 铜、铅、镉、镍、铬的测定 石墨炉原子吸收分光光度法	4 ℃ 以下 1 a	4 ℃ 以下 30 d
生态环境部标准样品研究所	5 a	/

表 5-10 镉标准溶液的保存期限确定

保存天数（d）	相对误差（%）
---------	---------

	100 mg/L 待测保存期的标准贮备液	10.0 mg/L 待测保存期的标准中间液
0	-1.5	0.7
7	2.2	2.4
14	1.1	0.9
30	3.0	-2.0
60	-1.8	0.3
90	-2.5	0.9
180	-1.3	-2.0
270	0.6	-3.4
360	-1.3	-1.7
540	1.9	-4.0
720	-0.8	-2.8

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的 A 级玻璃器皿。

5.4.1 烟尘采样器：采样流量为 5 L/min～60 L/min，其性能和技术指标符合 HJ/T 48 的规定。用于采集污染源废气中的重金属样品。

5.4.2 火焰原子吸收分光光度计：具有背景校正功能。用于试样消解后上机测定的仪器，测定是打开背景校正功能，消除基体干扰的影响。

5.4.3 光源：铜、镍、镉元素锐线光源或连续光源。光源可以发射目标元素基态原子所吸收的特征共振辐射。

5.4.4 电热板：温控电热板，温控精度 $\pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。电热板是常用的消解设备，电热板操作简单方便，普及率高，在本标准用于消解滤筒。

5.4.5 微波消解装置：由微波消解仪、微波消解容器、旋转盘，具有温度控制和程序升温功能。微波消解法快速高效，损失少，在本标准中使用微波消解装置消解滤筒。滤筒消解后，使用真空泵进行抽滤。

5.4.6 抽滤装置：循环水式多用真空泵，压力量程为 $-0.1\text{ MPa}\sim 0\text{ MPa}$ 。

5.4.7 陶瓷剪刀。陶瓷剪刀不含目标元素，可使用陶瓷剪刀将滤筒剪碎。

5.4.8 一般实验室常用仪器和设备。

5.5 样品

5.5.1 滤筒的选择

固定污染源废气颗粒物中目标元素监测的准确度受到滤筒空白、试剂空白、样品采集、实验室分析等各个环节的影响，其中滤筒空白本底值过高会对测定结果产生系统误差，空白值不稳定更是会导致实验结果失实，严重影响测定结果。滤筒种类繁多、材质多样，不同类型滤筒本底值差异较大，对测定结果产生不同的影响。因此，选择合适的滤筒对实验结果至关重要。

就不同材质的滤筒来说，滤筒可以分为玻璃纤维滤筒和石英滤筒。其中玻璃纤维滤筒中

各金属元素含量较高，难以满足大部分监测标准中规定的“空白样品测定值不得大于测定下限”的要求，且玻璃纤维滤筒空白值差异较大，质量不稳定，难以满足监测要求^[29]。另外，根据实际工作经验，用酸对滤筒进行净化处理或者通过灼烧降低空白本底值的方法操作复杂，成功率较低，制备 1 个合格滤筒往往需要 3 个甚至更多滤筒。且酸净化后的滤筒质地较脆，易碎，可操作性差；通过灼烧后的滤筒在较短时间的储存后，空白值会升高。

石英滤筒金属元素含量相对较低，但是不同厂家的滤筒质量参差不齐，在使用之前需检验空白滤筒，确保空白滤筒测定值低于测定下限。

编制组选择 3 个不同厂家的滤筒进行筛选，每种滤筒使用 3 个空白滤筒测定 3 次取平均值，结果见表 5-11。

表 5-11 3 种滤筒空白值（单位：μg/L）

滤筒编号	铜	镍	镉
厂家1	32	21	0
厂家2	48.6	3.65	79.4
厂家3	2.7	11.5	0

通过以上结果可知，厂家 3 滤筒目标元素空白较低，故本标准选用厂家 3 滤筒作为本标准空白滤筒使用。

5.5.2 样品采集及保存

（1）样品采集

固定污染源中铜、镍、镉均以颗粒态形式存在，所以本标准使用滤筒采集样品，并依据 GB/T 16157-1996 和 HJ/T 397-2007 布点采样。由于目前污染源净化效率较高，净化设施出口颗粒物排放浓度较低，而入口颗粒物浓度较高，通常需要采集多个滤筒，因此文本中不具体规定需采集的滤筒个数。烟尘采样器采集样品体积不少于 0.600 m³（标准状态下干烟气）。考虑到铜的熔点为 1084.6 °C，镍的熔点为 1455 °C，镉的熔点为 321.1 °C，污染源废气实际排气温度无法达到上述温度，因此正式文本不再提及采样时应采取降温措施；本技术规范使用滤筒采集烟气中的颗粒物中，分析测试阶段对滤筒进行湿法消解，烟道内的水分无法对元素分析造成干扰，因此正式文本不再提及排除烟气内水分干扰等相关内容。为避免采集的烟尘在运输途中洒漏，因此滤筒应竖直放入滤筒盒内，运送回实验室。

（2）现场空白

取与样品相同批次的空白滤筒带至采样现场，不连接采样器，并与样品在相同的条件下保存，运输。按照试样的制备相同的步骤制备全程序空白试样。

（3）样品的保存

采样完毕，小心取出滤筒将封口向内折叠，竖直放回滤筒盒内，带回实验室放入干燥器中保存。

5.5.3 试样的制备

对固定污染源有组织排放废气中重金属的前处理过程主要是将样品中截留在滤筒上的

重金属元素溶解，使待测金属以离子形式进入溶液中；加入的酸和氧化剂不能干扰后续的测定，也不会导致待测金属元素的沾污和损失。在实际样品检测过程中，结合待测目标化合物的性质和操作的可行性、方便性选择合适的前处理方法对滤筒中的重金属元素进行提取。

从 3.1 和 3.2 章节可知，现行固定污染源金属元素测定消解方法有硝酸-高氯酸，硝酸过氧化氢、硝酸-盐酸体系等。常用的试剂有硝酸、过氧化氢、高氯酸、盐酸、氢氟酸。常用消解试剂理化性质见表 5-12。

表 5-12 常用消解试剂的理化性质

名称	化学式	沸点 (℃)	相对密度 (无量纲)	浓度 (mol/L)	体积分数 (%)	主要应用范围
氢氟酸	HF	120	1.14	27.4	48.0	硅酸盐矿
硝酸	HNO ₃	118	1.42	15.8	70.0	惰性金属，有机物
高氯酸	HClO ₄	203	1.67	11.6	70.0	有机物
盐酸	HCl	108	1.19	11.9	36.5	金属，硫化物
过氧化氢	H ₂ O ₂	100	1.11	9.0	30.0	有机物、硫化物

氢氟酸是唯一可与硅、二氧化硅、硅酸盐等硅化物很快作用的无机酸，室温下最终产物为强酸硅氟酸。在加热时，H₂SiF₆即分解成 SiF₄，于是得到无硅的溶液，消除硅。

盐酸有弱还原性和络合性，盐酸在消解过程中的主要作用是溶解、络合样品中的金属离子，使用时可添加硝酸配置成王水，提高氧化能力和溶解能力。

硝酸是应用最广泛和最基本的用于氧化有机基质的酸，是一种强酸又是一种强氧化剂。硝酸仅用于纯净的样品或很容易被氧化的物质，但是由于沸点较低，硝酸通常与硫酸（用以改变沸点）、高氯酸（用以硝酸氧化后的继续氧化）一起使用，以使样品完全消解。

高氯酸破坏有机物极其有效。硝酸和高氯酸混合物可能比其他氧化物具有较小的不利因素。

过氧化氢是一种强氧化剂，在氧化有机物时具有较高的效率，故主要用于分解有机样品。例如许多有机燃料、天然高分子物质如橡胶、锯屑。

由于过氧化氢主要用于消解有机物，而固定污染源废气经高温燃烧后有机物较少，另外，由于过氧化氢的沸点温度较低，在加热过程中反应剧烈，极易发生爆沸，将滤筒等崩出，造成样品损失，基于以上原因，编制组在前处理研究中不采用硝酸-过氧化氢体系。

鉴于该标准是对原监测标准的修订，为保持标准的延续性，倾向于使用原标准中的前处理方法，考虑到修订后标准将满足同时测定铜、镍、镉 3 种金属元素的要求，同时验证了硝酸-高氯酸、硝酸-氢氟酸-高氯酸、硝酸-盐酸多种不同消解体系的适用性。另外，为了适应科技发展，扩充普遍使用的其他前处理方法，同时采用电热板和微波消解验证铜、镍、镉 3 种金属元素的消解效果。

5.5.3.1 电热板消解法

（1）硝酸-高氯酸消解

将滤筒用陶瓷剪刀剪碎，置于 150 ml 锥形瓶中，用少量水润湿，加 30 ml 硝酸和 5 ml

高氯酸（以酸液浸过样品为宜，不足加硝酸），瓶口插入一短颈玻璃漏斗，在电热板上加热至沸腾，蒸至近干时取下冷却。再加 10 ml 硝酸，继续加热至近干，稍冷。加少量水静置 0.5 h 浸提，过滤，用水定容至 50.0 ml，摇匀，待测。

（2）硝酸-氢氟酸-高氯酸消解

用陶瓷剪刀将滤筒剪碎，放入消解管中，加入 20 ml 硝酸，振荡消解管，使滤筒碎片浸没，静置 2 min 后，加热至 140 °C 并保持 60 min，冷却 5 min，加入 5.0 ml 氢氟酸，振荡 2 min，再次加热到 140 °C，保持 60 min，冷却 5 min 后加入 2 ml 高氯酸，振荡 2 min，加热至 160 °C 保持 150 min 赶酸至近干。加少量水静置 0.5 h 浸提，过滤，转移至 50.0 ml，容量瓶中，再用水稀释至刻度。

（3）硝酸-盐酸消解

用陶瓷剪刀将滤筒剪碎，置于消解管中，加入硝酸-盐酸混合溶液（5.55% HNO₃/16.75% HCl），使滤筒碎片浸没其中，盖上消解盖，100 °C 下加热回流 120 min，冷却后取下消解盖，加入 10 ml 水，静置 30 min 浸提。将浸提液过滤到 50 ml 容量瓶中，用水定容，待测。

（4）3 种消解方法的对比实验

向空白滤筒中加入 100 mg/L 铜、镍、镉标液 0.5 ml，按以上 3 种消解方式消解后对 3 个空白滤筒及 3 个空白加标滤筒分别进行测定，数据见表 5-13、表 5-14、表 5-15。

表 5-13 铜 3 种消解方法测定结果（单位：mg/L）

序号		硝酸-高氯酸	硝酸-氢氟酸-高氯酸	硝酸-盐酸
空白滤筒	1	0.076	0.127	0.032
	2	0.064	0.111	0.045
	3	0.083	0.121	0.020
空白滤筒加标	1	0.157	0.199	0.112
	2	0.170	0.206	0.151
	3	0.188	0.212	0.145
空白滤筒平均值		0.074	0.120	0.032
加标平均值		0.172	0.205	0.146
加标回收率（%）		98.0	85.0	114

表 5-14 镍 3 种消解方法测定结果（单位：mg/L）

序号		硝酸-高氯酸	硝酸-氢氟酸-高氯酸	硝酸-盐酸
空白滤筒	1	0.112	0.290	0.015
	2	0.089	0.270	0.019
	3	0.086	0.271	0.029
空白滤筒加标	1	0.194	0.387	0.110
	2	0.173	0.363	0.099
	3	0.186	0.363	0.106
空白平均值		0.096	0.277	0.021
加标平均值		0.184	0.371	0.105

加标回收率 (%)	88.0	94.0	84.0
-----------	------	------	------

表 5-15 镉 3 种消解方法测定结果 (单位: mg/L)

序号		硝酸-高氯酸	硝酸-氢氟酸-高氯酸	硝酸-盐酸
空白滤筒	1	0.000	0.074	0.000
	2	0.001	0.074	0.000
	3	0.000	0.076	0.000
空白滤筒 加标	1	0.073	0.183	0.086
	2	0.094	0.176	0.082
	3	0.107	0.170	0.076
空白平均值		0.000	0.075	0.000
加标平均值		0.091	0.176	0.0813
加标回收率 (%)		91.0	101	81.3

以上结果表明:从 3 种元素空白测定结果来看,硝酸-氢氟酸-高氯酸体系空白值相对较高,这是由于氢氟酸的加入将滤筒全部消解成溶液状态,滤筒本底的元素完全溶解于溶液中,使测定值相对较高,但是 3 种消解方法的回收率都较好。考虑到标准方法的延续性,针对电热消解法,本标准拟延续采用硝酸-高氯酸体系。但是对于拟修订的镉和镍 2 种元素来说,原标准中的消解过程存在差异,因而,将进一步针对不同之处作进一步验证,以期对该前处理体系进行统一和优化。

5.5.3.2 硝酸-高氯酸消解体系优化实验

(1) 加热时间影响

电热板消解是传统的消解方法,原标准中测定镍和镉的消解体系均采用硝酸-高氯酸体系,其中《固定污染源 镉的测定 火焰原子吸收分光光度法》(HJ/T 64.1-2001)滤筒剪碎后加入硝酸-高氯酸煮沸 2 h 后冷却,加入硝酸保持煮沸,而《固定污染源 镍的测定 火焰原子吸收分光光度法》(HJ/T 63.1-2001)要求加入硝酸-高氯酸煮沸至溶液近干后冷却加入硝酸继续保持煮沸。

为验证硝酸-高氯酸体系加热时间的影响,在滤筒中分别加入 1#、2#、3# 3 种不同的飞灰实际样品(约 0.3 g,精确至 0.0001 g)进行了对比实验(见图 5-1~图 5-3)。通过实验结果发现,3 种不同样品中铜元素随着消解时间的延长测定值逐渐增大并趋于稳定,镍元素消解 1 h 后即趋于稳定,镉元素受消解时间影响不大。综合考虑 3 种元素,消解时间选择加热至近干,既可以保证 3 种元素监测结果的准确,同时将体系残存的高氯酸尽可能的除尽减少对仪器测定的影响。

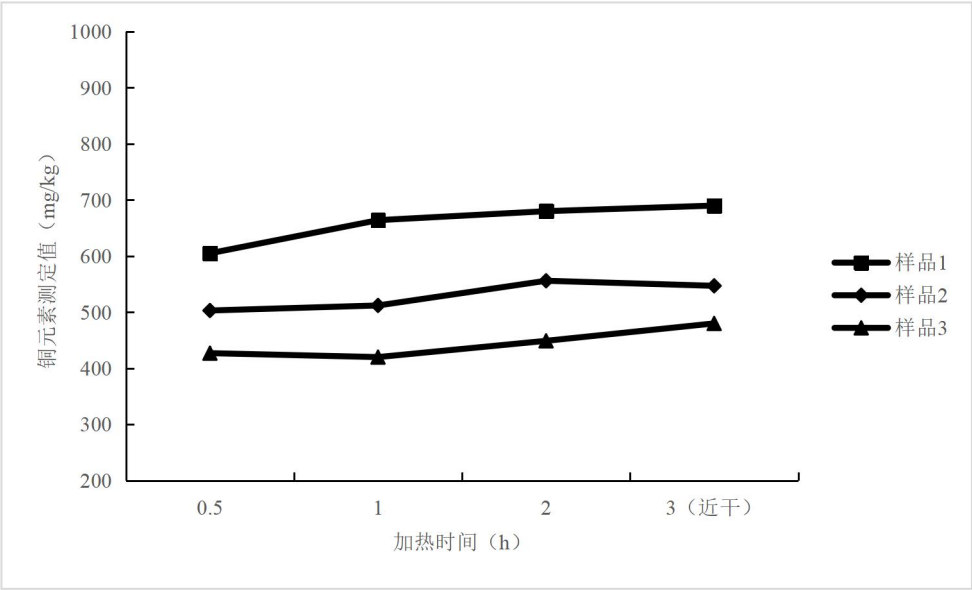


图 5-1 加热时间对铜元素测定结果的影响

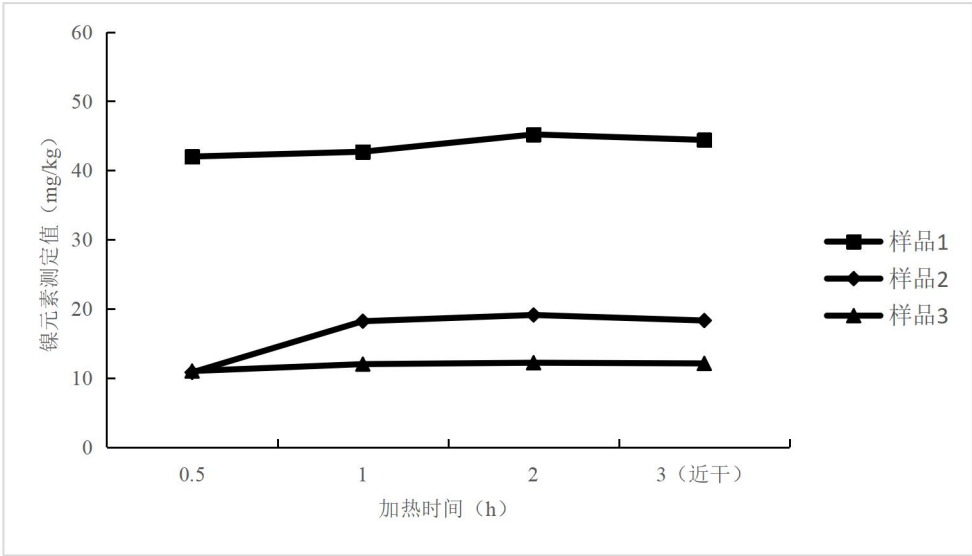


图 5-2 加热时间对镍元素测定结果的影响

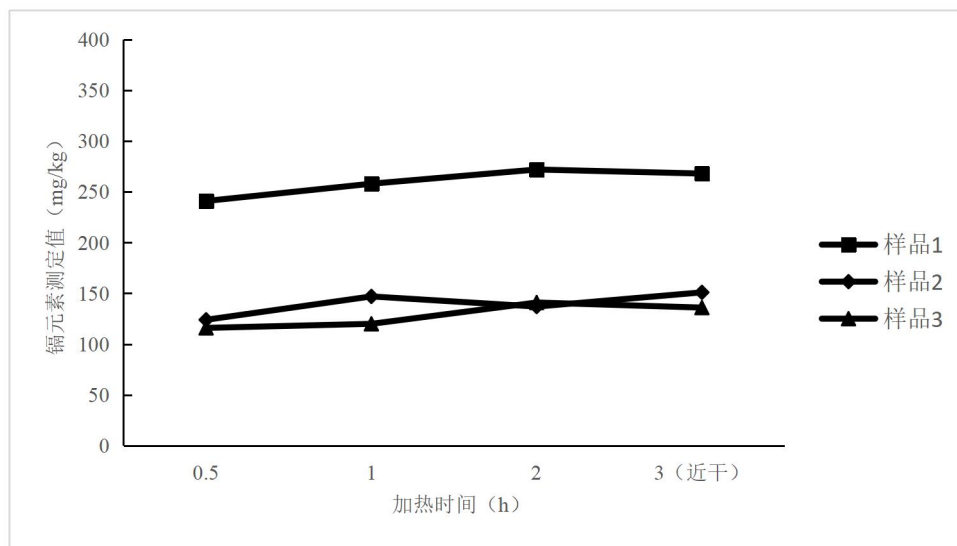


图 5-3 加热时间对镉元素测定结果的影响

(2) 高氯酸加入量影响

考察高氯酸加入量对测定结果的影响，分别于滤筒中加入 3 种不同的飞灰实际样品（约 0.3 g，精确至 0.0001 g），分别加入 0.5 ml~5 ml 高氯酸进行验证实验（见图 5-4~图 5-6），结果表明，高氯酸体积从 0.5 ml~5 ml 范围内，测定结果无明显差异，结合相关文献^[30]，飞灰中金属元素于硝酸-高氯酸体系中易于溶解，且飞灰中有机物主要以 C=C、C-H/C-C、C-O/C=O/O-C=O 等有机态形式存在^[31]，易于氧化，1 ml 高氯酸即可满足大部分飞灰中有机物的氧化，对于难氧化物含量较高的样品，可适当增加高氯酸的加入量，保证样品消解完全。

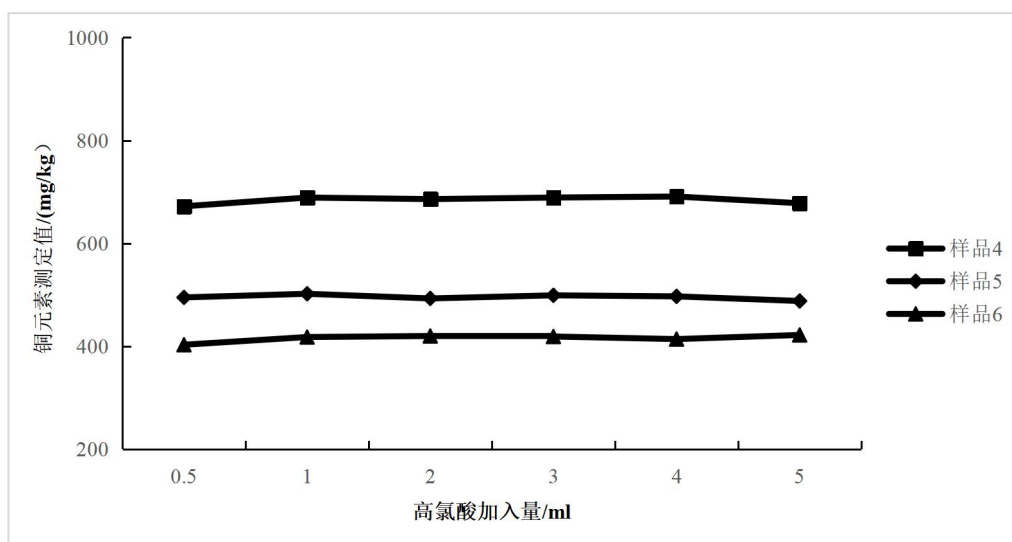


图 5-4 高氯酸量对铜元素测定结果的影响

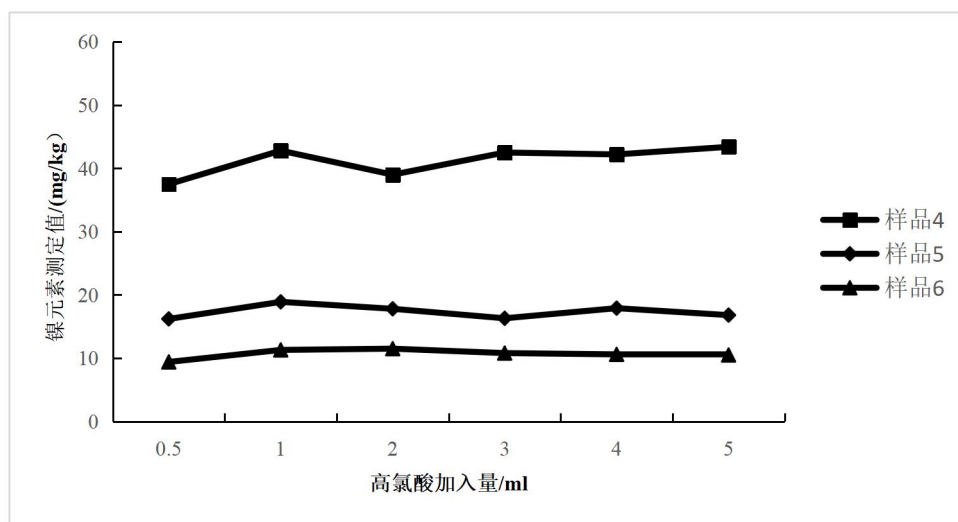


图 5-5 高氯酸量对镍元素测定结果的影响

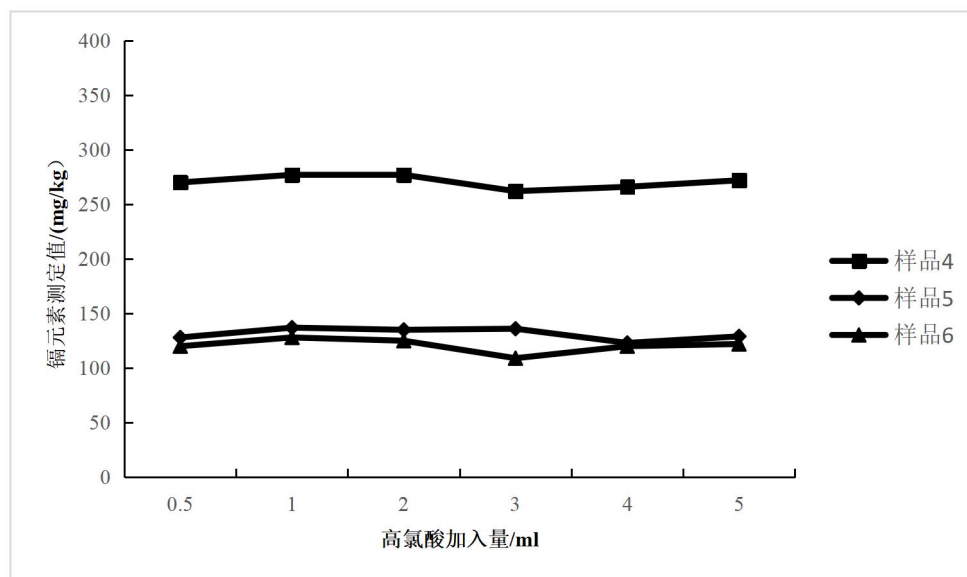


图 5-6 不同高氯酸加入体积对测定结果的影响

综上所述，结合固定污染源废气镉、镍测定原方法标准，对电热板消解进行整合和细化，消解方法为：

用陶瓷剪刀将滤筒剪碎，置于 150 ml 锥形瓶中，用少量水润湿，加入 30 ml 硝酸和 1 ml 高氯酸（以酸液浸过样品为宜，不足时加硝酸；对于有机物含量较高的试样，可增加高氯酸用量），瓶口插入一短颈玻璃漏斗，在电热板上加热至沸腾，蒸至近干时取下冷却。再加 10 ml 硝酸，继续加热至近干，稍冷。加少量水静置 0.5 h 浸提，过滤，用水定容至 50.0 ml，摇匀，待测。在试样溶液蒸至近干时，温度不宜过高，以免迸溅。因为本标准电热板消解基本原理是使用硝酸和高氯酸在沸腾状态下将滤筒加热至近干，只是纯加热过程未涉及分步骤加酸、控温、消解的过程，所以其他常压敞开式加热装置如石墨消解仪等也可以采用此方法进行消解。

5.5.3.3 微波消解法

参照 EPA 方法 Method IO-3.1 Selection, preparation and extraction of filter material 及《空气和废气 颗粒物中铅等金属元素的测定 电感耦合等离子体质谱法》（HJ 777-2015）和《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》（HJ 657-2013）及修改单，采用 5.55% HNO₃/16.75% HCl 溶液，以微波消解仪消解滤筒。

参照《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》（HJ 657-2013）及修改单和《空气和废气 颗粒物中铅等金属元素的测定 电感耦合等离子体质谱法》（HJ 777-2015）中微波消解条件，对滤筒样品进行微波消解。用陶瓷剪刀将滤筒剪碎，置于消解罐中，加入 25 ml 王水，使滤筒碎片浸没其中，盖上消解盖，200 ℃下持续消解 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（或用真空抽滤装置抽滤）到 50 ml 容量瓶中，用水定容至刻度，测定结果见表 5-16。

表 5-16 微波消解各元素测定结果（单位：mg/L）

序号		铜	镍	镉
空白滤筒	1	0.113	0.057	0.032
	2	0.086	0.029	0.035
	3	0.145	0.020	0.021
空白滤筒加标	1	0.188	0.131	0.128
	2	0.242	0.159	0.112
	3	0.231	0.149	0.124
空白平均值		0.115	0.035	0.029
加标平均值		0.220	0.146	0.121
加标量		0.100	0.100	0.100
加标回收率（%）		105	111	92.0

通过滤筒空白加标实验可知，该前处理方法加标回收率 92.0%~111%，满足要求。

同时编制组以飞灰标准物质进行了模拟实际样品测定实验，向石英滤筒中加入标准物质（RMU010，飞灰中无机重金属标准物质）进行微波消解。参照《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》（HJ 657-2013）及修改单和《空气和废气 颗粒物中铅等金属元素的测定 电感耦合等离子体质谱法》（HJ 777-2015）标准中的消解程序，将滤筒用陶瓷剪刀剪成小块，分别于滤筒中加入 0.1 g，0.3 g，0.5 g 标准物质，置于微波消解罐中，加入 25 ml 硝酸-盐酸混合溶液（5.55% HNO₃/16.75% HCl），加盖旋紧，放入微波消解仪中，设定加热温度为 200 ℃，消解时间 15 min，消解结束后取出消解罐组件，冷却，取出消解罐并以去离子水冲洗管壁，加入 10 ml 水浸提 0.5 h，过滤，定容至 50.0 ml，待测。测定结果（表 5-17）表明，通过上述消解程序测定结果准确度较好，但是对于取样量为 0.1 g 的飞灰样品，由于镍、镉含量太低，以火焰原子吸收分光光度法测定准确度受到影响。

表 5-17 微波消解法测定标准物质的结果

测定元素	飞灰质量(g)	各元素含量 (mg/kg)	标准值 (mg/kg)
铜	0.1	244	251±22
	0.3	245	
	0.5	237	
镍	0.1	31.8	34.4±3.4
	0.3	38.5	
	0.5	41.8	
镉	0.1	12.9	15.7±1.5
	0.3	16.0	
	0.5	17.1	

5.5.3.4 微波消解和电热板消解前处理方法比较

向石英滤筒中加入标准物质（RMU010，飞灰标准物质）进行微波消解和电热板消解 2 种前处理方法的比较。参照 5.5.3.2 和 5.5.3.3 中消解程序，将滤筒用陶瓷剪刀剪成小块，分别于滤筒中加入 0.1 g，0.3 g，0.5 g 标准物质，将 2 种前处理结果进行比对，结果见表 5-18。

表 5-18 微波消解和电热板消解前处理方法结果比较

测定元素	飞灰质量 (g)	微波 (mg/kg)	电热板 (mg/kg)	标准值 (mg/kg)
铜	0.1	244	263	251±22
	0.3	245	255	
	0.5	237	234	
镍	0.1	31.8	29.1	34.4±3.4
	0.3	38.5	33.7	
	0.5	41.8	39.7	
镉	0.1	12.9	15.8	15.7±1.5
	0.3	16.0	15.1	
	0.5	17.1	17.1	

通过以上实验结果表明，2 种前处理方法处理后样品测定结果基本都在测定不确定度范围内，2 种前处理方法测定标准物质结果满足标准要求。

5.5.4 实际样品的采样

5.5.4.1 采样方案

对于固定污染源废气，依据《固定污染源排气中颗粒物测定与气态污染物采样方法》（GB/T 16157-1996），将 3 号石英滤筒装入采样管头部的滤筒夹内，连接管要尽可能短并检查系统的气密性和可靠性。采样过程应严格依据《固定源废气监测技术规范》（HJ/T 397-2007）进行，将装有滤筒的烟尘采样器伸入排气筒内在确定好的采样点进行等速采样，共采集 6 个样品。采样完毕后，小心取出滤筒，为防止颗粒物遗洒，将滤筒封口向内折叠，竖直放回原滤筒盒内，带回实验室放入干燥器中保存。

涉及到重金属排放的废气污染源较多，一种是直接利用重金属材料生产过程中产生的废

气，如重金属回收、加工，另一种是生产原辅料含有重金属，在生产过程中间接产生含重金属的废气，如垃圾焚烧、危险废物焚烧。对于污染源废气涉及的重金属元素，主要为铅、铜、镍等元素。采样装置示意图见图 5-7：

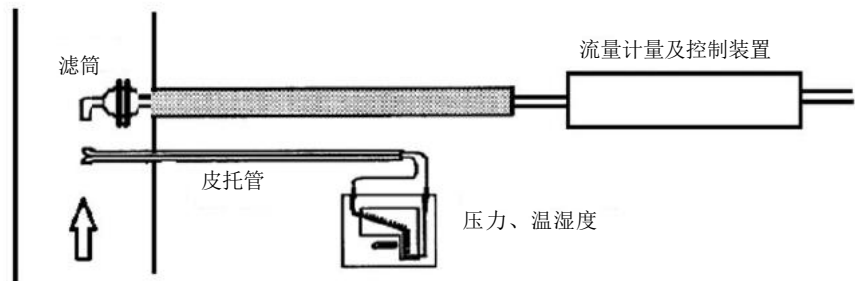


图 5-7 采样装置示意图

5.5.4.2 某废铜回收企业

某企业主要从事废铜回收，将废铜熔化后经过轧制、拉丝等工艺生产高频电阻焊丝。该企业配备 1 台上引炉，生产时利用叉车将电解铜原料运至进料口附近，采用起重机将原料分批投入炉体中炉体电加热至 1100℃~1200℃，连续加热熔化。电解铜熔化过程中会产生一定量的含铜烟气，同时熔化过程中需要加入少量鳞片石墨作为覆盖剂（兼做还原）防止铜氧化。铜熔成铜水后，利用结晶器牵引出 17 mm 的铜杆，此过程中利用循环冷却水降温。该工艺环节排放的废气特征污染物为铜及其化合物。生产工艺及排污节点见图 5-8。

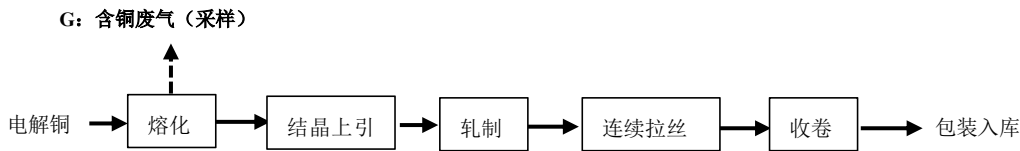


图 5-8 某废铜回收企业工艺流程图

在该企业熔铜炉废气净化设施入口采集含铜废气，经现场测定烟道内烟气含湿量为 3%~4%，由于该工艺不涉及燃烧，因此烟气含氧量与空气一致约为 21%，烟温为 80℃~90℃，流速 11 m/s~12 m/s 左右；将石英滤筒装入采样枪，使用烟尘采样器进行平行等速采样，共采集 7 个样品，采样完毕后小心取出滤筒将封口向内折叠，竖直放回滤筒盒内。使用电热板消解法，对样品消解，定容到 50.0 ml，使用火焰原子吸收分光光度法测定。

5.5.4.3 某贵金属压延加工企业

该公司生产的产品主要为电触头，新型触头材料、贵金属复合材料，电气部件中贵金属银、铜回收。其中主要生产工艺包括：粉末冶金生产触头、熔炼法生产触头、银石墨及焊件生产、复合铆钉和元件生产、复合材料元件生产、银钨和银碳化钨触头生产、高压电触头制

造、贵金属（银、铜）回收工艺、电镀锡工艺和电镀铜-银工艺等 9 种工艺。根据现场调查及人员访谈获知：在粉末冶金触头生产工艺中，混粉烧结成型步骤中会有少量含银、含镍、含锡粉末逸散，废气由集气罩收集经布袋除尘器净化后排放。因此在该工艺废气在除尘器入口处进行采样对镍及其化合物进行测定。

粉末冶金触头生产过程中混粉烧结成型以金属粉末为主，密度大，重量大，混粉上料时不适合使用气力输送，因此采用人工操作投料。该工艺流程中需将镍粉投入混粉装置，混粉系统投料口上方均设置上下可伸缩式的集气罩，投料时将集气罩上升露出投料口，人口投料完后将集气罩下拉覆盖投料口，收集投料过程中产生的金属尘，混料时混料系统全密闭，不会产生粉尘。投料过程中产生的金属尘主要为银粉，镍粉、石墨粉、钨粉、碳化钨粉、氧化锡粉和铜粉等。投料产生的扬尘经过集气罩引风送至滤袋除尘器净化后由排气筒进行排放。生产工艺及排污节点见图 5-9。

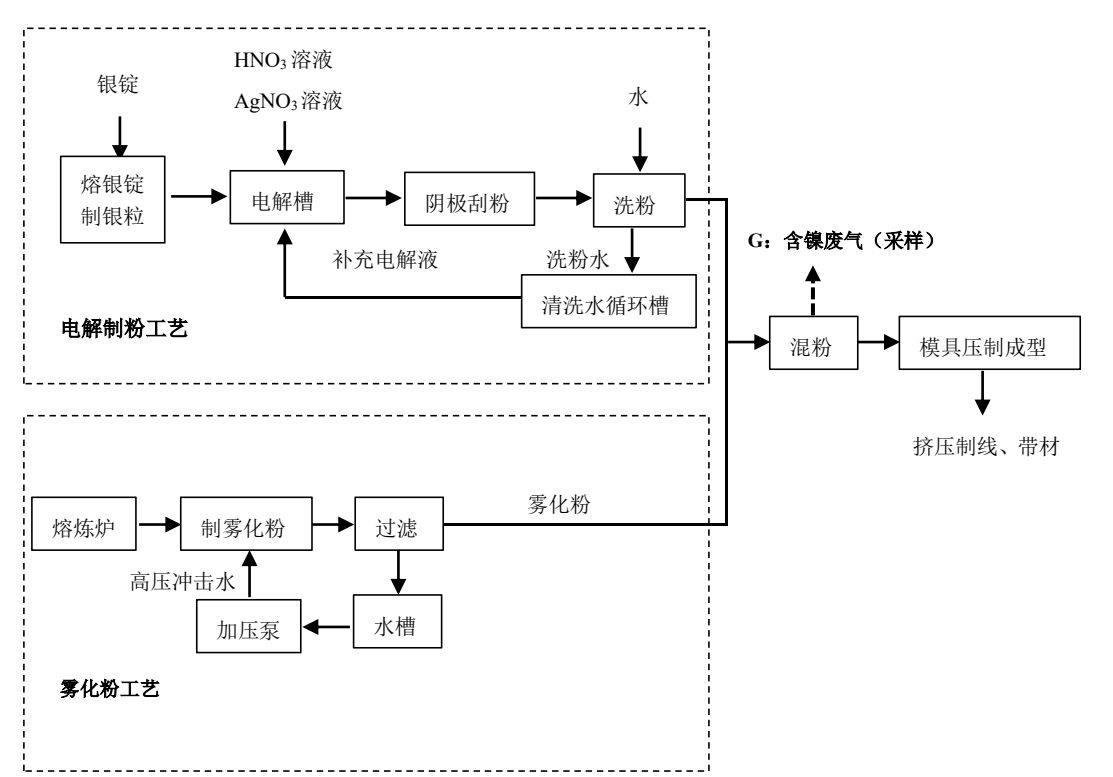


图 5-9 某金属压延企业工艺流程图

在该公司混粉工艺废气净化设施入口采集含镍废气，烟道内烟气含湿量为 3%~4%，由于该工艺不涉及燃烧，因此烟气含氧量与空气一致约为 21%，烟温为 25℃，流速 8 m/s~9 m/s 左右，将石英滤筒装入采样枪，使用烟尘采样器进行平行等速采样，共采集 6 个样品，采样完毕后小心取出滤筒将封口向内折叠，竖直放回滤筒盒内；现场携带 2 个空白滤筒不进行采样，与采集的样品一同带回实验室对镍及其化合物进行测定。

5.5.5 样品溶液保存时间

使用烟尘样品加入到空白滤筒上，模拟实际样品的测定结果。使用 4#、5#、6#样品，每个样品做 3 个平行样，使用电热板消解的前处理方法，按照第 0 天、第 7 天、第 30 天分

别测定。测定结果见表 5-19，样品在 30 天内测定结果无显著性差异。

表 5-19 样品保存实验

元素	样品编号	测定结果 (mg/L)		
		0天	7天	30天
铜	4-1#	1.81	1.75	1.74
	4-2#	1.82	1.78	1.76
	4-3#	1.84	1.90	1.83
	5-1#	1.33	1.37	1.36
	5-2#	1.50	1.54	1.51
	5-3#	1.40	1.42	1.37
	6-1#	1.17	1.13	1.10
	6-2#	1.14	1.10	1.07
	6-3#	1.18	1.18	1.13
镍	4-1#	0.124	0.130	0.129
	4-2#	0.126	0.129	0.135
	4-3#	0.153	0.165	0.164
	5-1#	0.087	0.090	0.088
	5-2#	0.100	0.099	0.092
	5-3#	0.090	0.091	0.094
	6-1#	0.060	0.066	0.065
	6-2#	0.059	0.066	0.061
	6-3#	0.057	0.063	0.064
镉	4-1#	0.642	0.666	0.639
	4-2#	0.651	0.676	0.666
	4-3#	0.691	0.72	0.698
	5-1#	0.404	0.404	0.397
	5-2#	0.412	0.415	0.396
	5-3#	0.420	0.423	0.426
	6-1#	0.334	0.331	0.33
	6-2#	0.328	0.328	0.311
	6-3#	0.337	0.329	0.314

5.6 分析步骤

5.6.1 仪器测定条件的选择

火焰原子吸收分光光度法的优点是灵敏度高、抗干扰能力强、精密度高、选择性好、仪器简单、操作方便。不足之处是：原子化效率低（一般低于 30%）；灵敏度低；线性范围窄。其中对仪器测量结果影响较大的因素包含空心阴极灯的工作电流、燃烧头高度、燃气流量等。本实验室使用的是耶拿 ZEE nit 700P。

(1) 燃气流量和燃烧头高度的选择

测定目标元素铜，推荐燃气流量为 55 L/h，燃烧头高度 5 mm，此时吸光度最大，灵敏度最高。当不断增大燃烧头高度时，吸光度明显降低。

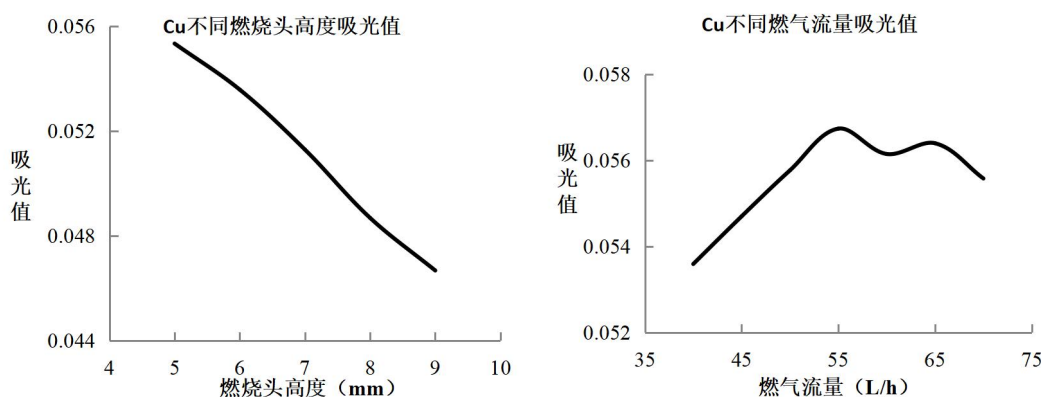


图 5-10 铜测定的仪器条件优化结果

在镍的灵敏线 (232 nm) 附近存在次灵敏线, 为克服临近次灵敏线的干扰, 尽量选择小的通带宽度。测定目标元素镍, 为了获取较高的灵敏度, 应选择最佳观测高度及燃气流量, 通过实验验证燃气流量为 60 L/h, 燃烧头高度 5 mm, 此时吸光度最大, 灵敏度最高。

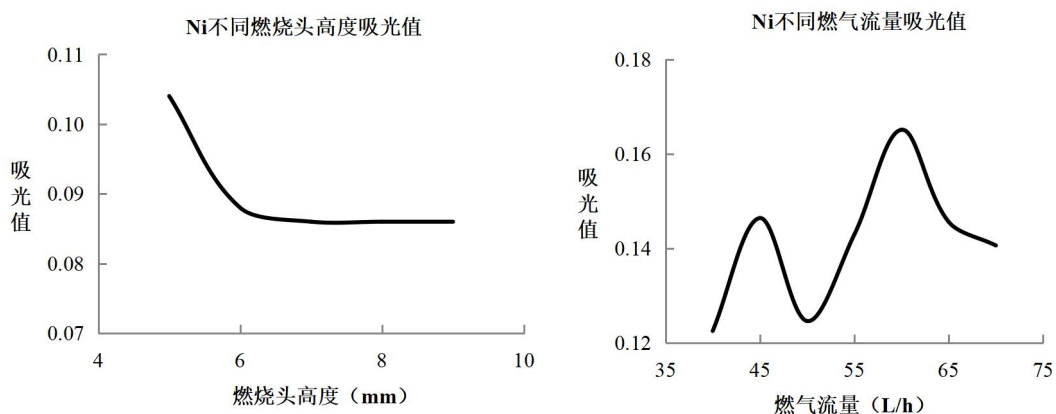


图 5-11 镍测定的仪器条件优化结果

测定目标元素镉, 推荐燃气流量为 60 L/h, 燃烧头高度 5 mm, 此时吸光度最大, 灵敏度最高。镉元素吸光度随燃气流量变化较小, 燃气流量在较大范围内均适于镉元素的测定, 燃烧头高度对其吸光度影响较大, 当燃烧头高度为 5 mm 时, 其吸光度最大。

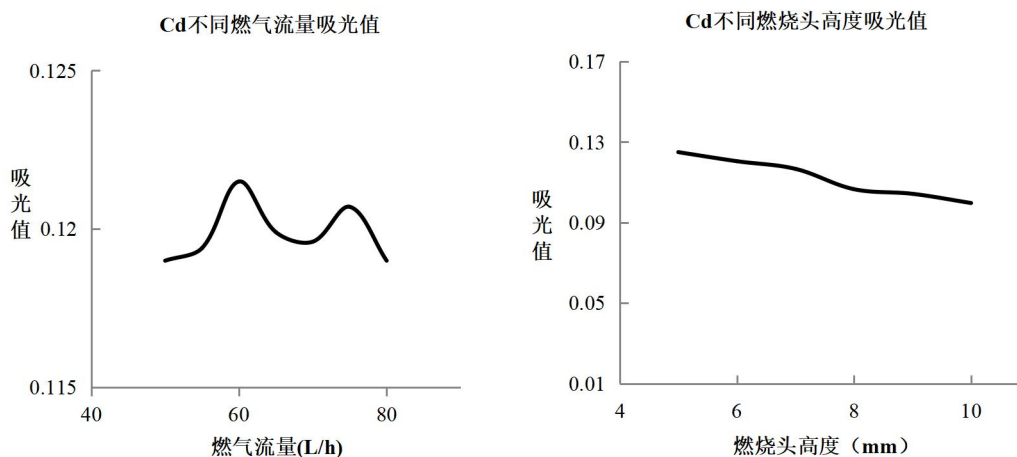


图 5-12 镉测定的仪器条件优化结果

(2) 灯电流

单元素空心阴极灯可减少光谱干扰。工作电流选择最大工作电流的 40%~60%。单元素空心阴极灯需要预热 15 min 以上，本标准推荐采用的灯电流参数见表 5-20。

(3) 火焰类型

火焰的类型与火焰的温度有关，因为目标元素铜、镍、镉原子化温度不高，在测定过程中宜采用贫燃（氧化性）火焰。

(4) 背景校正

铜、镍、镉的测定波长均小于 350 nm 以下，此区域内光散射、分子吸收产生的背景干扰较高，测定时可采用氘灯、塞曼等背景校正方式消除此类干扰。

综上所述，铜、镍、镉 3 种元素的仪器最佳测定条件见表 5-20。在实际分析工作中，分析人员可根据仪器的推荐条件及具体的样品溶液，将仪器调整至最佳状态。

表 5-20 3 种元素最佳仪器测定条件

元素	铜	镍	镉
测定波长 (nm)	324.7	232.0	228.8
灯电流 (mA)	3.0	5.0	3.0
通带宽度 (nm)	1.2	0.2	1.2
燃气流量 (L/h)	55	60	60
燃烧头高度 (mm)	5	5	5
火焰类型	空气-乙炔火焰，贫燃		
背景校正方式	塞曼、氘灯等背景校正方式		
仪器型号	ZEEnit 700P		

5.6.2 干扰与消除

5.6.2.1 光谱干扰

光谱干扰主要指分子吸收与光散射造成光谱背景。主要包括背景干扰和谱线干扰。分子

吸收是指在原子化过程中生成的分子对辐射的吸收，分子吸收是带光谱。光散射是指原子化过程中产生的微小的固体颗粒使光产生散射，造成透过光减小，吸收值增加，分析结果会错误地变大。因此背景校正是十分重要的，特别是在 350 nm 以下。塞曼背景校正有效的降低结构化背景干扰，氘灯连续光源背景校正也是消除背景干扰的常用方法。

谱线干扰是指待测元素分析线上有其他元素谱线重叠或部分重叠，导致分析结果产生误差，或该分析线无法用于光谱分析。有 3 种情况：分析线与干扰线波长基本相同，谱线完全重叠；分析线与干扰线波长相近，谱线部分重叠；分析线落在带状光谱上。这种类型的干扰有时可以通过缩小狭缝宽度来减小。

本标准中测定的铜元素光谱干扰相对较少，可以不使用背景校正。但是由于镍元素测定波长 232.0 nm、镉元素测定波长 228.8 nm 处于紫外区，盐类颗粒物、分子化合物等产生的光散射和分子吸收较严重，使用塞曼或者氘灯背景校正可以克服此类干扰。另外，镍 232.0 nm 附近有谱线干扰，应选择尽可能窄的光谱通带。

5.6.2.2 基体干扰

固定污染源废气采集过程中固体含量非常低，基体相对简单，可以通过稀释样品的方法验证是否存在基体干扰。如果通过验证存在基体干扰则可通过如下方式进行消除：配制与待测样品溶液基体相一致的标准溶液；标准加入法；被测样品溶液中元素浓度较高时，采用稀释法来减少或消除物理干扰。

A、稀释法

样品用与配制标准曲线相同的溶剂稀释后重新分析，此方法适用于一定浓度的样品溶液。

B、标准加入法

当样品基体成分复杂或者不明时，可采用标准加入法消除干扰，并计算结果。

5.6.2.3 化学干扰

化学干扰主要是指试样溶液转化为自由基态原子过程中，目标元素与其他组分之间的化学作用而引起的干扰效应。化学干扰是一种选择性干扰，取决于目标元素与共存元素的性质，同时与火焰类型、火焰温度、火焰状态及观测部位等因素有关。火焰类型、火焰温度、火焰状态及观测部位等因素可通过仪器调试，获得最优化状态。共存离子干扰需通过干扰实验进行验证并采取适当措施予以消除。

5.6.2.4 干扰实验

(1) 共存元素的干扰

固定污染源废气中金属元素种类、含量与排放企业的生产工艺、产量等密切相关。但是总体而言，其元素种类相对较少且具有一定的特异性，基体相对简单。

铜在空气-乙炔火焰中化学干扰很少，一般共存阴离子达 1000 mg/L 时对铜的测定没有影响。通过查阅文献及相关监测标准^[32,33]，火焰法测定铜和镍几乎不存在共存元素干扰，即使元素浓度超过 100 mg/L 甚至更高。但是镉测定过程中可能会受到碱金属及碱土金属元素的干扰^[34]。

原标准及相关标准中对于干扰部分有相应的描述，见表 5-21。

表 5-21 原标准中关于铜、镍、镉的干扰情况汇总

标准名称	干扰描述
《固定污染源 镉的测定 火焰原子吸收分光光度法》（HJ 64.1-2001）	当钙的浓度高于1000 mg/L时，抑制镉的吸收
《固定污染源 镍的测定 火焰原子吸收分光光度法》（HJ 63.1-2001）	无干扰部分
《固定污染源废气 铅的测定 火焰原子吸收分光光度法》（HJ 685-2014）	500 mg/L的铁、铝、铋、铬、镉、铜、锌、钴、锡、锰、镁、银、钠、钾、钙和硅酸盐对测定没有明显干扰

（2）干扰与消除实验

火焰原子吸收分光光度法测定铜、镍、镉可能受共存碱金属及碱土金属元素干扰。为此，编制组进行了相应的干扰实验。向空白滤筒中加入 3 种不同浓度的实际样品，每种样品做 3 个平行样，并向每份中加入浓度均为 500 mg/L 的钾、钠、钙、镁溶液，分别测定干扰元素加入前后的结果。测定结果见表 5-22～表 5-24。

表 5-22 铜元素干扰实验测定数据

样品编号	样品测定值（mg/L）	加入基体后样品测定结果	
		测定值（mg/L）	相对误差（%）
1#	0.067	0.067	0.0
2#	0.692	0.713	3.0
3#	0.513	0.539	5.1

表 5-23 镍元素干扰实验测定数据

样品编号	样品测定值（mg/L）	加入基体后样品测定结果	
		测定值（mg/L）	相对误差（%）
1#	0.255	0.263	3.1
2#	0.563	0.531	-5.7
3#	1.06	1.02	-3.8

表 5-24 镉元素干扰实验测定数据

样品编号	样品测定值（mg/L）	加入基体后样品测定结果	
		测定值（mg/L）	相对误差（%）
1#	未检出	未检出	0.0
2#	0.213	0.200	-6.1
3#	0.246	0.242	-1.6

实验结果表明，在本标准规定的实验条件下，在 3 种不同浓度的固定污染源废气样品中分别加入 500 mg/L 的钾、钠、钙、镁溶液后，铜、镍、镉 3 种元素的测定结果相对误差分别为 0.0～5.1%，-5.7～3.1%，-6.1～0.0%。浓度为 500 mg/L 的钾、钠、钙、镁对铜、镍、镉的测定无显著影响。

为验证原标准 HJ 64.1-2001 中干扰部分“当钙的浓度高于 1000 mg/L 时,抑制镉的吸收”,编制组选取 3 种不同浓度的样品,每个样品做 3 个平行样,向样品中加入 1000 mg/L 的钙溶液,测定加入基体前后的结果。根据表 5-25 的测定结果可知,1000 mg/L 无显著影响。

表 5-25 镉元素干扰实验测定数据 (单位: mg/L)

样品编号	样品测定结果	加基体后测定结果
4-1	0.336	0.333
4-2	0.364	0.343
4-3	0.375	0.367
5-1	0.210	0.215
5-2	0.223	0.223
5-3	0.232	0.228
6-1	0.193	0.185
6-2	0.187	0.177
6-3	0.191	0.190

为进一步验证大于 1000 mg/L 钙对镉元素测定的影响,编制组选取 7 号样品,每个样品平行测定 3 次,每个样品中分别加入 1500 mg/L、2000 mg/L 的钙溶液,测定钙加入前后的结果,见表 5-26。根据测定结果可知,1000 mg/L~2000 mg/L 的钙溶液对镉的测定无干扰。

表 5-26 高浓度钙元素对镉元素测定干扰实验测定数据 (单位: mg/L)

样品编号	样品测定结果	加入1500 mg/L钙溶液后测定结果	加入2000 mg/L钙溶液后测定结果
7-1	0.246	0.235	0.239
7-2	0.248	0.241	0.229
7-3	0.240	0.235	0.240

对上述样品使用电感耦合等离子体发射光谱 (ICP) 进行全谱扫描,测定飞灰实际样品中其他共存元素的含量。经测定,各元素含量并不高 (见表 5-27),远未达到产生干扰的水平。

表 5-27 实际样品共存元素的测定结果（单位：mg/L）

序号	Al	Ba	Co	Cr	Fe	Mn	Mo	Pb	Sr	Ti	V	Zn	Ca	K	Mg	Na
1#	73.22	1.136	0.0339	0.0784	35.27	0.7700	0.0353	0.0453	1.609	2.713	0.1870	0.1540	72.98	3.467	6.036	3.266
2#	34.63	3.420	0.0236	0.2603	19.74	0.6211	0.0163	2.690	0.6347	4.418	0.0899	10.47	393.8	55.36	14.64	59.65
3#	6.803	0.7173	0.0373	0.1482	5.603	0.3228	0.0232	3.292	1.700	1.322	0.0485	11.53	345.2	113.9	11.92	120.1

5.6.3 标准曲线绘制

铜、镍、镉 3 种金属元素均使用市售有证标准溶液（单标或混标），根据曲线浓度范围选择适当的中间液度，用容量瓶稀释后，按照选定的最佳仪器测定条件测定，铜、镍、镉 3 种金属元素的标准曲线线性相关系数都大于 0.999，满足实验要求。

铜和镍：分别移取 0.00 ml、0.20 ml、0.50 ml、1.00 ml、2.00 ml、3.00 ml 的铜标准使用液，镍标准使用液于 100 ml 容量瓶中，用硝酸溶液定容至标线，摇匀。此标准系列浓度（含铜、镍）为 0.00 mg/L、0.20 mg/L、0.50 mg/L、1.00 mg/L、2.00 mg/L、3.00 mg/L。按照表 5-20 调节至仪器最佳工作状态，由低浓度到高浓度依次进样分析。以标准系列溶液中铜、镍的质量浓度为横坐标，对应的吸光度为纵坐标，建立铜、镍标准曲线。测定结果见表 5-28、表 5-29。

镉：分别移取 0.00 ml、1.00 ml、2.00 ml、5.00 ml、8.00 ml、10.00 ml 的镉标准使用液于 100 ml 容量瓶中，用硝酸溶液定容至标线，摇匀。此标准系列浓度（含镉）为 0.00 mg/L、0.10 mg/L、0.20 mg/L、0.50 mg/L、0.80 mg/L、1.00 mg/L。按照仪器参考测量条件（表 5-20），由低浓度到高浓度依次进样分析。以标准系列中镉的质量浓度为横坐标，对应的吸光度为纵坐标，建立镉的标准曲线。测定结果见表 5-30。

表 5-28 铜标准曲线测试数据表

标准溶液浓度（mg/L）	0.00	0.20	0.50	1.00	2.00	3.00
吸光度（Abs）	0.000	0.0230	0.0563	0.1109	0.2187	0.3178
标准曲线回归方程	$y=0.1061x+0.0026$					
相关系数	0.9995					

表 5-29 镍标准曲线测试数据表

标准溶液浓度（mg/L）	0.00	0.20	0.50	1.00	2.00	3.00
吸光度（Abs）	0.0019	0.01689	0.04121	0.08058	0.1541	0.2227
标准曲线回归方程	$y=0.0739x+0.0037$					
相关系数	0.9993					

表 5-30 镉标准曲线测试数据表

标准溶液浓度（mg/L）	0.00	0.10	0.20	0.50	0.80	1.00
吸光度（Abs）	0.0001	0.0258	0.0509	0.1214	0.1931	0.2318
标准曲线回归方程	$y=0.2330x+0.0030$					
相关系数	0.9991					

5.6.4 检出限的测定

按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）要求进行，用 3 号空白石英滤筒测定电热板和微波法 2 种不同前处理方式对应的检出限。由于空白样品无检出，向空白滤筒中分别加入一定浓度的铜、镍、镉标准溶液，按照前述前处理方法进行测定，并计算方法检出限，以 4 倍检出限作为测定下限。当采样体积为 0.600 m³，定容到 50.0 ml 时，实验室内各元素方法检出限和测定下限见表 5-31、表 5-32。

表 5-31 微波消解法检出限和测定下限数据

微波法		铜	镍	镉
测定结果（mg/L）	1	0.1536	0.1824	0.0822
	2	0.1258	0.1752	0.0940
	3	0.1398	0.1923	0.0837
	4	0.1306	0.1656	0.0929
	5	0.1323	0.1595	0.0863
	6	0.1402	0.1722	0.0859
	7	0.1409	0.1848	0.0793
测定平均值（mg/L）		0.1376	0.1760	0.0863
标准偏差（mg/L）		0.0091	0.0114	0.0054
检出限		0.03 mg/L/ 3 µg/m ³	0.04 mg/L/ 3 µg/m ³	0.02 mg/L/ 2 µg/m ³
测定下限		0.12 mg/L/ 12 µg/m ³	0.16 mg/L/ 12 µg/m ³	0.08 mg/L/ 8 µg/m ³

表 5-32 电热消解法检出限和测定下限数据

电热板法		铜	镍	镉
测定结果（mg/L）	1	0.1491	0.1774	0.0906
	2	0.1494	0.1501	0.0808
	3	0.1249	0.1727	0.0850
	4	0.1276	0.1512	0.0761
	5	0.1463	0.1716	0.0898
	6	0.1427	0.1689	0.0867
	7	0.1380	0.1830	0.0769
测定平均值（mg/L）		0.1397	0.1678	0.0837
标准偏差（mg/L）		0.0100	0.0126	0.0059
检出限		0.04 mg/L/3 µg/m ³	0.04 mg/L/4 µg/m ³	0.02 mg/L/2 µg/m ³
测定下限		0.16 mg/L/12 µg/m ³	0.16 mg/L/16 µg/m ³	0.08mg/L/8 µg/m ³

根据《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）附录 A.1 要求“对于目标物为多组分的分析方法，一般要求至少有 50%的目标物样品浓度在 3~5 倍计算出的方法检出限的范围内”。本标准中铜、镍、镉样品浓度均在计算检出限的 3~5 倍，满足要求。

5.6.5 精密度的测定

(1) 飞灰标准物质模拟实验精密度测试数据

称取飞灰中无机重金属标准物质（RMU010）0.3 g，分别按照 5.7.2 和 5.7.3 进行前处理消解，全程序平行测定 6 次，根据 HJ 168-2020 中 A.8、A.9、A.10 计算标准偏差和相对标准偏差，测定结果见表 5-33 和表 5-34。结果表明 2 种消解方法的测定结果无显著差异。编制组实验室内测定铜、镍、镉的相对标准偏差分别为 4.7%~6.3%、7.1%~7.3%、5.0%~7.7%。

表 5-33 电热板消解法精密度测定结果

电热板法	铜	镍	镉
测定结果（mg/kg）	265	37.9	15.8
	249	31.4	14.6
	258	32.9	15.3
	260	31.5	13.8
	264	33.9	15.2
	233	34.6	15.6
测定平均值（mg/kg）	255	33.7	15.1
标准偏差（mg/kg）	12	2.4	0.74
相对标准偏差(%)	4.7	7.1	5.0

表 5-34 微波消解法精密度测定结果

消解法	铜	镍	镉
测定结果（mg/kg）	267	39.9	16.5
	259	43.3	18.2
	232	36.6	15.5
	249	38.9	15.8
	235	36.5	15.0
	231	36.0	14.9
测定平均值（mg/kg）	245	38.5	16.0
标准偏差（mg/kg）	15.2	2.79	1.23
相对标准偏差（%）	6.3	7.3	7.7

(2) 飞灰实际样品模拟实验精密度测试数据

取 3 个不同浓度的实际样品，加上空白滤筒一起消解，每个样品平行测定 6 次，模拟实际样品精密度的测定。实验结果表明，铜元素的相对标准偏差为 5.8%~6.3%，镍元素相对标准偏差为 4.5%~7.6%，镉元素相对标准偏差为 1.8%~3.7%。测试结果见表 5-35~5-37。

表 5-35 铜精密度测定结果

测定次数 \ 测定结果 (mg/L)	样品编号		
	1#样品	2#样品	3#样品
1	1.115	0.9932	1.371
2	1.076	1.064	1.458
3	1.106	1.004	1.417
4	1.138	0.9565	1.608
5	1.273	0.8908	1.571
6	1.112	0.9838	1.547
测定平均值 (mg/L)	1.137	0.982	1.495
标准偏差 (mg/L)	0.0697	0.0571	0.0939
相对标准偏差 (%)	6.1	5.8	6.3

表 5-36 镍精密度测定结果

测定次数 \ 测定结果 (mg/L)	样品编号		
	1#样品	2#样品	3#样品
1	0.1897	0.2106	0.2368
2	0.2137	0.2397	0.2283
3	0.2106	0.2342	0.2307
4	0.2166	0.2498	0.2242
5	0.223	0.2046	0.238
6	0.2051	0.2268	0.254
测定平均值 (mg/L)	0.210	0.228	0.235
标准偏差 (mg/L)	0.0115	0.0173	0.0105
相对标准偏差 (%)	5.5	7.6	4.5

表 5-37 镉精密度测定结果

测定次数 \ 测定结果 (mg/L)	样品编号		
	1#样品	2#样品	3#样品
1	0.417	0.520	0.636
2	0.410	0.547	0.660
3	0.411	0.547	0.614
4	0.399	0.557	0.679
5	0.414	0.543	0.671
6	0.420	0.541	0.658
测定平均值 (mg/L)	0.412	0.542	0.653
标准偏差 (mg/L)	0.0072	0.0123	0.0240
相对标准偏差 (%)	1.8	2.3	3.7

5.6.6 正确度的测定

称取飞灰标准物质（RMU010）0.3 g，分别按照 5.7.2 和 5.7.3 进行前处理消解，平行测定 6 次，测试结果见表 5-38 和表 5-39。根据 HJ 168-2020 计算相对误差。编制组实验室内测定铜、镍、镉的相对误差在-3.8%~12.0%之间。

表 5-38 硝酸-高氯酸电热板消解法正确度测定结果

电热板法	铜	镍	镉
测定结果（mg/kg）	265	37.9	15.8
	249	31.4	14.6
	258	32.9	15.3
	260	31.5	13.8
	264	33.9	15.2
	233	34.6	15.6
测定平均值（mg/kg）	255	33.7	15.1
有证标准物质浓度（mg/kg）	251±22	34.4±3.4	15.7±1.5
相对误差（%）	1.6	-2.0	-3.8

表 5-39 硝酸-盐酸微波消解法正确度测定结果

微波消解法	铜	镍	镉
测定结果（mg/kg）	267	39.9	16.5
	259	43.3	18.2
	232	36.6	15.5
	249	38.9	15.8
	235	36.5	15.0
	231	36.0	14.9
测定平均值（mg/kg）	245	38.5	16.0
有证标准物质浓度（mg/kg）	251±22	34.4±3.4	15.7±1.5
相对误差（%）	-2.4	12	1.9

5.6.7 实际样品测定

按照 5.5.4 采集的实际样品，使用 5.5.3.2 电热板消解法，对样品消解，定容到 50.0 ml，使用火焰原子吸收测定，测定结果见表 5-40。

表 5-40 实际样品测定结果（单位：μg/m³）

废铜回收企业采样编号	铜	金属压延加工企业 采样编号	镍
1	196	1	0.67
2	117	2	0.25
3	97.5	3	0.33
4	119	4	0.42
5	118	5	0.08

废铜回收企业采样编号	铜	金属压延加工企业 采样编号	镍
6	60.8	6	0.25
7	139	/	/

5.7 结果的计算与表示

5.7.1 结果计算

滤筒中目标元素的浓度，按照公式（1）计算：

$$\rho = \frac{(\rho_i - \rho_0) \times D \times V}{V_{nd}} \quad (1)$$

式中： ρ ——滤筒中目标元素的浓度， $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ；

ρ_i ——试样中目标元素的浓度， mg/L ；

ρ_0 ——空白试样中目标元素的浓度， mg/L ；

D ——试样稀释倍数；

V ——试样消解后定容体积， ml ；

V_{nd} ——标准状态下（101.325 kPa，273.15 K）干烟气的采样体积， m^3 。

5.7.2 结果表示

测定保留位数与检出限一致，最多保留 3 位有效数字。

5.8 质量保证和质量控制

5.8.1 空白试验

每批样品应至少分析 1 个实验室空白和 1 个现场空白。空白样品中目标元素测定值应低于测定下限。

5.8.2 标准曲线

由于仪器状态、环境温度、试剂纯度和贮存时间等因素的不稳定性，每次测量应绘制标准曲线，标准系列至少 6 个浓度点（包含零浓度），其相关系数不低于 0.999。标准曲线浓度范围可根据样品浓度范围进行适当调整。

5.8.3 连续校准

每 20 个或每批次样品（少于 20 个）应至少分析 1 个标准曲线中间点浓度的标准溶液，其测定结果与标准曲线该点浓度的相对误差应在 $\pm 10\%$ 范围内，否则，应找出原因予以纠正，并待仪器稳定后重新建立标准曲线。

5.8.4 正确度

使用本方法标准时应通过分析适当浓度的有证标准物质或基体加标样品进行验证。

采用有证标准物质时，如果测量值超过标准值的 25%，则停止分析样品，查找原因。

整个分析程序应再次进行验证。

采用加标样品时，根据 EPA Method 29^[5] 每批样品应至少分析 1 个标准曲线中间浓度的加标回收率样品，加标回收率应控制在 75%~125% 之间。

5.8.5 精密度

每 20 个样品或每批次（少于 20 个样品/批）应分析 1 个平行样，平行样相对偏差按公式 2 计算：

$$\text{相对偏差 (\%)} = \frac{|A-B|}{A+B} \times 100 \quad (2)$$

式中：A、B——同一样品 2 次平行测定的结果。

编制组对实验室内和 7 家实验室验证结果进行统计，选择 7 次结果最大值和最小值间的相对偏差作为平行样相对偏差统计。编制组实验室内和 7 家实验室验证结果统计，在 0.3%~19.3% 之间，因此确定平行样相对偏差在 ±20% 以内。

6 方法比对

6.1 方法比对方案

(1) 选取的对比方法情况

根据 HJ 168-2020 中 5.6.1 的要求“新方法标准的目标化合物已有现行环境监测分析方法标准的，应将新方法标准与现行标准进行比对。”本标准的目标化合物为铜、镍、镉，已有现行环境监测分析方法标准《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》（HJ 777-2015）和《空气和废气 颗粒物中铅等金属元素的测定 电感耦合等离子体质谱法》（HJ 657-2013），火焰法与电感耦合等离子体发射光谱法测定浓度范围比较接近，因此将本标准与《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》（HJ 777-2015）进行比对。

根据 HJ 168-2020 中 5.6.2 的要求“修订标准的，除按 5.6.1 的要求进行方法比对外，还应与原标准进行比对”；5.6.4 的要求“适用于工业废水和固定污染源废气监测的方法应至少采集 2 种不同污染源的 actual 样品开展方法比对。若实际样品未检出目标物的，可通过实际样品基体加标的方式获得样品”。编制组拟采集 2 个行业不同污染源的 actual 样品与原标准开展比对，若实际样品未检出，则加入高浓度飞灰样品进行比对。

(2) 方法比对的 actual 样品基本情况

2019 年 12 月，编制组选取某垃圾焚烧厂 1#焚烧炉的净化设施出口采集烟道中的重金属样品，采样当日焚烧炉负荷约为 85%，经现场测定，该烟道内烟气含湿量约为 13%，含氧量约为 9% 左右，烟温为 120 °C~130 °C。现场使用烟尘/气自动采样器进行平行等速采样，每个样品采集时间为 45 min，共采集 7 个样品。

另选取某水泥生产企业进行采样，该公司现有 2 条水泥生产线，原辅料主要为石灰、页岩、砂岩、硫酸渣等，废气中重金属成分可能来源于所用原料。在该公司 2#窑窑尾进行废气采样，经现场测定，该烟道内烟气含湿量约为 10%~11%，含氧量约为 13% 左右，烟温为

120 ℃~130 ℃。现场使用烟尘/气自动采样器进行平行等速采样，每个样品采集时间为 45 min，共采集 7 个样品。

6.2 方法比对过程及结论

6.2.1 汇总统计方法比对试验数据

本标准微波消解前处理方法和 HJ 777-2015 前处理方法一致，因此可以使用实际样品做 2 个方法之间的比对，结果见表 6-1。

表 6-1 实际样品比对记录表（单位：μg/m³）

序号	铜			镍			镉		
	本标准	HJ 777-2015	配对差值	本标准	HJ 777-2015	配对差值	本标准	HJ 777-2015	配对差值
1	0.062	0.056	0.006	0.004	0.004	0	0.0012	0.0010	0.0002
2	0.056	0.050	0.006	0.003	0.003	0	0.0010	0.0010	0
3	0.056	0.050	0.006	0.003	0.003	0	0.0008	0.0008	0
4	0.054	0.052	0.002	0.006	0.007	-0.001	0.0007	0.0007	0
5	0.051	0.050	0.001	0.007	0.006	0.001	0.0007	0.0008	-0.0001
6	0.054	0.053	0.001	0.007	0.007	0	0.0008	0.0010	-0.0002
7	0.049	0.052	-0.003	0.006	0.006	0	0.0008	0.0010	-0.0002
t值	0.083			1.000			0.448		
是否显著性差异	否			否			否		

因样品目标元素未检出，故向实际样品中加入某飞灰实际样品 0.1 g，按照本标准和 HJ 777-2015 前处理进行消解，然后上机测定，比对结果见表 6-2。

表 6-2 实际样品比对记录表（单位：μg/m³）

序号	铜			镍			镉		
	本标准	HJ 777-2015	配对差值	本标准	HJ 777-2015	配对差值	本标准	HJ 777-2015	配对差值
1	186	176	10	30.2	31.7	-1.5	10.1	11.1	-1.0
2	202	182	20	27.1	26.6	0.5	12.2	9.42	2.78
3	195	190	5	28.0	29.4	-1.4	7.45	10.1	-2.65
4	177	191	-14	25.9	28.8	-2.9	10.2	8.57	1.63
5	169	166	3	30.5	28.0	2.5	9.83	10.0	-0.17
6	180	192	-12	26.3	28.9	-2.6	9.21	8.26	0.95
7	181	163	19	26.1	27.4	-0.7	7.82	8.11	-0.29
t值	0.849			-1.349			0.264		
是否显著性差异	否			否			否		

6.2.2 方法比对结论

（1）检出限比对结论

将 2 种方法的方法检出限进行比较, 结果见表 6-3。从表 6-3 中可以看出, HJ 777-2015 检出限比本标准的方法检出限低, 原因是电感耦合等离子体发射光谱的灵敏度比火焰原子吸收分光光度计要高。

表 6-3 本标准与 HJ 777-2015 标准方法检出限的比较

测定元素	方法检出限 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	
	HJ 777-2015	本标准
铜	0.9	3
镍	0.9	4
镉	0.8	2

(2) 实际样品比对结论

计算结果表明本标准方法与《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》(HJ 777-2015) 的测定结果之间无显著性差异。

6.2.3 对方法比对结论进行原因分析, 对标准实施提出建议

本标准微波消解前处理与《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》(HJ 777-2015) 一致, 样品经消解后分别使用电感耦合等离子体发射光谱和火焰原子吸收分光光度计测定, 铜、镍、镉在这两种仪器测定中干扰较少, 另外固定源废气中的重金属大多经过高温燃烧后排出, 一些有机物和其他干扰物在高温过程中已燃烧为气态污染物排出, 所以固定污染废气中金属元素经消解后基体干扰较少, 所以本标准与《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》(HJ 777-2015) 测定结果间无显著性差异。

6.3 标准样品比对及结论

由于固定污染源废气样品无法采集平行样品, 编制组使用空白滤筒中加入有证标准样品来模拟实际样品。使用有证标准样品 (RMU010) 0.3 g, 分别按照 2 种方法进行前处理分析。采用 HJ 777-2015 方法和本标准方法进行测定, 记录 2 种方法的测定结果, 对测定结果进行 t 检验来验证 2 种方法的测定结果是否具有显著性差异。配对测定结果见表 6-4、表 6-5。

表 6-4 电热板法配对测定记录表 (单位: mg/kg)

序号	铜			镍			镉		
	本标准	HJ 777-2015	配对差值	本标准	HJ 777-2015	配对差值	本标准	HJ 777-2015	配对差值
1	265	264	1	37.9	34.6	3.3	15.8	15.1	0.7
2	249	257	-8	31.4	34.5	-3.1	14.6	14.6	0.0
3	258	258	0	32.9	35.3	-2.4	15.3	14.7	0.6
4	260	256	4	31.5	34.6	-3.1	13.8	14.7	-0.9
5	264	263	1	33.9	35.1	-1.2	15.2	14.8	0.4
6	233	264	-31	34.6	35.7	-1.1	15.6	15.2	0.4
7	288	245	43	36.7	37.7	-1.0	15.7	13.8	1.9

t值	0.173	-1.480	1.398
是否显著性差异	否	否	否

表 6-5 微波法配对测定记录表（单位：mg/kg）

序号	铜			镍			镉		
	本标准	HJ 777-2015	配对差值	本标准	HJ 777-2015	配对差值	本标准	HJ 777-2015	配对差值
1	267	260	7	39.9	33.9	6.0	16.5	15.4	1.1
2	258	305	-47	43.3	40.9	2.4	18.2	18.0	0.2
3	232	283	-51	36.6	37.1	-0.5	15.5	16.6	-1.1
4	248	299	-51	38.9	37.2	1.7	15.8	16.9	-1.1
5	234	264	-30	36.5	35.8	0.7	15.0	16.8	-1.8
6	230	244	-14	36.0	37.0	-1.0	14.9	16.9	-2.0
7	288	276	12	36.7	37.4	-0.7	17.0	15.7	1.3
t值	-2.436			1.321			-0.951		
是否显著性差异	否			否			否		

由表可知，经计算，在实验 7 次的情况下，本方法与 HJ 777-2015 测定结果的 t 值均小于 $t_{0.05,6}=2.447$ ，计算结果表明本标准方法与《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》（HJ 777-2015）的测定结果之间无显著性差异。

6.4 与原标准比对

选取了一家水泥生产企业，该企业现有 2 条水泥生产线，原辅料主要为石灰、页岩、砂岩、硫酸渣等。废气中重金属成分可能来源于所用原料。在该公司 2#窑窑尾进行废气采样。经现场测定，该烟道内烟气含湿量约为 10%~11%，含氧量约为 13%左右，烟温为 120℃~130℃。将石英滤筒装入采样枪，使用型烟尘采样器进行平行等速采样，共采集 7 个样品，采样完毕后小心取出滤筒将封口向内折叠，竖直放回滤筒盒内；现场携带 2 个空白滤筒不进行采样，与采集的样品一同带回实验室进行测定。因样品目标元素未检出，故向实际样品中加入某高浓度飞灰实际样品 0.2 g，按照原标准和本标准前处理方式（电热板消解法）分别消解，然后上机测定，比对结果见表 6-6。

表 6-6 水泥行业与原标准比对结果（单位：μg/m³）

序号	镉			镍		
	本标准	HJ/T 64.1-2001	配对差值	本标准	HJ/T 63.1-2001	配对差值
1	57.7	55.0	2.67	10.25	9.58	0.67
2	66.6	60.8	5.83	11.83	10.2	1.67
3	55.4	57.8	-2.33	9.42	11.9	-2.50
4	51.3	57.5	-6.25	11.75	9.92	1.83
5	53.2	48.8	4.33	9.92	11.4	-1.50
6	53.9	49.8	4.08	11.25	10.7	0.58

7	52.4	55.0	-2.58	10.63	11.4	-0.77
t值	0.484			-0.012		
是否具有显著性差异	否			否		

选取了 1 家平板玻璃制造企业，该公司现有 2 条浮法玻璃生产线，所有原辅料主要为中硅砂、白云石、石灰石、长石、硅砂、纯碱、煤粉等。废气中重金属成分可能来源于所用原料矿石和煤粉中含有的重金属元素。在该公司 2#窑炉废气总排口进行废气采样。经现场测定，该烟道内烟气含水量约为 4%~5%，含氧量约为 10%左右，烟温为 50℃~60℃，流速约为 6 m/s 左右。将石英滤筒装入采样枪，使用崂应 3012H 型烟尘采样器进行平行等速采样，共采集 7 个样品，采样完毕后小心取出滤筒将封口向内折叠，竖直放回滤筒盒内；现场携带 2 个空白滤筒不进行采样，与采集的样品一同带回实验室进行测定。因样品目标元素未检出，故向实际样品中加入 0.1 g 飞灰标准物质（RMU010），按照原标准和本标准前处理方式分别消解，然后上机测定，比对结果见表 6-7。

表 6-7 平板玻璃行业与原标准比对结果（单位：μg/m³）

序号	镉			镍		
	本标准	HJ/T 64.1-2001	配对差值	本标准	HJ/T 63.1-2001	配对差值
1	2.67	2.75	-0.08	6.25	5.42	0.83
2	3.00	2.50	0.50	6.08	5.67	0.42
3	3.00	2.58	0.42	5.58	5.33	0.25
4	2.50	3.08	-0.58	5.33	5.83	-0.50
5	3.33	2.42	0.92	4.92	5.08	-0.17
6	2.58	2.42	0.17	5.92	5.25	0.67
7	2.54	2.55	-0.01	5.66	5.5	0.17
t值	1.043			1.361		
是否具有显著性差异	否			否		

综上，本标准采集水泥行业、平板玻璃制造行业废气进行比对，与原标准无显著性差异。

7 方法验证

7.1 方法验证方案

按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）的规定，组织 7 家有资质的实验室进行方法验证，参与方法验证的实验室、验证人员的基本情况以及方法验证方案如下。

7.1.1 参与方法验证的实验室、验证人员的基本情况

表 7-1 参与方法验证的实验室、验证人员的基本情况

编号	验证单位	验证人员	验证人员职称	参加分析工作年限
----	------	------	--------	----------

编号	验证单位	验证人员	验证人员职称	参加分析工作年限
1	湖北省生态环境监测中心站	严 格	工程师	4
		廖 颖	工程师	13
		贺小敏	主任	12
2	广西壮族自治区生态环境监测中心	卢 秋	工程师	13
		何 宇	工程师	7
3	天津市滨海新区生态环境监测中心	史凤红	工程师	3
		李 舫	工程师	13
		杨博然	助理工程师	1
4	华测检测认证集团北京有限公司	任晓利	/	3
		包静雯	/	1
5	国检测试控股集团京诚检测有限公司	张宗明	工程师	5
		辛维华	助理工程师	6
		吴 玲	助理工程师	3
6	天津市宇相津准科技有限公司	张明贺	工程师	11
7	天津市环科检测技术有限公司	王乃丽	正高级工程师	26
		赵 薇	工程师	9
		郭丽雯	工程师	15

7.1.2 方法验证具体方案

(1) 方法检出限的验证

使用编制组提供的滤筒作为空白滤筒,开始消解前向 7 个空白滤筒中分别加入浓度为预期方法检出限 3 倍~5 倍的镉、铜、镍标准溶液,然后采用电热板消解法或者微波消解法消解滤筒并用火焰原子吸收分光光度计分析,经标准曲线得到消解样品中测定值后,计算其标准偏差和检出限。再以污染源废气采样量 0.600 m^3 (标准状态干烟气),样品预处理定容体积为 50.0 ml ,计算其在颗粒物中的检出限

(2) 正确度的验证

有证标准物质的测定:分别取 0.1 g (样品 1)、 0.3 g (样品 2)、 0.5 g (样品 3) 飞灰标准物质各 6 份(消解定容后的低浓度分别是铜 0.502 mg/L 、镍 0.069 mg/L 、镉 0.031 mg/L ,中浓度分别是铜 1.51 mg/L 、镍 0.206 mg/L 、镉 0.094 mg/L ,高浓度分别是铜 2.51 mg/L 、镍 0.344 mg/L 、镉 0.157 mg/L),低浓度的标准物质镉和镍浓度在测定下限附近,中浓度中铜的浓度在曲线中间点附近,高浓度中铜的浓度在曲线线性范围 90%附近。按全程序每个样品平行测定 6 次,分别计算各浓度样品的相对误差。

实际样品的测定:编制组模拟废气采样并向滤筒中加入 3 个浓度水平的实际样品。飞灰实际样品的取样量分别为 0.1 g (样品 4)、 0.3 g (样品 5)、 0.5 g (样品 6),消解定容后铜、镍、镉浓度范围 $110\text{ }\mu\text{g/m}^3\sim 850\text{ }\mu\text{g/m}^3$ 、 $6.5\text{ }\mu\text{g/m}^3\sim 43.1\text{ }\mu\text{g/m}^3$ 、 $30\text{ }\mu\text{g/m}^3\sim 200\text{ }\mu\text{g/m}^3$ 。3 个元素浓度范围包含表 2-2 中地方排放标准限值。按全程序每个样品平行测定 6 次,分别计算各浓度样品的加标回收率。

(3) 精密度的验证

有证标准物质的测定:分别取 0.1 g (样品 1)、 0.3 g (样品 2)、 0.5 g (样品 3) 飞灰标准物质各 6 份(消解定容后的低浓度分别是铜 0.502 mg/L 、镍 0.069 mg/L 、镉 0.031 mg/L ,

中浓度分别是铜 1.51 mg/L、镍 0.206 mg/L、镉 0.094 mg/L，高浓度分别是铜 2.51 mg/L、镍 0.344 mg/L、镉 0.157 mg/L），低浓度的标准物质镉和镍浓度在测定下限附近，中浓度中铜的浓度在曲线中间点附近，高浓度中铜的浓度在曲线线性范围 90%附近。按全程序每个样品平行测定 6 次，分别计算各浓度样品的平均值、标准偏差、相对标准偏差等参数。

实际样品的测定：编制组分别选择一家水泥生产企业和一家玻璃生产企业进行采样，采样过程按照 5.7 开展，向采样后的滤筒中加入 3 个浓度水平的飞灰实际样品。飞灰实际样品的取样量分别为 0.1 g（样品 4）、0.3 g（样品 5）、0.5 g（样品 6），消解定容后铜、镍、镉浓度范围 110 $\mu\text{g}/\text{m}^3 \sim 850 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、6.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3 \sim 43.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、30 $\mu\text{g}/\text{m}^3 \sim 200 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。3 个元素浓度范围包含表 2-2 中地方排放标准限值。按全程序每个样品平行测定 6 次，分别计算各浓度样品的平均值、标准偏差、相对标准偏差等参数。

7.2 方法验证过程及结论

7.2.1 方法验证过程

（1）筛选有资质的 7 家验证单位，向验证单位提供方法草案、验证方案、标准溶液和验证报告格式。验证单位按照方法草案准备实验用品，在规定时间内完成验证实验并反馈验证结果报告。在方法验证前，编制组对参加验证的操作人员进行了培训。提供方法验证过程中所用的试剂和材料、仪器和设备及分析步骤应符合方法相关要求。

（2）验证数据的收集、确认、汇总和统计。

7.2.2 方法验证结论

（1）方法检出限

7 家实验室测定铜的检出限为 2 $\mu\text{g}/\text{m}^3 \sim 3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ，测定下限为 8 $\mu\text{g}/\text{m}^3 \sim 12 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ；7 家实验室测定镍的检出限为 0.7 $\mu\text{g}/\text{m}^3 \sim 4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ，测定下限为 3 $\mu\text{g}/\text{m}^3 \sim 16 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ；7 家实验室测定镉的检出限为 0.2 $\mu\text{g}/\text{m}^3 \sim 2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ，测定下限为 1 $\mu\text{g}/\text{m}^3 \sim 8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

（2）方法正确度

7 家实验室分别对铜浓度分别为 0.502 mg/L、1.51 mg/L、2.51 mg/L，镉浓度分别为 0.031 mg/L、0.094 mg/L、0.157 mg/L，镍浓度分别为 0.069 mg/L、0.206 mg/L、0.344 mg/L 的飞灰标准物质进行了 6 次重复测定：铜相对误差分别为 -6.2%~7.2%、-5.9%~10%、-5.6%~8.0%，镍相对误差分别为 -7.6%~24%、-3.5%~15%、-3.2%~14%，镉相对误差分别为 -1.3%~17%、-2.6%~12%、-3.2%~10%，铜相对误差最终值分别为 2.6% $\pm$ 11%、1.6% $\pm$ 12%、0.9% $\pm$ 11%，镍相对误差最终值分别为 3.0% $\pm$ 20%、3.7% $\pm$ 12%、2.6% $\pm$ 12%，镉相对误差最终值分别为 5.5% $\pm$ 14%、4.6% $\pm$ 10%、4.4% $\pm$ 11%。

7 家实验室对飞灰实际样品进行测定，铜的加标回收率分别为 80.9%~122%、80.0%~129%、80.2%~126%；镍的加标回收率分别为 94.7%~108%、88.0%~123%、89.0%~121%；镉的加标回收率分别为 93.4%~121%、96.1%~117%、94.7%~117%。铜的加标回收率最终值为 104% $\pm$ 25.4%、104% $\pm$ 28.4%、105% $\pm$ 27.5%，镍的加标回收率最终值为 102% $\pm$ 11.0%、103% $\pm$ 22.2%、102% $\pm$ 20.8%，镉的加标回收率最终值为 103% $\pm$ 17.7%、102% $\pm$ 15.5%、103% $\pm$ 14.0%。

(3) 方法精密度

7家实验室分别对飞灰实际样品进行了6次平行测定：铜实验室内相对标准偏差分别为0.8%~3.7%、0.9%~3.4%、0.7%~3.0%，镍实验室内相对标准偏差分别为1.4%~15%、0.9%~4.8%、1.0%~4.8%，镉实验室内相对标准偏差分别为0.7%~4.8%、1.2%~3.8%、1.5%~4.6%；铜实验室间相对标准偏差分别为13%、14%、14%，镍实验室间相对标准偏差分别为5.5%、11%、11%，镉实验室间相对标准偏差分别为8.6%、7.8%、6.8%；铜重复性限分别为11 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、31 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、46 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，镍重复性限分别为2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，镉重复性限分别为4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、16 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ；铜再现性限分别为62 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、204 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、336 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，镍再现性限分别为2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、13 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，镉再现性限分别为12 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、31 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、47 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

7家实验室分别对称取3个不同质量的飞灰标准物质进行了测定和统计。铜实验室内相对标准偏差分别为1.1%~3.8%、1.3%~7.9%、0.6%~2.5%，镍实验室内相对标准偏差分别为3.9%~8.2%、2.3%~4.0%、2.1%~3.9%，镉实验室内相对标准偏差分别为3.0%~13%、2.0%~8.0%、2.5%~4.9%；铜实验室间相对标准偏差分别为1.7%、5.0%、4.8%，镍实验室间相对标准偏差分别为8.5%、6.7%、8.1%，镉实验室间相对标准偏差分别为7.9%、6.6%、6.9%；铜重复性限分别为3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、13 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，镍重复性限分别为1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，镉重复性限分别为1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ；铜再现性限分别为4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、25 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、36 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，镍再现性限分别为2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，镉再现性限分别为1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

(4) 显著性差异检验

对电热板消解和微波消解两种不同处理方法的标准样品监测结果进行显著性差异检验，检验结果见表 7-2。两种前处理方法没有显著性差异。

表 7-2 两种前处理方法差异性比较（单位：mg/kg）

序号	铜			镍			镉		
	电热板	微波	配对差值	电热板	微波	配对差值	电热板	微波	配对差值
1	265	267	-2	37.9	39.9	-2	15.8	16.5	-0.7
2	249	259	-10	31.4	43.3	-11.9	14.6	18.2	-3.6
3	258	232	26	32.9	36.6	-3.7	15.3	15.5	-0.2
4	260	249	11	31.5	38.9	-7.4	13.8	15.8	-2
5	264	235	29	33.9	36.5	-2.6	15.2	15.0	0.2
6	233	231	2	34.6	36.0	-1.4	15.6	14.9	0.7
7	276	265	11	37.0	35.8	1.2	16.7	14.6	2.1
8	263	266	-3	33.1	33.1	0	17.0	17.2	-0.2
9	272	271	1	34.0	35.7	-1.7	16.9	14.6	2.3
10	267	257	10	34.4	35.3	-0.9	17.8	14.4	3.4
11	259	261	-2	37.3	33	4.3	16.8	15.9	0.9
12	268	267	1	36.6	32.4	4.2	18.2	16.5	1.7
t值	1.814			-1.401			0.686		
是否显著性差异	否			否			否		

8 标准修订说明

本标准是对《大气固定污染源 镍的测定 火焰原子吸收分光光度法》(HJ/T 63.1-2001)、《大气固定污染源 镉的测定 火焰原子吸收分光光度法》(HJ/T 64.1-2001)的进行修订,本标准修订的主要内容为:

- (1) 适用范围删除无组织废气
适用范围中删除“无组织排放”的内容,是因为重金属无组织排放的采样、样品前处理、样品分析与环境空气中重金属的监测技术相近,将无组织排放与环境空气监测放在同一标准中,更符合实际工作的流程。并且现行标准 HJ 657 和 HJ 777 可满足铜、镍、镉无组织排放监测需求。原标准 HJ 63.1 和 HJ 64.1 无组织排放监测部分仍现行有效,因此适用范围修改不会影响实际监测工作。
 - (2) 增加微波消解方法
原标准的样品前处理只有电热板消解方法,本标准样品前处理增加了微波消解方法。
 - (3) 铜、镍、镉元素的测定整合为一个标准方法
原标准镉、镍 2 个元素的测定涉及 2 个标准,本标准对原标准进行整合,同时增加了固定污染源废气中铜的火焰原子吸收分光光度法,统一了同类分析方法的预处理和测定过程。
 - (4) 补充完善了各元素方法检出限和测定下限
原标准只给出了检出限,本标准按 HJ 168-2020 方法经方法验证确定了铜、镍、镉元素的方法检出限和测定下限。
 - (5) 完善干扰部分内容
在原标准的基础上,编制组实验室内进行干扰实验。
 - (6) 增加质量保证和质量控制要求
原标准方法没有质量保证和质量控制内容,本标准根据验证数据,对固定污染源废气中铜、镍、镉等元素的测定提出了质量保证和质量控制要求。
- 鉴于以上几点对原标准进行修订,标准修订内容比对见表 8-1。

表 8-1 标准修订内容比对

修订内容	原标准	本标准
适用范围	大气固定污染源有组织 和无组织排放	固定污染源废气
测定元素	镍、镉	铜、镍、镉
检出限、测定下限	检出限	根据 HJ 168-2020 要求进行确定
消解方式	电热板消解	电热板消解、微波消解
消解用酸量	镉、镍: 40 ml 硝酸、5 ml 高氯酸	镉、镉、镍: 30 ml 硝酸、1 ml 高氯酸
质量保证和质量控制	无	增加实验室空白、精密度、准确度等控制要求

9 与开题报告的差异说明

本标准与开题报告的差别有以下几方面：

（1）标准的题目有差异，开题报告的题目为“固定污染源废气 镍等金属元素的测定 原子吸收分光光度法”。在开题论证会上经过专家研讨，将题目修改为“固定污染源废气 铜、镍、镉的测定 火焰原子吸收分光光度法”。

（2）目标化合物原为“镍等金属元素”，并未明确目标元素的数量和种类，编制组统计排放标准和现行的方法标准，根据仪器的测定范围，编制组提出目标元素范围，经过专家组质询讨论后，目标元素明确为铜、镍、镉。其中镍、镉为制修订标准的目标元素，铜元素没有原子吸收分光光度法标准。

（3）适用范围中删除“无组织排放”的内容，因为重金属无组织排放的采样、样品前处理、样品分析与环境空气中重金属的监测技术相近，将无组织排放与环境空气监测放在同一标准中，更符合实际工作的流程。并且现行标准 HJ 657 和 HJ 777 可满足铜、镍、镉无组织排放监测需求。原标准 HJ 63.1 和 HJ 64.1 无组织排放监测部分仍现行有效，因此适用范围修改不会影响实际监测工作。

10 标准征求意见稿技术审查情况

2024 年 10 月 11 日，生态环境部生态环境监测司组织召开《固定污染源废气 铜、镍、镉的测定 火焰原子吸收分光光度法》（项目统一编号：2019-6-1）。专家组听取标准主编单位所作的文本和编制说明的内容介绍，经质询、讨论，形成以下意见：

- 一、标准主编单位提供材料内容齐全、内容较完整；
- 二、标准主编单位对国内外方法标准和文献进行了较充分调研；
- 三、标准定位准确、技术路线可行，方法验证内容完善；

专家通过该标准征求意见稿的审查，建议按照以下意见修改完善后，提请公开征求意见：

1、编制说明中完善背景校正及光谱干扰、空白试验、标准溶液及样品保存时间相关内容，细化验证方案内容表述；

2、标准文本中修改完善计算公式，按照编制说明修改的内容调整文本对应内容；按照《环境监测 分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020），《环境保护标准编制出版技术指南》（HJ 565-2010）的相关要求进行标准文本和编制说明进行编辑性修改。

11 标准实施建议

无。

12 参考文献

- [1] 窦薛楷.浅谈铜的污染及危害[J]. 科技经济导刊.2017,08,22-24.
- [2] 《大气污染物综合排放标准》(GB 16297-1996)[S].

- [3] 《无机化学工业污染物排放标准》（GB 31573-2015）[S].
- [4] 《电池工业污染物排放标准》(GB 30484-2013)[S].
- [5] 《铜、镍、钴工业污染物排放标准》（GB 25467-2010）[S].
- [6] 《铜、镍、钴工业污染物排放标准》（GB 25467-2010）[S].
- [7] 《锡、锑、汞工业污染物排放标准》（GB 30770-2014）[S].
- [8] 《再生铜、铝、铅、锌工业污染物排放标准》（GB 31574-2015）[S].
- [9] 《石油炼制工业污染物排放标准》（GB 31570-2015）[S].
- [10] ISO 9855:1983 Ambient air - Determination of the particulate lead content of aerosols collected on filters - Atomic absorption spectrometric method[S].
- [11] ISO8518:2001 etermination of particulate lead and lead compounds - Flame or electrothermal atomic absorption spectrometric method[S].
- [12] ISO 11174:1996 Workplace air - Determination of particulate cadmium and cadmium compounds - Flame and electrothermal atomic absorption spectrometric method[S].
- [13] ISO 15202-3:2004Workplace air - Determination of metals and metalloids in airborne particulate matter by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry - Part 3: Analysis[S].
- [14] EPA method 12: Determination of inorganic lead emission from stationary sources[S]
- [15] Method-104 Determination of beryllium emissions from stationary sources[S].
- [16] Method 29 Determination of metals emissions from stationary sources[S].
- [17] EPA IO-3.1:Selection,Preparation and Extraction of Filter Material[S].
- [18] EPA IO-3.2:Determination of Metals in Ambient Particulate Matter Using Atomic Absorption (AA) Spectroscopy[S].
- [19] Method 3015A:Microwave Assisted Acid Digestion of Aqueous Samples and Extracts[S].
- [20] Method 3020A:Acid Digestion of Aqueous Samples and Extracts for Total Metals for Analysis by GFAA Spectroscopy[S].
- [21] 《空气和废气 颗粒物中铅等金属元素的测定 电感耦合等离子体质谱法》（HJ 657-2013）[S].
- [22] 《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》（HJ 777-2015）[S].
- [23] 徐国津,张妍,胡财平.两种方法测定固定污染源废气中铅的比对研究[J].环境科学导刊,2015,34(3):98-101.
- [24] 王燕萍,陈丰,刘芳.大气颗粒物滤膜样品的消解方法优化[J].兰州大学学报（自然科学版）,2009,45(6):23-25.
- [25] 廖可宾,刘爱群,聂西度等. 大气颗粒物中微量金属元素的质谱分析[J].武汉理工大学学报,2006,28(12):51-54.
- [26] 邹本东,徐子优,华蕾.密闭微波消解电感耦合等离子体发射光谱(ICP-AES)法同时测定大气颗粒物 PM₁₀ 中的 18 种无机元素[J].中国环境监测,2007(01):6-10.
- [27] 刘仙娜,冷家峰,邓保军.石墨炉原子吸收分光光度法测定大气颗粒物中的镍[J].化学分析

计量,2002,11(4):28-29.

[28] 黎阳明,段学新. 大气颗粒物中金属元素测定消解方法浅探[J].环境科学导刊,2016,35(3):105-108.

[29] 赵小学,王西岳,毕越,等.典型滤筒在废气无机元素监测中的适用性研究[J].中国测试,2017,43(07):54-56.

[30] 李建陶,曾鸣.生活垃圾焚烧飞灰矿物学特性及重金属分布[J]环境科学,2018,39 (10) : 4834-4840.

[31] 候霞丽,李晓东,等.垃圾焚烧飞灰中主要元素的深度分布及形态,2015,49 (5) : 930-937.

[32] 《固体废物 镍和铜的测定 火焰原子吸收分光光度法》(HJ 751-2015) [S].

[33] 《土壤和沉积物 铜、锌、铅、镍、铬的测定 火焰原子吸收分光光度法》(HJ 491-2019) [S].

[34] 《固体废物 铅、锌和镉的测定 火焰原子吸收分光光度法》(HJ 786-2016) [S].

附件一 方法验证报告

方法验证报告

方法名称：固定污染源废气 铜、镍、镉的测定 火焰原子吸收分光光度法

项目承担单位：天津市生态环境监测中心

项目协作单位：山东省淄博生态环境监测中心

验证单位：湖北省生态环境监测中心站、广西壮族自治区生态环境监测中心、天津市滨海新区生态环境监测中心、华测检测认证集团北京有限公司、国检测试控股集团京诚检测有限公司、天津市宇相津淮科技有限公司、天津市环科检测技术有限公司

项目负责人及职称：王静（高级工程师）

通讯地址：天津市南开区复康路 19 号 电话：18502298392

报告编写人及职称：王静（高级工程师）

报告日期：2022 年 8 月 4 日

1 原始测试数据

参加验证的实验室及人员基本情况、仪器使用情况及试剂使用情况，见表 1.1～表 1.3。其中，实验室编号 1 为湖北省生态环境监测中心站，实验室编号 2 为广西壮族自治区生态环境监测中心，实验室编号 3 为天津市滨海新区生态环境监测中心，实验室编号 4 为华测检测认证集团北京有限公司，实验室编号 5 为国检测试控股集团京诚检测有限公司，实验室编号 6 为天津市宇相津准科技有限公司，实验室编号 7 为天津市环科检测技术有限公司。本标准验证实验中国检测试控股集团京诚检测有限公司、天津市宇相津准科技有限公司、天津市环科检测技术有限公司使用微波消解前处理方式，其余实验室使用电热板消解前处理方式。

1.1 实验室基本情况

表 1.1 参加验证的人员情况登记表

验证单位	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
湖北省生态环境 监测中心站	严 格	女	31	工程师	化学工程	4
	廖 颖	女	38	工程师	分析化学	13
	贺小敏	女	38	主任	食品科学	12
广西壮族自治区生态 环境监测中心	卢 秋	女	35	工程师	环境工程	13
	何 宇	女	34	工程师	应用化学	7
天津市滨海新区生态 环境监测中心	史凤红	女	37	中级	环境工程	13
	李 舫	女	45	中级	资源环境与城 乡管理	16
	杨博然	女	30	助理	环境工程	1
华测检测认证集团 北京有限公司	任晓利	女	27	/	环境工程	3
	包静雯	女	23	/	医学检验与检 疫技术	1
国检测试控股集团京 诚检测有限公司	张宗明	男	31	工程师	植物保护	5
	辛维华	男	28	助理工程师	应用化工技术	6
	吴 玲	男	24	助理工程师	海洋资源与环 境	3
天津市宇相津准科技 有限公司	张明贺	男	35	工程师	应用化学	11
天津市环科检测技术 有限公司	王乃丽	女	49	正高级工程师	环境保护	26
	赵 薇	女	33	工程师	环境工程	9
	郭丽雯	女	38	工程师	化学工程与工 艺	15

表 1.2 使用仪器情况登记表

验证单位	仪器名称	规格型号	仪器出厂编号	性能状况
湖北省生态环境 监测中心站	原子吸收分光光度计	PinAAcle900T	PTDS15020302	良好
	电热板	DRJ	DRJ-1-88K	良好
广西壮族自治区 生态环境监测中心	原子吸收分光光度计	PinAAcle 900T	PTAS12122603	良好
	微控数显电热板	EG37B	131023G5209	良好
天津市滨海新区 生态环境监测中心	原子吸收分光光度计	ContrAA700	161K0579	良好
	智能型电热板	EH203B	120109E7123	良好
华测检测认证集团 北京有限公司	电热板	EG35A plus 型	161108G8157	良好
	原子吸收分光光度计	A3F-13	23-0930-01-0007	良好
	原子吸收分光光度计	AA7000F	A30784900221AE	良好
国检测试控股集团 京诚检测有限公司	原子吸收分光光度计	日立 Z-2000	2134-004	良好
	微波消解仪	MARS6	MJ2449	良好
天津市宇相津准 科技有限公司	原子吸收分光光度计	240FSAA	MY17150003	良好
	微波消解仪	TOPEX	14011706064	良好
天津市环科检测 技术有限公司	原子吸收分光光度计	ZEEnit 700P	150Z7P1114	良好
	微波消解仪	MARS X press	MD5569	良好

表 1.3 使用试剂及溶剂登记表

验证单位	名称	生产厂家、规格	纯化处理方法
湖北省生态环境 监测中心站	硝酸	阿拉丁 3.8 L/瓶	无
	高氯酸	国药集团化学试剂有限公司 500 ml/瓶	无
广西壮族自治区 生态环境 监测中心	硝酸	德国默克公司 分析级 2.5 L/瓶	无
	高氯酸	国药集团化学试剂有限公司 优级纯 500 ml/瓶	无
天津市滨海新 区生态环境 监测中心	硝酸	天津风船化学试剂科技有限公司 500 ml/瓶	无
	高氯酸	天津市鑫源化工有限公司 500 ml/瓶	无
华测检测认证 集团北京有限 公司	硝酸	天津市科密欧化学试剂有限公司/500 ml	无
	高氯酸	天津政成化学制品有限公司/500 ml	无
国检测试控股 集团京诚检测 有限公司	硝酸	西陇化工股份有限公司 优级纯 500 ml/瓶	无
	盐酸	广州化学试剂厂 优级纯 500 ml/瓶	无
天津市宇相津 准科技有限公 司	硝酸	天津市科密欧化学试剂有限公司 优级纯	无
	盐酸	天津市科密欧化学试剂有限公司 优级纯	无
天津市环科检 测技术有限公 司	硝酸	天津市科密欧化学试剂有限公司（GR）， 500 ml/瓶	无
	盐酸	天津市科密欧化学试剂有限公司（GR）， 500 ml/瓶	无

1.2 方法检出限、测定下限测试数据

7 家实验室采用火焰原子吸收分光光度法对样品空白加标按照《固定污染源废气 铜、镍、镉的测定 火焰原子吸收分光光度法》（标准草案）中样品分析的全部步骤进行处理和测定，计算 $n=7$ 次平行测定的标准偏差，按 HJ 168-2020 中检出限的计算公式得出方法检出限和测定下限，空白加标样品浓度是检出限的 3~5 倍，其中检出限以污染源废气采样量为 0.600 m^3 （标准状态干烟气），样品预处理定容体积为 50 ml 时计算。测试数据见表 1.4~表 1.10。

表 1.4 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：湖北省生态环境监测中心站

测试日期：2022 年 06 月 10 日

平行样品编号		铜	镍	镉
测定结果 (mg/L)	1	0.083	0.081	0.087
	2	0.086	0.093	0.081
	3	0.091	0.096	0.077
	4	0.084	0.084	0.072
	5	0.077	0.079	0.085
	6	0.094	0.088	0.086
	7	0.097	0.082	0.092
平均值 (mg/L)		0.087	0.086	0.083
标准偏差 (mg/L)		0.00695	0.00641	0.00672
t 值		3.143	3.143	3.143
检出限 (mg/L)		0.022	0.021	0.022
检出限 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		2	2	2
测定下限 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		8	8	8

表 1.5 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：广西壮族自治区生态环境监测中心

测试日期：2020 年 11 月 2 日-12 日、2022 年 6 月 14 日

平行样品编号		铜	镍	镉
测定结果 (mg/L)	1	0.068	0.201	0.096
	2	0.062	0.166	0.096
	3	0.064	0.181	0.097
	4	0.062	0.186	0.090
	5	0.066	0.187	0.088
	6	0.067	0.178	0.089
	7	0.071	0.175	0.090
平均值 (mg/L)		0.066	0.179	0.092

标准偏差 (mg/L)	0.0033	0.011	0.0039
t 值	3.143	3.143	3.143
检出限 (mg/L)	0.02	0.04	0.02
检出限 (μg/m ³)	2	4	2
测定下限 (μg/m ³)	8	16	8

表 1.6 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位: 天津市滨海新区生态环境监测中心

测试日期: 2022 年 06 月 15 日

平行样品编号		铜	镍	镉
测定结果 (mg/L)	1	0.104	0.042	0.099
	2	0.096	0.039	0.097
	3	0.109	0.041	0.093
	4	0.120	0.041	0.096
	5	0.102	0.042	0.080
	6	0.091	0.034	0.083
	7	0.104	0.040	0.084
平均值 (mg/L)		0.104	0.040	0.090
标准偏差 (mg/L)		0.009	0.003	0.008
t 值		3.143	3.143	3.143
检出限 (mg/L)		0.029	0.009	0.024
检出限 (μg/m ³)		3	0.7	2
测定下限 (μg/m ³)		12	3	8

表 1.7 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位: 华测检测认证集团北京有限公司

测试日期: 2020 年 9 月 29 日

平行样品编号		铜	镍	镉
测定结果 (mg/L)	1	0.068	0.088	0.024
	2	0.064	0.090	0.024
	3	0.064	0.086	0.023
	4	0.068	0.091	0.0250
	5	0.061	0.094	0.026
	6	0.061	0.095	0.029
	7	0.068	0.094	0.024
平均值 (mg/L)		0.065	0.091	0.025

标准偏差 (mg/L)	0.0032	0.0034	0.0020
t 值	3.143	3.143	3.143
检出限 (mg/L)	0.02	0.02	0.007
检出限 (μg/m ³)	2	2	0.6
测定下限 (μg/m ³)	8	8	3

表 1.8 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：国检测试控股集团京诚检测有限公司

测试日期：2024 年 10 月 28 日

平行样品编号		铜	镍	镉
测定结果 (mg/L)	1	0.093	0.105	0.018
	2	0.113	0.095	0.018
	3	0.101	0.110	0.019
	4	0.105	0.105	0.021
	5	0.093	0.090	0.019
	6	0.101	0.100	0.019
	7	0.109	0.090	0.022
平均值 (mg/L)		0.102	0.0994	0.019a
标准偏差 (mg/L)		0.0075	0.0078	0.0017
t 值		3.143	3.143	3.143
检出限 (mg/L)		0.0236	0.0245	0.0053
检出限 (μg/m ³)		2	3	0.5
测定下限 (μg/m ³)		8	12	2

表 1.9 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：天津市宇相津准科技有限公司

测试日期：2024 年 10 月 26 日

平行样品编号		铜	镍	镉
测定结果 (mg/L)	1	0.090	0.112	0.057
	2	0.108	0.094	0.061
	3	0.112	0.104	0.068
	4	0.111	0.091	0.071
	5	0.104	0.097	0.063
	6	0.097	0.104	0.071
	7	0.098	0.089	0.073
平均值 (mg/L)		0.103	0.099	0.066

标准偏差 (mg/L)	0.00817	0.00828	0.00602
t 值	3.143	3.143	3.143
检出限 (mg/L)	0.026	0.026	0.019
检出限 (μg/m ³)	3	3	2
测定下限 (μg/m ³)	12	12	8

表 1.10 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位: 天津市环科检测技术有限公司

测试日期: 2022 年 4 月 20 日-23 日

平行样品编号		铜	镍	镉
测定结果 (mg/L)	1	0.103	0.070	0.021
	2	0.105	0.084	0.022
	3	0.090	0.082	0.024
	4	0.088	0.072	0.021
	5	0.096	0.069	0.026
	6	0.113	0.082	0.021
	7	0.109	0.070	0.023
平均值 (mg/L)		0.101	0.076	0.023
标准偏差 (mg/L)		0.010	0.007	0.002
t 值		3.143	3.143	3.143
检出限 (mg/L)		0.030	0.023	0.007
检出限 (μg/m ³)		3	2	0.6
测定下限 (μg/m ³)		12	8	3

1.3 方法精密度测试数据

7家实验室按照编制说明中7.1验证方案要求进行测试,方法精密度测试数据见表1.11~表1.24。

表 1.11 有证标准物质精密度测试数据

验证单位: 湖北省生态环境监测中心站

测试日期: 2020 年 10 月 17 日

平行号		样品 1			样品 2			样品 3		
		铜	镍	镉	铜	镍	镉	铜	镍	镉
测定结果(mg/kg)	1	276	37.0	16.7	267	36.8	16.3	268	34.6	17.1
	2	263	33.1	17.0	272	37.1	16.4	271	36.5	16.6

	3	272	34.0	16.9	279	35.3	16.6	268	35.8	17.3
	4	267	34.4	17.8	271	34.7	15.9	269	36.1	16.4
	5	259	37.3	16.8	266	34.5	17.0	278	36.3	17.5
	6	268	36.6	18.2	275	36.2	15.6	270	37.0	16.9
平均值 (mg/kg)		268	35.4	17.2	272	35.8	16.3	271	36.0	17.0
平均值 (μg/m ³)		44.7	5.90	2.87	136	17.9	8.15	226	30.0	14.2
标准偏差 (mg/kg)		6.1	1.8	0.6	4.9	1.1	0.5	3.8	0.8	0.4
标准偏差 (μg/m ³)		1.0	0.30	0.10	2.4	0.55	0.25	3.2	0.67	0.33
相对标准偏差 (%)		2.3	5.1	3.6	1.8	3.1	3.1	1.4	2.3	2.5

表 1.12 有证标准物质精密度测试数据

验证单位：广西壮族自治区生态环境监测中心

测试日期：2020 年 11 月 2 日-12 日

平行号		样品 1			样品 2			样品 3		
		铜	镍	镉	铜	镍	镉	铜	镍	镉
测定结果 (mg/kg)	1	270	36.9	17.2	233	34.7	16.4	237	33.2	15.9
	2	265	34.4	15.4	232	34.2	16.7	236	35.8	15.7
	3	264	32.9	15.8	269	34.4	16.3	235	34.3	15.9
	4	263	33.9	16.3	270	34.1	16.8	238	34.7	16.6
	5	262	35.9	14.9	231	35.1	17.3	237	33.4	16.8
	6	265	35.9	15.4	233	36.2	17.0	239	34.5	17.0
平均值 (mg/kg)		265	35.0	15.8	245	34.8	16.8	237	34.3	16.3
平均值 (μg/m ³)		44.2	5.83	2.63	122	17.4	8.40	198	28.6	13.6
标准偏差 (mg/kg)		2.8	1.5	0.8	19.3	0.8	0.4	1.4	0.9	0.5
标准偏差 (μg/m ³)		0.47	0.25	0.13	9.6	0.40	0.20	1.2	0.75	0.42
相对标准偏差 (%)		1.1	4.3	5.2	7.9	2.3	2.3	0.6	2.8	3.4

表 1.13 有证标准物质精密度测试数据

验证单位：天津市滨海新区生态环境监测中心

测试日期：2020 年 10 月 13 日-22 日

平行号		样品 1			样品 2			样品 3		
		铜	镍	镉	铜	镍	镉	铜	镍	镉
测定结果 (mg/kg)	1	268	35.2	14.5	253	33.3	16.4	264	33.8	16.5
	2	250	32.1	15.1	257	35.1	15.3	262	35.3	16.7
	3	260	35.8	16.6	255	34.0	16.5	258	34.4	14.9
	4	252	34.5	15.0	256	36.3	16.4	262	35.3	16.1
	5	257	35.4	17.0	251	35.0	16.4	262	34.0	16.5
	6	263	34.7	15.0	260	36.6	16.0	261	35.6	16.2

平均值 (mg/kg)	258	34.6	15.6	255	35.1	16.2	261	34.7	16.2
平均值 (μg/m³)	43.0	5.77	2.60	128	17.6	8.10	218	28.9	13.5
标准偏差 (mg/kg)	6.8	1.3	1.0	3.1	1.3	0.5	2.0	0.8	0.7
标准偏差 (μg/m³)	1.1	0.22	0.17	1.6	0.65	0.25	1.7	0.67	0.58
相对标准偏差 (%)	2.7	3.9	6.6	1.3	3.7	2.9	0.8	2.2	4.1

表 1.14 有证标准物质精密度测试数据

验证单位：华测检测认证集团北京有限公司

测试日期：2020 年 12 月 5 日

平行号		样品 1			样品 2			样品 3		
		铜	镍	镉	铜	镍	镉	铜	镍	镉
测定结果 (mg/kg)	1	274	44.6	18.3	274	38.0	17.2	256	39.8	16.8
	2	260	45.1	19.4	277	40.8	17.8	264	39.6	17.8
	3	266	35.7	19.2	275	40.4	17.8	257	37.7	16.7
	4	269	43.1	16.3	285	37.5	16.8	263	39.7	17.2
	5	276	44.1	18.3	275	40.6	18.6	269	39.1	17.8
	6	268	42.6	18.8	267	41.1	16.9	272	39.6	17.3
平均值 (mg/kg)		269	42.5	18.4	276	39.7	17.5	264	39.3	17.3
平均值 (μg/m³)		44.8	7.08	3.07	138	19.8	8.75	220	32.8	14.4
标准偏差 (mg/kg)		5.7	3.5	1.1	5.8	1.6	0.7	6.3	0.8	0.5
标准偏差 (μg/m³)		0.95	0.58	0.18	2.9	0.80	0.35	5.2	0.67	0.42
相对标准偏差 (%)		2.2	8.2	6.1	2.2	4.0	3.9	2.5	2.1	2.8

表 1.15 有证标准物质精密度测试数据

验证单位：国检测试控股集团京诚检测有限公司

测试日期：2024 年 10 月 28 日

平行号		样品 1			样品 2			样品 3		
		铜	镍	镉	铜	镍	镉	铜	镍	镉
测定结果 (mg/kg)	1	265	39.4	17.9	269	39.5	17.0	274	41.3	17.5
	2	258	41.3	17.1	274	40.4	16.9	270	42.1	16.8
	3	271	39.3	16.7	278	39.9	17.4	273	42.9	16.5
	4	271	37.4	17.8	281	42.6	17.6	273	40.8	16.4
	5	276	39.2	17.8	275	41.5	17.7	278	39.5	17.5
	6	262	41.9	17.9	271	41.5	17.1	271	42.6	17.6

平均值 (mg/kg)	267	39.8	17.5	275	40.9	17.3	273	41.5	17.1
平均值 (μg/m³)	44.5	6.63	2.92	138	20.5	8.65	228	34.6	14.3
标准偏差 (mg/kg)	6.68	1.62	0.51	4.41	1.17	0.33	2.79	1.27	0.55
标准偏差 (μg/m³)	1.1	0.27	0.085	2.2	0.58	0.16	2.3	1.1	0.46
相对标准偏差 (%)	2.5	4.1	3.0	1.7	2.9	2.0	1.1	3.1	3.3

表 1.16 有证标准物质精密度测试数据

验证单位：天津市宇相津准科技有限公司

测试日期：2024 年 10 月 26 日

平行号		样品 1			样品 2			样品 3		
		铜	镍	镉	铜	镍	镉	铜	镍	镉
测定结果 (mg/kg)	1	261	35.2	21.6	264	37.8	17.7	261	39.8	19.7
	2	264	36.7	17.5	264	37.9	18.6	260	40.4	19.7
	3	242	36.9	17.7	258	38.0	18.3	267	37.6	18.8
	4	251	35.3	19.4	241	40.5	21.1	264	37.4	19.3
	5	263	38.4	20.4	263	38.7	19.6	262	38.8	17.9
	6	267	37.7	15.2	263	37.1	16.9	264	36.6	17.6
平均值 (mg/kg)		258	36.7	18.7	259	38.3	18.7	263	38.4	18.8
平均值 (μg/m³)		43.0	6.12	3.11	129	19.2	9.35	219	32.0	15.7
标准偏差 (mg/kg)		9.55	1.28	2.30	9.02	1.18	1.48	2.53	1.48	0.91
标准偏差 (μg/m³)		1.6	0.21	0.38	4.5	0.59	0.74	2.1	1.2	0.76
相对标准偏差 (%)		3.8	3.5	13	3.5	3.1	8.0	1.0	3.9	4.9

表 1.17 有证标准物质精密度测试数据

验证单位：天津市环科检测技术有限公司

测试日期：2022 年 4 月 20 日-23 日

平行号		样品 1			样品 2			样品 3		
		铜	镉	镍	铜	镉	镍	铜	镉	镍
测定结果 (mg/kg)	1	265	14.6	35.8	244	14.7	35.5	251	15.5	33.8
	2	266	17.2	33.1	253	15.2	36.2	253	15.4	34.7
	3	271	14.6	35.7	252	14.9	33.5	252	14.5	34.3
	4	257	14.4	35.3	251	15.8	37.3	247	14.9	33.2
	5	261	15.9	33	248	15.5	36.6	248	15.2	32.8
	6	267	16.5	32.4	247	15.5	36	251	15.5	32.5

平均值 (mg/kg)	264	15.5	34.2	249	15.3	35.8	250	15.2	33.6
平均值 (μg/m ³)	44.0	2.58	5.70	124	7.65	17.9	208	12.7	28.0
标准偏差 (mg/kg)	4.9	1.2	1.5	3.4	0.4	1.3	2.3	0.4	0.9
标准偏差 (μg/m ³)	0.82	0.20	0.25	1.7	0.20	0.65	1.9	0.33	0.75
相对标准偏差 (%)	1.9	7.6	4.6	1.4	2.8	3.7	1.0	2.7	2.6

表 1.18 实际样品精密度测试数据

验证单位：湖北省生态环境监测中心站

测试日期：2020 年 10 月 17 日

平行号		样品 4			样品 5			样品 6		
		铜	镍	镉	铜	镍	镉	铜	镍	镉
测定结果 (mg/kg)	1	1050	39.7	245	1085	39.0	235	1076	40.2	240
	2	1083	40.2	227	1133	40.0	250	1121	39.8	238
	3	1087	40.5	234	1060	39.6	235	1058	39.0	227
	4	1047	39.2	239	1093	39.8	245	1101	39.6	250
	5	1034	40.2	230	1146	40.2	253	1090	39.8	233
	6	1032	40.8	213	1153	40.3	241	1152	40.3	234
平均值 (mg/kg)		1056	40.1	231	1112	39.8	243	1100	39.8	237
平均值 (μg/m ³)		176	6.68	38.5	556	19.9	122	917	33.2	198
标准偏差 (mg/kg)		23.9	0.57	11.0	37.6	0.48	7.55	33.4	0.47	7.80
标准偏差 (μg/m ³)		4.0	0.10	1.8	19	0.24	3.8	28	0.39	6.5
相对标准偏差 (%)		2.3	1.4	4.8	3.4	1.2	3.1	3.0	1.2	3.3

表 1.19 实际样品精密度测试数据

验证单位：广西壮族自治区生态环境监测中心

测试日期：2020 年 11 月 2 日~12 日

平行号		样品 4			样品 5			样品 6		
		铜	镍	镉	铜	镍	镉	铜	镍	镉
测定结果 (mg/kg)	1	882	43.3	232	903	45.1	229	902	52.1	231
	2	936	47.8	233	908	46.1	230	913	50.4	236
	3	878	43.8	249	920	44.1	227	910	50.9	228
	4	929	44.3	250	899	45.1	245	898	51.6	227
	5	866	45.3	251	909	43.9	231	906	52.0	227
	6	857	45.3	232	916	44.8	247	912	52.7	230

平均值 (mg/kg)	891	45.0	241	909	44.9	235	907	51.6	230
平均值 (µg/m³)	148	7.50	40.2	454	22.4	118	756	43.0	192
标准偏差 (mg/kg)	33.2	1.6	9.7	7.8	0.8	8.8	6.0	0.8	3.4
标准偏差 (µg/m³)	5.5	0.27	1.6	3.9	0.40	4.4	5.0	0.67	2.8
相对标准偏差 (%)	3.7	3.6	4.0	0.9	1.8	3.7	0.7	1.5	1.5

表 1.20 实际样品精密度测试数据

验证单位: 天津市滨海新区生态环境监测中心

测试日期: 2020 年 10 月 13 日~22 日

平行号		样品 4			样品 5			样品 6		
		铜	镍	镉	铜	镍	镉	铜	镍	镉
测定结果 (mg/kg)	1	709	42.1	211	689	44.9	225	693	45.3	229
	2	697	43.9	212	701	44.2	209	692	44.5	226
	3	688	41.8	222	696	45.1	220	698	44.9	227
	4	693	42.8	223	680	43.9	228	707	44.7	209
	5	711	41.0	224	693	43.0	230	703	44.5	221
	6	703	44.2	222	696	44.4	214	703	45.6	218
平均值 (mg/kg)		700	42.6	219	692	44.2	221	699	44.9	222
平均值 (µg/m³)		117	7.10	36.5	346	22.1	110	582	37.4	185
标准偏差 (mg/kg)		9.1	1.2	5.9	7.3	0.8	8.2	6.1	0.4	7.4
标准偏差 (µg/m³)		1.5	0.20	0.98	3.6	0.40	4.1	5.1	0.33	6.2
相对标准偏差 (%)		1.3	3.0	2.7	1.1	1.8	3.8	0.9	1.0	3.4

表 1.21 实际样品精密度测试数据

验证单位: 华测检测认证集团北京有限公司

测试日期: 2020 年 12 月 15 日

平行号		样品 4			样品 5			样品 6		
		铜	镍	镉	铜	镍	镉	铜	镍	镉
测定结果 (mg/kg)	1	914	39.8	275	907	52.3	266	914	44.4	260
	2	924	35.5	273	899	52.8	261	923	46.7	272
	3	912	36.9	272	937	52.3	266	924	46.9	258
	4	915	44.2	276	896	53.3	267	925	44.6	267
	5	911	44.2	272	929	52.6	269	947	45.2	271
	6	904	42.7	275	925	52.1	271	949	45.3	259

平行号	样品 4			样品 5			样品 6		
	铜	镍	镉	铜	镍	镉	铜	镍	镉
平均值 (mg/kg)	913	40.6	274	916	52.6	267	930	45.5	264
平均值 (µg/m³)	152	6.77	45.7	458	26.3	134	775	37.9	220
标准偏差 (mg/kg)	6.50	3.76	1.72	17.1	0.437	3.39	14.3	1.05	6.28
标准偏差 (µg/m³)	1.1	0.63	0.29	8.6	0.22	1.7	12	0.88	5.2
相对标准偏差 (%)	0.8	9.3	0.7	1.9	0.9	1.3	1.6	2.3	2.4

表 1.22 实际样品精密度测试数据

验证单位：国检测试控股集团京诚检测有限公司

测试日期：2024 年 10 月 28 日

平行号		样品 4			样品 5			样品 6		
		铜	镍	镉	铜	镍	镉	铜	镍	镉
测定结果 (mg/kg)	1	908	41.9	216	920	43.0	224	909	41.8	212
	2	879	43.7	208	913	43.7	224	926	43.2	215
	3	922	47.3	214	920	46.5	215	889	42.1	211
	4	907	46.9	210	859	42.3	213	911	41.2	211
	5	894	41.4	208	923	45.2	222	917	42.7	224
	6	879	43.9	216	914	44.9	227	925	44.3	211
平均值 (mg/kg)		898	44.2	212	908	44.3	221	913	42.6	214
平均值 (µg/m³)		150	7.37	35.3	454	22.2	111	761	35.5	178
标准偏差 (mg/kg)		17.3	2.46	3.79	24.4	1.55	5.56	13.6	1.10	5.14
标准偏差 (µg/m³)		2.9	0.41	0.63	12	0.78	2.8	11	0.92	4.3
相对标准偏差 (%)		2.0	5.6	1.79	2.7	3.6	2.6	1.5	2.6	2.5

表 1.23 实际样品精密度测试数据

验证单位：天津市宇相津准科技有限公司

测试日期：2024 年 10 月 26 日

平行号		样品 4			样品 5			样品 6		
		铜	镍	镉	铜	镍	镉	铜	镍	镉
测定结果 (mg/kg)	1	859	47.6	241	919	47.3	222	868	41.5	240
	2	819	43.2	229	914	46.8	219	862	45.5	233
	3	850	43.0	223	880	44.4	232	882	39.6	228
	4	882	48.1	236	852	47.9	213	888	41.6	233

	5	835	41.4	229	872	42.4	213	916	43.1	238
	6	807	43.9	219	867	44.3	215	929	43.2	259
平均值 (mg/kg)		842	44.5	230	884	45.5	219	891	42.4	238
平均值 (μg/m ³)		140	7.42	38.2	442	22.8	110	742	35.3	199
标准偏差 (mg/kg)		27.4	2.70	8.09	26.8	2.14	7.29	26.6	2.00	10.9
标准偏差 (μg/m ³)		4.6	0.45	1.4	13	1.1	3.6	22	1.7	9.1
相对标准偏差 (%)		3.3	6.1	3.6	3.1	4.8	3.4	3.0	4.8	4.6

表 1.24 实际样品精密度测试数据

验证单位: 天津市环科检测技术有限公司

测试日期: 2022 年 4 月 20 日-23 日

平行号		样品 4			样品 5			样品 6		
		铜	镍	镉	铜	镍	镉	铜	镍	镉
测定结果 (mg/kg)	1	949	42.4	234	889	40.0	219	1005	38.1	235
	2	993	36.6	239	884	36.5	222	1008	38.2	231
	3	953	36.1	235	908	37.2	225	993	38.0	232
	4	987	31.8	237	914	38.3	224	961	39.0	239
	5	980	42.4	243	905	36.9	222	978	37.3	240
	6	945	47.0	236	912	36.1	219	964	37.0	236
平均值 (mg/kg)		968	39.4	237	902	37.5	222	985	37.9	236
平均值 (μg/m ³)		161	6.57	39.5	451	18.8	111	821	31.6	197
标准偏差 (mg/kg)		21.2	5.52	3.27	12.6	1.44	2.49	20.3	0.71	3.62
标准偏差 (μg/m ³)		3.5	0.92	0.54	6.3	0.72	1.2	17	0.59	3.0
相对标准偏差 (%)		2.2	15	1.4	1.4	3.9	1.2	2.1	1.9	1.6

1.4 方法正确度测试数据

7 家实验室按照编制说明中 7.1 方法验证方案进行测定, 方法正确度测试数据见表 1.25~ 表 1.38。

表 1.25 有证标准物质测试数据

验证单位: 湖北省生态环境监测中心站

测试日期: 2020 年 10 月 17 日

平行号	样品 1			样品 2			样品 3		
	铜	镍	镉	铜	镍	镉	铜	镍	镉

测定结果(mg/kg)	1	276	37.0	16.7	267	36.8	16.3	268	34.6	17.1
	2	263	33.1	17.0	272	37.1	16.4	271	36.5	16.6
	3	272	34.0	16.9	279	35.3	16.6	268	35.8	17.3
	4	267	34.4	17.8	271	34.7	15.9	269	36.1	16.4
	5	259	37.3	16.8	266	34.5	17.0	278	36.3	17.5
	6	268	36.6	18.2	275	36.2	15.6	270	37.0	16.9
平均值 (mg/kg)		268	35.4	17.2	272	35.8	16.3	271	36.0	17.0
平均值 (μg/m ³)		44.7	5.90	2.87	136	17.9	8.15	226	30.0	14.2
标准物质含量 (mg/kg)		251	34.4	15.7	251	34.4	15.7	251	34.4	15.7
相对误差 (%)		6.8	2.9	9.6	8.4	4.1	3.8	8.0	4.7	8.3

表 1.26 有证标准物质测试数据

验证单位: 广西壮族自治区生态环境监测中心

测试日期: 2020 年 11 月 2 日-12 日

平行号		样品 1			样品 2			样品 3		
		铜	镍	镉	铜	镍	镉	铜	镍	镉
测定结果 (mg/kg)	1	270	36.9	17.2	233	34.7	16.4	237	33.2	15.9
	2	265	34.4	15.4	232	34.2	16.7	236	35.8	15.7
	3	264	32.9	15.8	269	34.4	16.3	235	34.3	15.9
	4	263	33.9	16.3	270	34.1	16.8	238	34.7	16.6
	5	262	35.9	14.9	231	35.1	17.3	237	33.4	16.8
	6	265	35.9	15.4	233	36.2	17.0	239	34.5	17.0
平均值 (mg/kg)		265	35.0	15.8	245	34.8	16.8	237	34.3	16.3
平均值 (μg/m ³)		44.2	5.83	2.63	122	17.4	8.40	198	28.6	13.6
标准物质含量 (mg/kg)		251	34.4	15.7	251	34.4	15.7	251	34.4	15.7
相对误差 (%)		5.6	1.7	0.8	-2.4	1.1	6.7	-5.6	-0.2	3.9

表 1.27 有证标准物质测试数据

验证单位: 天津市滨海新区生态环境监测中心

测试日期: 2020 年 10 月 13 日~22 日

平行号		样品 1			样品 2			样品 3		
		铜	镍	镉	铜	镍	镉	铜	镍	镉
测定结果(mg/kg)	1	268	35.2	14.5	253	33.3	16.4	264	33.8	16.5
	2	250	32.1	15.1	257	35.1	15.3	262	35.3	16.7
	3	260	35.8	16.6	255	34.0	16.5	258	34.4	14.9
	4	252	34.5	15.0	256	36.3	16.4	262	35.3	16.1
	5	257	35.4	17.0	251	35.0	16.4	262	34.0	16.5

	6	263	34.7	15.0	260	36.6	16.0	261	35.6	16.2
平均值 (mg/kg)		258	34.6	15.6	255	35.1	16.2	261	34.7	16.2
平均值 (μg/m³)		43.0	5.77	2.60	128	17.6	8.10	218	28.9	13.5
标准物质含量 (mg/kg)		251	34.4	15.7	251	34.4	15.7	251	34.4	15.7
相对误差 (%)		2.8	0.6	-0.7	1.6	2.1	3.2	4.0	0.9	3.2

表 1.28 有证标准物质测试数据

验证单位：华测检测认证集团北京有限公司

测试日期：2020 年 12 月 5 日

平行号		样品 1			样品 2			样品 3		
		铜	镍	镉	铜	镍	镉	铜	镍	镉
测定结果 (mg/kg)	1	274	44.6	18.3	274	38.0	17.2	256	39.8	16.8
	2	260	45.1	19.4	277	40.8	17.8	264	39.6	17.8
	3	266	35.7	19.2	275	40.4	17.8	257	37.7	16.7
	4	269	43.1	16.3	285	37.5	16.8	263	39.7	17.2
	5	276	44.1	18.3	275	40.6	18.6	269	39.1	17.8
	6	268	42.6	18.8	267	41.1	16.9	272	39.6	17.3
平均值 (mg/kg)		269	42.5	18.4	276	39.7	17.5	264	39.3	17.3
平均值 (μg/m³)		44.8	7.08	3.07	138	19.8	8.75	220	32.8	14.4
标准物质含量 (mg/kg)		251	34.4	15.7	251	34.4	15.7	251	34.4	15.7
相对误差 (%)		7.2	24	17	10	15	12	5.2	14	10

表 1.29 有证标准物质测试数据

验证单位：国检测试控股集团京诚检测有限公司

测试日期：2024 年 10 月 28 日

平行号		样品 1			样品 2			样品 3		
		铜	镍	镉	铜	镍	镉	铜	镍	镉
测定结果 (mg/kg)	1	265	39.4	17.9	269	39.5	17.0	274	41.3	17.5
	2	258	41.3	17.1	274	40.4	16.9	270	42.1	16.8
	3	271	39.3	16.7	278	39.9	17.4	273	42.9	16.5
	4	271	37.4	17.8	281	42.6	17.6	273	40.8	16.4
	5	276	39.2	17.8	275	41.5	17.7	278	39.5	17.5

	6	262	41.9	17.9	271	41.5	17.1	271	42.6	17.6
平均值 (mg/kg)		267	39.8	17.5	275	40.9	17.3	273	41.5	17.1
平均值 (μg/m³)		44.5	6.63	2.92	138	20.5	8.65	228	34.6	14.3
标准物质含量 (mg/kg)		275	39.7	17.2	275	39.7	17.2	275	39.7	17.2
相对误差 (%)		-3.0	0.3	1.8	0.0	3.1	0.6	-0.8	4.6	-0.6

表 1.30 有证标准物质测试数据

验证单位：天津市宇相津准科技有限公司

测试日期：2024 年 10 月 26 日

平行号		样品 1			样品 2			样品 3		
		铜	镍	镉	铜	镍	镉	铜	镍	镉
测定结果 (mg/kg)	1	261	35.2	21.6	264	37.8	17.7	261	39.8	19.7
	2	264	36.7	17.5	264	37.9	18.6	260	40.4	19.7
	3	242	36.9	17.7	258	38.0	18.3	267	37.6	18.8
	4	251	35.3	19.4	241	40.5	21.1	264	37.4	19.3
	5	263	38.4	20.4	263	38.7	19.6	262	38.8	17.9
	6	267	37.7	15.2	263	37.1	16.9	264	36.6	17.6
平均值 (mg/kg)		258	36.7	18.6	259	38.3	18.7	263	38.4	18.8
平均值 (μg/m³)		43.0	6.12	3.11	129	19.2	9.35	219	32.0	15.7
标准物质含量 (mg/kg)		275	39.7	17.2	275	39.7	17.2	275	39.7	17.2
相对误差 (%)		-6.2	-7.6	8.4	-5.9	-3.5	8.8	-4.4	-3.2	9.5

表 1.31 有证标准物质测试数据

验证单位：天津市环科检测技术有限公司

测试日期：2022 年 4 月 20 日-23 日

平行号		样品 1			样品 2			样品 3		
		铜	镉	镍	铜	镉	镍	铜	镉	镍
测定结果 (mg/kg)	1	265	14.6	35.8	244	14.7	35.5	251	15.5	33.8
	2	266	17.2	33.1	253	15.2	36.2	253	15.4	34.7
	3	271	14.6	35.7	252	14.9	33.5	252	14.5	34.3
	4	257	14.4	35.3	251	15.8	37.3	247	14.9	33.2

	5	261	15.9	33	248	15.5	36.6	248	15.2	32.8
	6	267	16.5	32.4	247	15.5	36	251	15.5	32.5
平均值 (mg/kg)		264	15.5	34.2	249	15.3	35.8	250	15.2	33.6
平均值 (µg/m³)		44.0	2.58	5.70	124	7.65	17.9	208	12.7	28.0
标准物质含量 (mg/kg)		251	15.7	34.4	251	15.7	34.4	251	15.7	34.4
相对误差 (%)		5.2	-1.3	-0.6	-0.8	-2.6	4.1	-0.4	-3.2	-2.4

表 1.32 实际样品加标测试数据

验证单位：湖北省生态环境监测中心站

测试日期：2020 年 10 月 17 日

平行号		样品 4			样品 5			样品 6		
		铜	镍	镉	铜	镍	镉	铜	镍	镉
测定结果 (mg/kg)	1	1050	39.7	245	1085	39.0	235	1076	40.2	240
	2	1083	40.2	227	1133	40.0	250	1121	39.8	238
	3	1087	40.5	234	1060	39.6	235	1058	39.0	227
	4	1047	39.2	239	1093	39.8	245	1101	39.6	250
	5	1034	40.2	230	1146	40.2	253	1090	39.8	233
	6	1032	40.8	213	1153	40.3	241	1152	40.3	234
平均值 (mg/kg)		1056	40.1	231	1112	39.8	243	1100	39.8	237
平均值 (µg/m³)		176	6.68	38.5	556	19.9	122	917	33.2	198
加标回收率 (%)		122	96.4	102	129	93.4	107	126	93.4	105

表 1.33 实际样品加标测试数据

验证单位：广西壮族自治区生态环境监测中心

测试日期：2020 年 11 月 2 日-12 日

平行号		样品 4			样品 5			样品 6		
		铜	镍	镉	铜	镍	镉	铜	镍	镉
测定结果 (mg/kg)	1	882	43.3	232	903	45.1	229	902	52.1	231
	2	936	47.8	233	908	46.1	230	913	50.4	236
	3	878	43.8	249	920	44.1	227	910	50.9	228
	4	929	44.3	250	899	45.1	245	898	51.6	227
	5	866	45.3	251	909	43.9	231	906	52.0	227

	6	857	45.3	232	916	44.8	247	912	52.7	230
平均值 (mg/kg)		891	45.0	241	909	44.9	235	907	51.6	230
平均值 (μg/m³)		148	7.50	40.2	454	22.4	118	756	43.0	192
加标回收率 (%)		103	108	106	105	105	103	104	121	102

表 1.34 实际样品加标测试数据

验证单位：天津市滨海新区生态环境监测中心

测试日期：2020 年 10 月 13 日-22 日

平行号		样品 4			样品 5			样品 6		
		铜	镍	镉	铜	镍	镉	铜	镍	镉
测定结果 (mg/kg)	1	709	42.1	211	689	44.9	225	693	45.3	229
	2	697	43.9	212	701	44.2	209	692	44.5	226
	3	688	41.8	222	696	45.1	220	698	44.9	227
	4	693	42.8	223	680	43.9	228	707	44.7	209
	5	711	41.0	224	693	43.0	230	703	44.5	221
	6	703	44.2	222	696	44.4	214	703	45.6	218
平均值 (mg/kg)		700	42.6	219	692	44.2	221	699	44.9	222
平均值 (μg/m³)		117	7.10	36.5	346	22.1	110	582	37.4	185
加标回收率 (%)		80.9	102	96.5	80.0	104	96.9	80.2	105	98.2

表 1.35 实际样品加标测试数据

验证单位：华测检测认证集团北京有限公司

测试日期：2020 年 12 月 15 日

平行号		样品 4			样品 5			样品 6		
		铜	镍	镉	铜	镍	镉	铜	镍	镉
测定结果 (mg/kg)	1	914	39.8	275	907	52.3	266	914	44.4	260
	2	924	35.5	273	899	52.8	261	923	46.7	272
	3	912	36.9	272	937	52.3	266	924	46.9	258
	4	915	44.2	276	896	53.3	267	925	44.6	267
	5	911	44.2	272	929	52.6	269	947	45.2	271
	6	904	42.7	275	925	52.1	271	949	45.3	259
平均值 (mg/kg)		913	40.6	274	916	52.6	267	930	45.5	264
平均值 (μg/m³)		152	6.77	45.7	458	26.3	134	775	37.9	220
加标回收率 (%)		106	97.6	121	106	123	117	107	107	117

表 1.36 实际样品加标测试数据

验证单位：国检测试控股集团京诚检测有限公司

测试日期：2024 年 10 月 28 日

平行号		样品 4			样品 5			样品 6		
		铜	镍	镉	铜	镍	镉	铜	镍	镉
测定结果 (mg/kg)	1	908	41.9	216	920	43.0	224	909	41.8	212
	2	879	43.7	208	913	43.7	224	926	43.2	215
	3	922	47.3	214	920	46.5	215	889	42.1	211
	4	907	46.9	210	859	42.3	213	911	41.2	211
	5	894	41.4	208	923	45.2	222	917	42.7	224
	6	879	43.9	216	914	44.9	227	925	44.3	211
平均值 (mg/kg)		898	44.2	212	908	44.3	221	913	42.6	214
平均值 (μg/m³)		150	7.37	35.3	454	22.2	111	761	35.5	178
加标回收率 (%)		104	106	93.4	105	104	96.9	105	100	94.7

表 1. 37 实际样品加标测试数据

验证单位：天津市宇相津准科技有限公司

测试日期：2024 年 10 月 26 日

平行号		样品 4			样品 5			样品 6		
		铜	镍	镉	铜	镍	镉	铜	镍	镉
测定结果 (mg/kg)	1	859	47.6	241	919	47.3	222	868	41.5	240
	2	819	43.2	229	914	46.8	219	862	45.5	233
	3	850	43.0	223	880	44.4	232	882	39.6	228
	4	882	48.1	236	852	47.9	213	888	41.6	233
	5	835	41.4	229	872	42.4	213	916	43.1	238
	6	807	43.9	219	867	44.3	215	929	43.2	259
平均值 (mg/kg)		842	44.5	230	884	45.5	219	891	42.4	238
平均值 (μg/m³)		140	7.42	38.2	442	22.8	110	742	35.3	199
加标回收率 (%)		97.3	107	101	102	107	96.1	102	99.5	102

表 1. 38 实际样品加标测试数据

验证单位：天津市环科检测技术有限公司

测试日期：2022 年 4 月 20 日-23 日

平行号		样品 4			样品 5			样品 6		
		铜	镍	镉	铜	镍	镉	铜	镍	镉
测定结果 (mg/kg)	1	949	42.4	234	889	40.0	219	1005	38.1	235
	2	993	36.6	239	884	36.5	222	1008	38.2	231

	3	953	36.1	235	908	37.2	225	993	38.0	232
	4	987	31.8	237	914	38.3	224	961	39.0	239
	5	980	42.4	243	905	36.9	222	978	37.3	240
	6	945	47.0	236	912	36.1	219	964	37.0	236
平均值 (mg/kg)		968	39.4	237	902	37.5	222	985	37.9	236
平均值 (μg/m ³)		161	6.57	39.5	451	18.8	111	821	31.6	197
加标回收率 (%)		112	94.7	104	104	88.0	97.4	113	89.0	104

2 方法验证数据汇总

2.1 方法检出限、检出下限汇总

7家验证实验室样品空白加标按照《固定污染源废气 铜、镍、镉的测定 火焰原子吸收分光光度法》（标准草案）中样品分析的全部步骤进行处理和测定，计算 $n=7$ 次平行测定的标准偏差，当自由度为 6，置信度为 99% 时， t 值为 3.143。按 HJ 168-2020 中检出限的要求，7 家实验室对方法检出限和测定下限进行了验证，汇总情况见表 2.1。实验室编号 1 为湖北省生态环境监测中心站，实验室编号 2 为广西壮族自治区生态环境监测中心，实验室编号 3 为天津市滨海新区生态环境监测中心，实验室编号 4 为华测检测认证集团北京有限公司，实验室编号 5 为国检测试控股集团京诚检测有限公司，实验室编号 6 为天津市宇相津准科技有限公司，实验室编号 7 为天津市环科检测技术有限公司。

表 2.1 方法检出限、测定下限汇总表（单位：μg/m³）

实验室		铜		镍		镉	
编号	名称	检出限	测定下限	检出限	测定下限	检出限	测定下限
1#	湖北省生态环境监测中心站	2	8	2	8	2	8
2#	广西壮族自治区生态环境监测中心	2	8	4	16	2	8
3#	天津市滨海新区生态环境监测中心	3	12	0.7	3	2	8
4#	华测检测认证集团北京有限公司	2	8	2	8	0.2	1
5#	广州京诚检测技术有限公司	2	8	3	12	0.5	2
6#	天津市宇相津准科技有限公司	3	12	3	12	2	8
7#	天津市环科检测技术有限公司	3	12	2	8	0.6	3
最高值		3	12	4	16	2	8

结论：以污染源废气采样量为 0.600 m^3 （标准状态干烟气），样品预处理定容体积为 50 ml 计时，铜、镍、镉的检出限分别为 $3\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $4\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $2\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，铜、镍、镉的测定下限分别为 $12\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $16\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $8\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

2.2 方法精密度数据汇总

7 家验证实验室按照编制说明 7.1 方法验证方案进行方法精密度的验证工作飞灰实际样品和标准物质相对标准偏差、重复性限和再现性限的汇总情况见表 2.2～表 2.7。

表 2.2 铜（有证标准物质）精密度测试数据汇总表（单位：μg/m³）

实验室编号	样品 1			样品 2			样品 3		
	$\bar{x}$	SD	RSD (%)	$\bar{x}$	SD	RSD (%)	$\bar{x}$	SD	RSD (%)
1#	44.6	1.0	2.3	136	2.4	1.8	226	3.2	1.4
2#	44.1	0.46	1.1	122	9.6	7.9	198	1.2	0.6
3#	43.1	1.1	2.7	128	1.6	1.3	218	1.6	0.8
4#	44.8	0.96	2.2	138	2.9	2.2	220	5.3	2.5
5#	44.5	1.1	2.5	138	2.2	1.7	228	2.3	1.1
6#	43.0	1.6	3.8	129	4.5	3.5	219	2.1	1.0
7#	44.1	0.81	1.9	125	1.7	1.4	209	2.0	1.0
总平均值	44.0			131			217		
SD	0.72			6.5			10		
RSD (%)	1.7			5.0			4.8		
重复性限标准差	1.06			4.43			2.82		
实验室间标准差	0.75			7.50			12.2		
再现性限标准差	1.30			8.71			12.5		
重复性限	3			13			8		
再现性限	4			25			36		

表 2.3 镍（有证标准物质）精密度测试数据汇总表（单位：μg/m³）

实验室编号	样品 1			样品 2			样品 3		
	$\bar{x}$	SD	RSD (%)	$\bar{x}$	SD	RSD (%)	$\bar{x}$	SD	RSD (%)
1#	5.90	0.30	5.1	17.9	0.55	3.1	30.0	0.68	2.3
2#	5.83	0.25	4.3	17.4	0.39	2.3	28.6	0.79	2.8
3#	5.77	0.22	3.9	17.5	0.64	3.7	28.9	0.64	2.2
4#	7.09	0.58	8.2	19.9	0.78	4.0	32.7	0.66	2.1
5#	6.63	0.27	4.1	20.5	0.58	2.9	34.6	1.1	3.1
6#	6.12	0.21	3.5	19.2	0.59	3.1	32.0	1.2	3.9
7#	5.70	0.26	4.6	17.9	0.65	3.7	28.0	0.72	2.6
总平均值	6.15			18.6			30.7		
SD	0.52			1.2			2.5		
RSD (%)	8.5			6.7			8.1		
重复性限标准差	0.32			0.61			0.85		
实验室间标准差	0.60			1.45			2.89		
再现性限标准差	0.68			1.58			3.02		
重复性限	1			2			3		
再现性限	2			5			9		

表 2.4 镉（有证标准物质）精密度测试数据汇总表（单位：μg/m³）

实验室编号	样品 1			样品 2			样品 3		
	$\bar{x}$	SD	RSD (%)	$\bar{x}$	SD	RSD (%)	$\bar{x}$	SD	RSD (%)
1#	2.87	0.10	3.6	8.15	0.25	3.1	14.1	0.35	2.5
2#	2.64	0.14	5.2	8.38	0.19	2.3	13.6	0.46	3.4
3#	2.59	0.17	6.6	8.08	0.23	2.9	13.5	0.54	4.1
4#	3.06	0.19	6.1	8.76	0.34	3.9	14.4	0.39	2.8
5#	2.92	0.08	3.0	8.65	0.16	2.0	14.3	0.46	3.3
6#	3.11	0.38	13	9.35	0.74	8.0	15.7	0.76	4.9
7#	2.59	0.20	7.6	7.63	0.21	2.8	12.6	0.33	2.7
总平均值	2.83			8.43			14.0		
SD	0.22			0.55			0.96		
RSD (%)	7.9			6.6			6.9		
重复性限标准差	0.20			0.36			0.49		
实验室间标准差	0.25			0.64			1.12		
再现性限标准差	0.32			0.73			1.22		
重复性限	1			1			2		
再现性限	1			3			4		

表 2.5 铜（实际样品）精密度测试数据汇总表（单位： $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ）

实验室编号	样品 4			样品 5			样品 6		
	$\bar{x}$	SD	RSD (%)	$\bar{x}$	SD	RSD (%)	$\bar{x}$	SD	RSD (%)
1#	176	4.0	2.3	556	19	3.4	917	28	3.0
2#	148	5.5	3.7	454	3.9	0.9	756	5.0	0.7
3#	117	1.5	1.3	346	3.6	1.1	582	5.1	0.9
4#	152	1.1	0.8	458	8.6	1.9	775	12	1.6
5#	150	2.9	2.0	454	12	2.7	761	11	1.5
6#	140	4.6	3.3	442	13	3.1	742	22	3.0
7#	161	3.5	2.2	451	6.3	1.4	821	17	2.1
总平均值	149			452			765		
SD	18.2			61			100		
RSD (%)	13			14			14		
重复性限标准差	3.62			10.8			16.3		
实验室间标准差	21.5			71.8			119		
再现性限标准差	21.8			72.7			120		
重复性限	11			31			46		
再现性限	62			204			336		

表 2.6 镍（实际样品）精密度测试数据汇总表（单位：μg/m³）

实验室编号	样品 4			样品 5			样品 6		
	$\bar{x}$	SD	RSD (%)	$\bar{x}$	SD	RSD (%)	$\bar{x}$	SD	RSD (%)
1#	6.68	0.10	1.4	19.9	0.24	1.2	33.2	0.39	1.2
2#	7.50	0.27	3.6	22.4	0.40	1.8	43.0	0.67	1.5
3#	7.10	0.20	3.0	22.1	0.40	1.8	37.4	0.33	1.0
4#	6.77	0.63	9.3	26.3	0.22	0.9	37.9	0.88	2.3
5#	7.37	0.41	5.6	22.2	0.78	3.6	35.5	0.92	2.6
6#	7.42	0.45	6.1	22.8	1.1	4.8	35.3	1.7	4.8
7#	6.57	0.92	15	18.8	0.72	3.9	31.6	0.59	1.9
总平均值	7.06			22.1			36.3		
SD	0.39			2.4			3.7		
RSD (%)	5.5			11			11		
重复性限标准差	0.50			0.62			0.88		
实验室间标准差	0.41			2.80			4.36		
再现性限标准差	0.65			2.87			4.45		
重复性限	2			2			3		
再现性限	2			9			13		

表 2.7 镉（实际样品）精密度测试数据汇总表（单位：μg/m³）

实验室编号	低质量（0.10 g）			中质量（0.30 g）			高质量（0.50 g）		
	$\bar{x}$	SD	RSD（%）	$\bar{x}$	SD	RSD（%）	$\bar{x}$	SD	RSD（%）
1#	38.5	1.8	4.8	122	3.8	3.1	198	6.5	3.3
2#	40.2	1.6	4.0	118	4.4	3.7	192	2.8	1.5
3#	36.5	0.98	2.7	110	4.1	3.8	185	6.2	3.4
4#	45.7	0.29	0.7	134	1.7	1.3	220	5.2	2.4
5#	35.3	0.63	1.8	111	2.8	2.6	178	4.3	2.5
6#	38.2	1.4	3.6	110	3.6	3.4	199	9.1	4.6
7#	39.5	0.54	1.4	111	1.2	1.2	197	3.0	1.6
总平均值	39.1			117			196		
SD	3.4			9.0			13		
RSD（%）	8.6			7.8			6.8		
重复性限标准差	1.17			3.3			5.68		
实验室间标准差	3.94			10.6			15.5		
再现性限标准差	4.11			11.1			16.5		
重复性限	4			10			16		
再现性限	12			31			47		

结论：在实际样品精密度验证中，铜实验室内相对标准偏差分别为 0.8%~3.7%、0.9%~3.4%、0.7%~3.0%，镍实验室内相对标准偏差分别为 1.4%~15%、0.9%~4.8%、1.0%~4.8%，镉实验室内相对标准偏差分别为 0.7%~4.8%、1.2%~3.8%、1.5%~4.6%；铜实验室间相对标准偏差分别为 13%、14%、14%，镍实验室间相对标准偏差分别为 5.5%、11%、11%，镉实验室间相对标准偏差分别为 8.6%、7.8%、6.8%；铜重复性限分别为 11 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、31 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、46 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，镍重复性限分别为 2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，镉重复性限分别为 4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、16 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ；铜再现性限分别为 62 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、204 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、336 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，镍再现性限分别为 2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、13 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，镉再现性限分别为 12 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、31 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、47 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

在标准物质精密度验证中，铜实验室内相对标准偏差分别为 1.1%~3.8%、1.3%~7.9%、0.6%~2.5%，镍实验室内相对标准偏差分别为 3.9%~8.2%、2.3%~4.0%、2.1%~3.9%，镉实验室内相对标准偏差分别为 3.0%~13%、2.0%~8.0%、2.5%~4.9%；铜实验室间相对标准偏差分别为 1.7%、5.0%、4.8%，镍实验室间相对标准偏差分别为 8.5%、6.7%、8.1%，镉实验室间相对标准偏差分别为 7.9%、6.6%、6.9%；铜重复性限分别为 3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、13 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，镍重复性限分别为 1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，镉重复性限分别为 1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ；铜再现性限分别为 4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、25 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、36 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，镍再现性限分别为 2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，镉再现性限分别为 1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

2.3 方法正确度数据汇总

7 家验证实验室按照编制说明 7.1.2 进行方法正确度的验证工作，飞灰验证结果见表 2.8~表 2.13。

表 2.8 有证标准物质测试数据汇总表（铜）（单位：mg/kg）

实验室编号	样品 1		样品 2		样品 3	
	平均值	相对误差 REi	平均值	相对误差 REi	平均值	相对误差 REi
1#	268	6.8	272	8.4	271	8.0
2#	265	5.6	245	-2.4	237	-5.6
3#	258	2.8	255	1.6	261	4.0
4#	269	7.2	276	10	264	5.2
5#	267	-3.0	275	0.0	273	-0.8
6#	258	-6.2	259	-5.9	263	-4.4
7#	264	5.2	249	-0.8	250	-0.4
平均值	264	/	262	/	260	/
平均值 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	44.0	/	131	/	217	/
相对误差平均值	2.6		1.6		0.9	
相对误差标准偏差	5.3		5.8		5.1	
相对误差最终值	2.6 $\pm$ 11		1.6 $\pm$ 12		0.9 $\pm$ 11	

表 2.9 有证标准物质测试数据汇总（镍）（单位：mg/kg）

实验室编号	样品 1		样品 2		样品 3	
	平均值	相对误差 REi	平均值	相对误差 REi	平均值	相对误差 REi
1#	35.4	2.9	35.8	4.1	36.0	4.7
2#	35.0	1.7	34.8	1.1	34.3	-0.2
3#	34.6	0.6	35.1	2.1	34.7	0.9
4#	42.5	24	39.7	15	39.3	14
5#	39.8	0.3	40.9	3.1	41.5	4.6
6#	36.7	-7.6	38.3	-3.5	38.4	-3.2
7#	34.2	-0.6	35.8	4.1	33.6	-2.4
平均值	36.9	/	37.2	/	36.8	/
平均值 (µg/m³)	6.15	/	18.6	/	30.7	/
相对误差平均值	3.0		3.7		2.6	
相对误差标准偏差	9.8		5.6		5.9	
相对误差最终值	3.0±20		3.7±12		2.6±12	

表 2.10 有证标准物质测试数据汇总表（镉）（单位：mg/kg）

实验室编号	样品 1		样品 2		样品 3	
	平均值	相对误差 REi	平均值	相对误差 REi	平均值	相对误差 REi
1#	17.2	9.6	16.3	3.8	17.0	8.3
2#	15.8	0.8	16.8	6.7	16.3	3.9
3#	15.6	-0.7	16.2	3.2	16.2	3.2
4#	18.4	17	17.5	12	17.3	10
5#	17.5	4.8	17.3	0.6	17.1	-0.6
6#	18.6	8.4	18.7	8.8	18.8	9.5
7#	15.5	-1.3	15.3	-2.6	15.2	-3.2
平均值	16.9	/	16.9	/	16.8	/
平均值 (µg/m³)	2.82	/	8.44	/	14.0	/
相对误差平均值	5.5		4.6		4.4	
相对误差标准偏差	6.7		5.0		5.2	
相对误差最终值	5.5±14		4.6±10		4.4±11	

表 2.11 实际样品加标测试数据汇总表（铜）（单位：mg/kg）

实验室编号	样品 4		样品 5		样品 6	
	平均值	加标回收率 (%)	平均值	加标回收率 (%)	平均值	加标回收率 (%)
1#	1056	122	1112	129	1100	126
2#	891	103	909	105	907	104
3#	700	80.9	692	80.0	699	80.2
4#	913	106	916	106	930	107
5#	898	104	908	105	913	105
6#	842	97.3	884	102	891	102
7#	968	112	902	104	985	113
平均值	895	/	903	/	918	/
平均值 (μg/m ³)	149	/	452	/	765	/
加标回收率最终值	/	104±25.4	/	104±28.4	/	105±27.5

表 2.12 实际样品加标测试数据汇总表（镍）（单位：mg/kg）

实验室编号	样品 4		样品 5		样品 6	
	平均值	加标回收率 (%)	平均值	加标回收率 (%)	平均值	加标回收率 (%)
1#	40.1	96.4	39.8	93.4	39.8	93.4
2#	45.0	108	44.9	105	51.6	121
3#	42.6	102	44.2	104	44.9	105
4#	40.6	97.6	52.6	123	45.5	107
5#	44.2	106	44.3	104	42.6	100
6#	44.5	107	45.5	107	42.4	99.5
7#	39.4	94.7	37.5	88.0	37.9	89.0
平均值	42.3	/	44.1	/	43.5	/
平均值 (μg/m ³)	7.06	/	22.1	/	36.3	/
加标回收率最终值	/	102±11.0	/	103±22.2	/	102±20.8

表 2.13 实际样品加标测试数据汇总（镉）（单位：mg/kg）

实验室编号	样品 4		样品 5		样品 6	
	平均值	加标回收率 (%)	平均值	加标回收率 (%)	平均值	加标回收率 (%)
1#	231	102	243	107	237	105
2#	241	106	235	103	230	102
3#	219	96.5	221	96.9	222	98.2
4#	274	121	267	117	264	117
5#	212	93.4	221	96.9	214	94.7
6#	230	101	219	96.1	238	102
7#	237	104	222	97.4	236	104
平均值	235	/	233	/	234	/
平均值 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	39.1	/	116	/	195	/
加标回收率最终值	/	103 $\pm$ 17.7	/	102 $\pm$ 15.5	/	103 $\pm$ 14.0

结论：在实际样品的正确度验证中，铜的加标回收率分别为 80.9%~122%、80.0%~129%、80.2%~126%；镍的加标回收率分别为 94.7%~108%、88.0%~123%、89.0%~121%；镉的加标回收率分别为 93.4%~121%、96.1%~117%、94.7%~117%。铜的加标回收率最终值为 104% $\pm$ 25.4%、104% $\pm$ 28.4%、105% $\pm$ 27.5%，镍的加标回收率最终值为 102% $\pm$ 11.0%、103% $\pm$ 22.2%、102% $\pm$ 20.8%，镉的加标回收率最终值为 103% $\pm$ 17.7%、102% $\pm$ 15.5%、103% $\pm$ 14.0%。

在标准物质的正确度验证中，铜相对误差分别为-6.2%~7.2%、-5.9%~10%、-5.6%~8.0%，镍相对误差分别为-7.6%~24%、-3.5%~15%、-3.2%~14%，镉相对误差分别为-1.3%~17%、-2.6%~12%、-3.2%~10%，铜相对误差最终值分别为 2.6% $\pm$ 11%、1.6% $\pm$ 12%、0.9% $\pm$ 11%，镍相对误差最终值分别为 3.0% $\pm$ 20%、3.7% $\pm$ 12%、2.6% $\pm$ 12%，镉相对误差最终值分别为 5.5% $\pm$ 14%、4.6% $\pm$ 10%、4.4% $\pm$ 11%。

2.4 方法校准控制指标汇总

7 家验证实验室按照编制说明进行方法校准指标控制，指标控制汇总结果见表 2.14。

表 2.14 校准控制指标数据汇总表

元素	校准控制指标	实验室编号						
		1	2	3	4	5	6	7
铜	标准曲线相关系数	0.9996	0.9999	0.9998	0.9998	0.9997	0.9997	0.9995
	中间点浓度测定偏差 (%)	1.8	3.1	-0.7	-2.3	0.8	2.6	3.0
镍	标准曲线相关系数	0.9993	0.9997	0.9996	0.9992	0.9995	0.9992	0.9996
	中间点浓度测定偏差 (%)	-2.0	3.4	2.2	-2.8	-1.5	2.5	-0.8
镉	标准曲线相关系数	0.9995	0.9998	0.9997	0.9994	0.9997	0.9993	0.9995

中间点浓度测定偏差 (%)	3.3	2.0	-2.3	1.7	-2.2	-2.6	1.1
---------------	-----	-----	------	-----	------	------	-----

结论：7 家实验室标准曲线相关系数在 0.9992~0.9999 之间，中间点浓度测定偏差在 -2.8%~3.4%之间。

3 方法验证结论

本方法验证采用《固定污染源废气 铜、镍、镉的测定 火焰原子吸收分光光度法》方法的检出限、精密度和正确度是评价方法水平的主要技术指标，经方法验证，结果如下：

共 7 家单位参加了方法验证工作，所有数据全部采用，未进行取舍。

(1) 方法检出限和测定下限

以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 计，铜、镍、镉的检出限分别为 3 μg/m³、4 μg/m³、2 μg/m³，铜、镍、镉的测定下限分别为 12 μg/m³、16 μg/m³、8 μg/m³。

(2) 精密度

a. 实际样品精密度测试结果

7 家实验室分别对飞灰实际样品进行了 6 次平行测定：铜实验室内相对标准偏差分别为 0.8%~3.7%、0.9%~3.4%、0.7%~3.0%，镍实验室内相对标准偏差分别为 1.4%~15%、0.9%~4.8%、1.0%~4.8%，镉实验室内相对标准偏差分别为 0.7%~4.8%、1.2%~3.8%、1.5%~4.6%；铜实验室间相对标准偏差分别为 13%、14%、14%，镍实验室间相对标准偏差分别为 5.5%、11%、11%，镉实验室间相对标准偏差分别为 8.6%、7.8%、6.8%；铜重复性限分别为 11 μg/m³、31 μg/m³、46 μg/m³，镍重复性限分别为 2 μg/m³、2 μg/m³、3 μg/m³，镉重复性限分别为 4 μg/m³、10 μg/m³、16 μg/m³；铜再现性限分别为 62 μg/m³、204 μg/m³、336 μg/m³，镍再现性限分别为 2 μg/m³、9 μg/m³、13 μg/m³，镉再现性限分别为 12 μg/m³、31 μg/m³、47 μg/m³。

b. 标准物质精密度测试结果

7 家实验室分别对称取 3 个不同质量的飞灰标准物质进行了测定和统计。铜实验室内相对标准偏差分别为 1.1%~3.8%、1.3%~7.9%、0.6%~2.5%，镍实验室内相对标准偏差分别为 3.9%~8.2%、2.3%~4.0%、2.1%~3.9%，镉实验室内相对标准偏差分别为 3.0%~13%、2.0%~8.0%、2.5%~4.9%；铜实验室间相对标准偏差分别为 1.7%、5.0%、4.8%，镍实验室间相对标准偏差分别为 8.5%、6.7%、8.1%，镉实验室间相对标准偏差分别为 7.9%、6.6%、6.9%；铜重复性限分别为 3 μg/m³、13 μg/m³、8 μg/m³，镍重复性限分别为 1 μg/m³、2 μg/m³、3 μg/m³，镉重复性限分别为 1 μg/m³、1 μg/m³、2 μg/m³；铜再现性限分别为 4 μg/m³、25 μg/m³、36 μg/m³，镍再现性限分别为 2 μg/m³、5 μg/m³、9 μg/m³，镉再现性限分别为 1 μg/m³、3 μg/m³、4 μg/m³。

(3) 正确度

a. 标准物质正确度测试结果

7 家实验室分别对铜浓度分别为 0.502 mg/L、1.51 mg/L、2.51 mg/L，镉浓度分别为 0.031 mg/L、0.094 mg/L、0.157 mg/L，镍浓度分别为 0.069 mg/L、0.206 mg/L、0.344 mg/L 的飞灰

标准物质进行了6次重复测定:铜相对误差分别为-6.2%~7.2%、-5.9%~10%、-5.6%~8.0%,镍相对误差分别为-7.6%~24%、-3.5%~15%、-3.2%~14%,镉相对误差分别为-1.3%~17%、-2.6%~12%、-3.2%~10%,铜相对误差最终值分别为2.6%±11%、1.6%±12%、0.9%±11%,镍相对误差最终值分别为3.0%±20%、3.7%±12%、2.6%±12%,镉相对误差最终值分别为5.5%±14%、4.6%±10%、4.4%±11%。

b. 实际样品正确度测试结果

7家实验室对飞灰实际样品进行测定,铜的加标回收率分别为80.9%~122%、80.0%~129%、80.2%~126%;镍的加标回收率分别为94.7%~108%、88.0%~123%、89.0%~121%;镉的加标回收率分别为93.4%~121%、96.1%~117%、94.7%~117%。铜的加标回收率最终值为104%±25.4%、104%±28.4%、105%±27.5%,镍的加标回收率最终值为102%±11.0%、103%±22.2%、102%±20.8%,镉的加标回收率最终值为103%±17.7%、102%±15.5%、103%±14.0%。

(4) 方法校准控制指标

7家实验室标准曲线相关系数在0.9992~0.9999之间,中间点浓度测定偏差在-2.8%~3.4%之间,校准控制指标满足预期目标。