



# 中华人民共和国国家环境保护标准

HJ 1133—2020

---

## 环境空气和废气 颗粒物中砷、硒、 铋、锑的测定 原子荧光法

**Ambient air and waste gas—Determination of arsenic, selenium,  
bismuth, antimony in ambient particle matter—Atomic fluorescence  
spectrometry**

(发布稿)

本电子版为发布稿，请以中国环境出版集团出版的正式标准文本为准。

2020-05-15 发布

2020-08-15 实施

---

生态环境部 发布

# 目 次

前 言.....	ii
1 适用范围.....	1
2 规范性引用文件.....	1
3 方法原理.....	1
4 干扰和消除.....	2
5 试剂和材料.....	2
6 仪器和设备.....	4
7 样品.....	4
8 分析步骤.....	6
9 结果计算与表示.....	7
10 精密度和准确度.....	8
11 质量保证和质量控制.....	9
12 废物处理.....	9
13 注意事项.....	9
附录 A（规范性附录）方法检出限和测定下限.....	10
附录 B（资料性附录）方法的精密度和准确度.....	11

# 前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》和《中华人民共和国大气污染防治法》，保护生态环境，保障人体健康，规范环境空气和废气颗粒物中砷、硒、铋、锑的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定环境空气和废气颗粒物中砷、硒、铋、锑的原子荧光法。

本标准的附录A为规范性附录，附录B为资料性附录。

本标准为首次发布。

本标准由生态环境部生态环境监测司、法规与标准司组织制订。

本标准起草单位：中国环境监测总站。

本标准验证单位：青海省生态环境监测中心、辽宁省生态环境监测中心、内蒙古自治区环境监测中心站、山西省太原生态环境监测中心、江苏省扬州环境监测中心和湛江市环境保护监测站。

本标准生态环境部2020年05月15日批准。

本标准自2020年08月15日起实施。

本标准由生态环境部解释。

# 环境空气和废气 颗粒物中砷、硒、铋、锑的测定

## 原子荧光法

警告：硝酸和盐酸具有强腐蚀性和强氧化性，样品消解过程应在通风橱内进行，实验人员应注意佩戴防护器具，避免吸入呼吸道或接触皮肤和衣物。

### 1 适用范围

本标准规定了测定环境空气和废气颗粒物中砷、硒、铋、锑四种元素的原子荧光法。

本标准适用于环境空气、无组织排放监控点空气和固定污染源有组织排放废气颗粒物中砷(As)、硒(Se)、铋(Bi)、锑(Sb)的测定。

当环境空气采样量为  $150\text{ m}^3$  (实际状态)，样品预处理定容体积为  $50.0\text{ ml}$  时，方法的检出限为  $0.2\text{ ng/m}^3\sim 2\text{ ng/m}^3$ ，测定下限为  $0.8\text{ ng/m}^3\sim 8\text{ ng/m}^3$ ；无组织排放监控点空气采样量为  $50\text{ m}^3$ (标准状态)，样品预处理定容体积为  $50.0\text{ ml}$  时，方法检出限为  $0.4\text{ ng/m}^3\sim 4\text{ ng/m}^3$ ，测定下限为  $1.6\text{ ng/m}^3\sim 16\text{ ng/m}^3$ ；固定污染源有组织排放废气采样量为  $0.600\text{ m}^3$  (标准状态干烟气)，样品预处理定容体积为  $100.0\text{ ml}$  时，方法检出限为  $0.1\text{ }\mu\text{g/m}^3\sim 0.7\text{ }\mu\text{g/m}^3$ ，测定下限为  $0.4\text{ }\mu\text{g/m}^3\sim 2.8\text{ }\mu\text{g/m}^3$ 。详见附录 A。

### 2 规范性引用文件

本标准引用了下列文件或其中的条款。凡是不注日期的引用文件，其有效版本适用于本标准。

- GB/T 16157 固定污染源排气中颗粒物测定与气态污染物采样方法
- GB/T 21191 原子荧光光谱仪
- HJ/T 48 烟尘采样器技术条件
- HJ/T 55 大气污染物无组织排放监测技术导则
- HJ 93 环境空气颗粒物(PM<sub>10</sub>和PM<sub>2.5</sub>)采样器技术要求及检测方法
- HJ 194 环境空气质量手工监测技术规范
- HJ/T 374 总悬浮颗粒物采样器技术要求及检测方法
- HJ/T 397 固定源废气监测技术规范
- HJ 664 环境空气质量监测点位布设技术规范(试行)

### 3 方法原理

用滤膜或滤筒采集空气或废气中颗粒物，样品经硝酸-盐酸混合酸消解后，进入原子荧光光谱仪，试样中的砷、硒、铋、锑在酸性条件下与硼氢化钾(或硼氢化钠)发生氧化还原反应，生成砷化氢、硒化氢、铋化氢、锑化氢气体，氢化物在氩氢火焰中形成基态原子，在

元素灯（砷、硒、铋、锑）发射光的激发下产生原子荧光，在一定浓度范围内原子荧光强度与试液中元素的含量成正比。

#### 4 干扰和消除

铜等过渡金属元素可能对测定有干扰，加入硫脲-抗坏血酸混合溶液（5.17），可以基本消除干扰。在本标准的实验条件下，样品中含 100 mg/L 以下的  $\text{Cu}^{2+}$ 、50 mg/L 以下的  $\text{Fe}^{3+}$ 、1 mg/L 以下的  $\text{Co}^{2+}$ 、10 mg/L 以下的  $\text{Pb}^{2+}$ 和 150 mg/L 以下的  $\text{Mn}^{2+}$ 不影响测定。

#### 5 试剂和材料

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

- 5.1 盐酸： $\rho(\text{HCl}) = 1.19 \text{ g/ml}$ ，优级纯。
- 5.2 硝酸： $\rho(\text{HNO}_3) = 1.42 \text{ g/ml}$ ，优级纯。
- 5.3 氢氧化钾（KOH）。
- 5.4 氢氧化钠（NaOH）。
- 5.5 硼氢化钾（ $\text{KBH}_4$ ）。
- 5.6 硫脲（ $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$ ）。
- 5.7 抗坏血酸（ $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ ）。
- 5.8 三氧化二砷（ $\text{As}_2\text{O}_3$ ）：优级纯。
- 5.9 硒粉：高纯（质量分数 99.99%以上）。
- 5.10 铋：高纯（质量分数 99.99%以上）。
- 5.11 三氧化二锑（ $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ）：优级纯。
- 5.12 盐酸溶液：5+95

量取 50 ml 盐酸（5.1）溶于约 500 ml 水中，再用水稀释并定容至 1 L。

- 5.13 盐酸溶液：1+1

量取 500 ml 盐酸（5.1）溶于约 400 ml 水中，再用水稀释并定容至 1 L。

- 5.14 盐酸溶液： $c(\text{HCl}) = 1 \text{ mol/L}$

量取 41.6 ml 盐酸（5.1）溶于一定量的水中，再用水稀释至 500 ml。

- 5.15 硝酸-盐酸混合溶液

分别量取 55.5 ml 硝酸（5.2）及 166.5 ml 盐酸（5.1），溶于约 500 ml 水中，再用水稀释并定容至 1 L。

- 5.16 硼氢化钾溶液： $\rho(\text{KBH}_4) = 20 \text{ g/L}$

称取 0.5 g 氢氧化钾（5.3）溶于 100 ml 水中，玻璃棒搅拌至完全溶解后，再加入 2.0 g 硼氢化钾（5.5），搅拌溶解，用时现配。

注：也可以用氢氧化钠、硼氢化钠配制硼氢化钠溶液。

- 5.17 硫脲-抗坏血酸混合溶液

称取硫脲（5.6）、抗坏血酸（5.7）各 5 g，用 100 ml 水溶解，混匀，用时现配。

### 5.18 氢氧化钠溶液: $c(\text{NaOH}) = 1 \text{ mol/L}$

称取 20.0 g 氢氧化钠 (5.4) 溶于水, 冷却后稀释至 500 ml。

### 5.19 砷标准溶液

#### 5.19.1 砷标准贮备液: $\rho(\text{As}) = 100 \text{ mg/L}$

购买市售有证标准物质, 或称取 0.1320 g 经过 105°C 干燥 2 h 的优级纯三氧化二砷 (5.8) 溶解于 5 ml 氢氧化钠溶液 (5.18) 中, 用盐酸溶液 (5.14) 中和至酚酞红色褪去, 用水定容至 1000 ml, 混匀。4°C 下可存放 2 年。

#### 5.19.2 砷标准中间液: $\rho(\text{As}) = 1.00 \text{ mg/L}$

移取 5.00 ml 砷标准贮备液 (5.19.1), 置于 500 ml 的容量瓶中, 加入 100 ml 盐酸溶液 (5.13), 用水定容至标线, 混匀。4°C 下可存放 1 年。

#### 5.19.3 砷标准使用液: $\rho(\text{As}) = 100 \mu\text{g/L}$

移取 10.00 ml 砷标准中间液 (5.19.2), 置于 100 ml 容量瓶中, 加入 20 ml 盐酸溶液 (5.13), 用水定容至标线, 混匀。4°C 下可存放 30 d。

### 5.20 硒标准溶液

#### 5.20.1 硒标准贮备液: $\rho(\text{Se}) = 100 \text{ mg/L}$

购买市售有证标准物质, 或称取 0.1000 g 硒粉 (5.9), 置于 100 ml 烧杯中, 加 20 ml 硝酸 (5.2) 低温加热溶解后冷却至温室, 移入 1000 ml 容量瓶中, 用水定容至标线, 混匀。4°C 下可存放 2 年。

#### 5.20.2 硒标准中间液: $\rho(\text{Se}) = 1.00 \text{ mg/L}$

移取 5.00 ml 硒标准贮备液 (5.20.1), 置于 500 ml 的容量瓶中, 加入 200 ml 盐酸溶液 (5.13), 用水定容至标线, 混匀。4°C 下可存放 100 d。

#### 5.20.3 硒标准使用液: $\rho(\text{Se}) = 100 \mu\text{g/L}$

移取 10.00 ml 硒标准中间液 (5.20.2), 置于 100 ml 容量瓶中, 加入 40 ml 盐酸溶液 (5.13), 用水定容至标线, 混匀。用时现配。

### 5.21 铋标准溶液

#### 5.21.1 铋标准贮备液: $\rho(\text{Bi}) = 100 \text{ mg/L}$

购买市售有证标准物质, 或称取 0.1000 g 铋 (5.10), 置于 100 ml 烧杯中, 加 20 ml 硝酸 (5.2), 低温加热至溶解完全, 冷却, 移入 1000 ml 容量瓶中, 用水定容至标线, 混匀。4°C 下可存放 2 年。

#### 5.21.2 铋标准中间液: $\rho(\text{Bi}) = 1.00 \text{ mg/L}$

移取 5.00 ml 铋标准贮备液 (5.21.1), 置于 500 ml 的容量瓶中, 加入 100 ml 盐酸溶液 (5.13), 用水定容至标线, 混匀。4°C 下可存放 1 年。

#### 5.21.3 铋标准使用液: $\rho(\text{Bi}) = 100 \mu\text{g/L}$

移取 10.00 ml 铋标准中间液 (5.21.2), 置于 100 ml 容量瓶中, 加入 20 ml 盐酸溶液 (5.13), 用水定容至标线, 混匀。用时现配。

### 5.22 锑标准溶液

#### 5.22.1 锑标准贮备液: $\rho(\text{Sb}) = 100 \text{ mg/L}$

购买市售有证标准物质, 或称取 0.1197 g 经过 105°C 干燥 2 h 的三氧化二锑 (5.11),

溶解于 80 ml 盐酸 (5.1) 中, 移入 1000 ml 容量瓶中, 加入 120 ml 盐酸 (5.1), 用水定容至标线, 混匀。4℃ 下可存放 2 年。

#### 5.22.2 铈标准中间液: $\rho(\text{Sb}) = 1.00 \text{ mg/L}$

移取 5.00 ml 铈标准贮备液 (5.22.1), 置于 500 ml 的容量瓶中, 加入 100 ml 盐酸溶液 (5.13), 用水定容至标线, 混匀。4℃ 下可存放 1 年。

#### 5.22.3 铈标准使用液: $\rho(\text{Sb}) = 100 \mu\text{g/L}$

移取 10.00 ml 铈标准中间液 (5.22.2), 置于 100 ml 容量瓶中, 加入 20 ml 盐酸溶液 (5.13), 用水定容至标线, 混匀。用时现配。

#### 5.23 石英或玻璃纤维滤膜

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

#### 5.24 石英或玻璃纤维滤筒

对粒径大于 0.3  $\mu\text{m}$  颗粒物的阻留效率不低于 99.9%。

#### 5.25 氩气: 纯度 $\geq 99.99\%$ 。

## 6 仪器和设备

### 6.1 颗粒物采样器

使用的环境空气颗粒物采样器性能和技术指标应符合 HJ/T 374 和 HJ 93 的规定。污染源废气颗粒物采样器采样流量为 5 L/min~80 L/min, 其他性能和技术指标应符合 HJ/T 48 的规定。

6.2 原子荧光光谱仪应符合 GB/T 21191 的规定, 具有砷、硒、铋、铈的元素灯。

### 6.3 微波消解装置

6.3.1 微波消解仪: 具有温度控制和程序升温功能。

6.3.2 微波消解容器: 聚四氟乙烯或同级材质。

6.3.3 旋转盘: 在微波消解过程中必须使用旋转盘, 以确保样品接受微波的均匀性。

6.4 电热板: 温控精度  $\pm 5^\circ\text{C}$ 。

6.5 恒温水浴装置: 温控精度  $\pm 1^\circ\text{C}$ 。

6.6 分析天平: 精度为 0.0001 g。

6.7 陶瓷剪刀。

6.8 聚四氟乙烯烧杯。

6.9 一般实验室常用仪器和设备。

## 7 样品

### 7.1 样品采集

#### 7.1.1 环境空气样品

环境空气采样点的布设和采样过程按照 HJ 664 和 HJ 194 中颗粒物采样的要求执行。

### 7.1.2 无组织排放监控点空气样品

无组织排放监控点空气样品采集按照HJ/T 55中相关要求设置监测点位，其他同环境空气样品采集要求。

### 7.1.3 固定污染源有组织排放废气样品

固定污染源废气样品采集过程按照 GB/T 16157 和 HJ/T 397 中颗粒物采样的要求执行。使用烟尘采样器采集颗粒物样品不少于 0.600 m<sup>3</sup>（标准状态干烟气），当重金属浓度较低时可适当增加采样体积。如管道内烟气温度高于需采集的相关金属元素熔点，应采取降温措施，使进入滤筒前的烟气温度低于相关金属元素的熔点。

## 7.2 样品保存

滤膜样品采集后放入样品盒或样品袋中保存；滤筒样品采集后将封口向内折叠，竖直放回原采样套筒中密闭保存。

样品在干燥、通风、避光、室温环境下保存。

## 7.3 试样的制备

### 7.3.1 微波消解

取整张或部分滤膜样品，用陶瓷剪刀（6.7）剪成小块置于消解罐中，加入 15.0 ml 硝酸-盐酸混合溶液（5.15），使滤膜浸没其中，加盖，置于消解罐组件中并旋紧，放到微波转盘架上。设定消解温度为 200℃，消解持续时间为 15 min，开始消解。消解结束后，取出消解罐组件，冷却，用水淋洗内壁，加入约 10 ml 水，静置半小时进行浸提，过滤，用水定容至 50.0 ml，待测。若滤膜样品取样量较多，可适当增加硝酸-盐酸混合溶液（5.15）的体积，使滤膜浸没其中。

取整个滤筒样品，剪成小块后，加入 40.0 ml 硝酸-盐酸混合溶液（5.15），使滤筒浸没其中，其他操作与滤膜样品相同，最后定容至 100.0 ml。

### 7.3.2 电热板消解

取整张或部分滤膜样品，用陶瓷剪刀（6.7）剪成小块置于聚四氟乙烯烧杯（6.8）中，加入 15.0 ml 硝酸-盐酸混合溶液（5.15），使滤膜浸没其中，盖上表面皿，在 100℃加热回流 2.0 小时后冷却。用水淋洗内壁，加入约 10 ml 水，静置半小时进行浸提，过滤，用水定容至 50.0 ml，待测。若滤膜样品取样量较多，可适当增加硝酸-盐酸混合溶液（5.15）的体积，使滤膜浸没其中。

取整个滤筒样品，剪成小块后，加入 40.0 ml 硝酸-盐酸混合溶液（5.15），使滤筒浸没其中，其他操作与滤膜样品相同，最后定容至 100.0 ml。

### 7.3.3 待测试样的制备

移取 5.0 ml 经消解后的样品置于 10 ml 比色管中，按照表 1 加入盐酸溶液（5.13）、硫脲-抗坏血酸混合溶液（5.17），混匀，室温放置 30 min。用水定容至标线，混匀。



表 1 定容至 10 ml 时试剂加入量

名称	硒、铋 (单位: ml)	砷、锑 (单位: ml)
盐酸溶液 (5.13)	2.0	2.0
硫脲-抗坏血酸混合溶液 (5.17)	/	2.0

注: 室温低于 15℃时, 置于 30℃水浴中保温 30 min。

#### 7.4 实验室空白

取与样品相同批次的空白滤膜 (或滤筒), 按照试样的制备 (7.3) 相同的步骤进行实验室空白试样的制备。

#### 7.5 全程序空白

取与样品相同批次的空白滤膜 (或滤筒), 与样品在相同的条件下保存, 运输。将空白滤膜 (或滤筒) 安装在采样器上不进行采样, 空白滤膜 (或滤筒) 在采样现场暴露时间与样品滤膜 (或滤筒) 从取出直至安装到采样器时间相同, 随后取下空白滤膜 (或滤筒) 并随样品一起运回实验室, 按照试样的制备 (7.3) 相同的步骤进行全程序空白试样的制备。

### 8 分析步骤

#### 8.1 测量条件

原子荧光光谱仪开机预热, 按照仪器使用说明书设定灯电流、负高压、载气流量、屏蔽气流量等工作参数, 参考条件见表 2。

表 2 原子荧光光谱仪的工作参数

元素名称	灯电流 (mA)	负高压 (V)	原子化器温度 (°C)	载气流量 (ml/min)	屏蔽气流量 (ml/min)	分析线波长 (nm)
砷	40~80	230~300	200	300~400	800~900	193.7
硒	40~80	230~300	200	350~400	800~1000	196.0
铋	40~80	230~300	200	300~400	600~1000	306.8
锑	40~80	230~300	200	200~400	800~1000	217.6

#### 8.2 校准曲线的建立

##### 8.2.1 校准系列的制备

###### 8.2.1.1 砷校准系列

分别移取 0 ml、0.50 ml、1.00 ml、2.00 ml、4.00 ml 和 5.00 ml 砷标准使用液 (5.19.3) 于 50 ml 容量瓶中, 分别加入 10.0 ml 盐酸溶液 (5.13)、10.0 ml 硫脲-抗坏血酸混合溶液 (5.17), 室温放置 30 min (室温低于 15℃时, 置于 30℃水浴中保温 30 min), 用水定容至标线, 混匀。

### 8.2.1.2 硒校准系列

分别移取 0 ml、1.00 ml、2.00 ml、3.00 ml、4.00 ml 和 5.00 ml 硒标准使用液（5.20.3）于 50 ml 容量瓶中，分别加入 10.0 ml 盐酸溶液（5.13），用水定容至标线，混匀。

### 8.2.1.3 铋校准系列

分别移取 0 ml、0.50 ml、1.00 ml、2.00 ml、4.00 ml 和 5.00 ml 铋标准使用液（5.21.3）于 50 ml 容量瓶中，分别加入 10.0 ml 盐酸溶液（5.13），用水定容至标线，混匀。

### 8.2.1.4 锑校准系列

分别移取 0 ml、1.00 ml、2.00 ml、3.00 ml、4.00 ml 和 5.00 ml 锑标准使用液（5.22.3）于 50 ml 容量瓶中，分别加入 10.0 ml 盐酸溶液（5.13）、10.0 ml 硫脲-抗坏血酸混合溶液（5.17），室温放置 30 min（室温低于 15℃时，置于 30℃水浴中保温 30 min），用水定容至标线，混匀。

砷、硒、铋、锑的校准系列溶液浓度见表 3。

表 3 各元素校准系列溶液浓度

元素	标准系列溶液浓度（单位：μg/L）					
砷	0.0	1.0	2.0	4.0	8.0	10.0
硒	0.0	2.0	4.0	6.0	8.0	10.0
铋	0.0	1.0	2.0	4.0	8.0	10.0
锑	0.0	2.0	4.0	6.0	8.0	10.0

注：As 和 Sb 以及 Se 和 Bi 的标准系列可配制在同一容量瓶中，用原子荧光光谱仪同时测定。

### 8.2.2 建立校准曲线

以硼氢化钾溶液（5.16）为还原剂、盐酸溶液（5.12）为载流，由低浓度到高浓度顺次测定砷、硒、铋、锑校准系列标准溶液的原子荧光强度。以相应元素的质量浓度为横坐标，以原子荧光强度为纵坐标，建立校准曲线。

### 8.3 试样测定

将制备好的试样导入原子荧光光谱仪中，按照与建立校准曲线相同仪器工作条件进行测定。如果被测元素浓度超过校准曲线浓度范围，应稀释后重新进行测定。

### 8.4 空白试验

按照与试样测定（8.3）相同的程序测定实验室空白和全程序空白。

## 9 结果计算与表示

### 9.1 结果计算

#### 9.1.1 滤膜样品

滤膜样品中目标元素的浓度按公式（1）计算：

$$\rho = \frac{(\rho_i - \rho_0) \times V \times V_2 \times n}{V_s \times V_1} \quad (1)$$

式中： $\rho$ —滤膜样品中目标元素的浓度， $\text{ng}/\text{m}^3$ ；  
 $\rho_i$ —试样中目标元素的浓度， $\mu\text{g}/\text{L}$ ；  
 $\rho_0$ —空白试样中目标元素的浓度， $\mu\text{g}/\text{L}$ ；  
 $V$ —试样消解后的定容体积， $\text{ml}$ ；  
 $V_1$ —分取消解液的体积， $\text{ml}$ ；  
 $V_2$ —分取后试样的定容体积， $\text{ml}$ ；  
 $n$ —滤纸平均切割的份数，即采样滤膜面积与消解时截取的面积之比；  
 $V_s$ —标准状态（273 K，101.325 kPa）或实际状态下采样体积， $\text{m}^3$ 。

### 9.1.2 滤筒样品

滤筒样品中目标元素的浓度按公式（2）计算：

$$\rho = \frac{(\rho_i - \rho_0) \times V \times V_2 \times 10^{-3}}{V_{nd} \times V_1} \quad (2)$$

式中： $\rho$ —滤筒样品中目标元素的浓度， $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ；  
 $\rho_i$ —试样中目标元素的浓度， $\mu\text{g}/\text{L}$ ；  
 $\rho_0$ —空白试样中目标元素的浓度， $\mu\text{g}/\text{L}$ ；  
 $V$ —试样消解后的定容体积， $\text{ml}$ ；  
 $V_1$ —分取消解液的体积， $\text{ml}$ ；  
 $V_2$ —分取后试样的定容体积， $\text{ml}$ ；  
 $V_{nd}$ —标准状态下干烟气的采样体积， $\text{m}^3$ 。

## 9.2 结果表示

测定结果小数点后保留位数与方法检出限一致，最多保留三位有效数字。

## 10 精密度和准确度

### 10.1 精密度

6个实验室分别对砷、硒、铍、镉3个不同含量的空气颗粒物标准物质模拟样品、3个不同含量的废气颗粒物标准物质模拟样品、1个实际滤膜样品和1个废气颗粒物模拟样品（飞灰样品）进行了测定，其中4个实验室采用了微波消解法处理样品，2个实验室采用了电热板消解法处理样品，详见附录B。

### 10.2 准确度

6个实验室分别对1个空气颗粒物标准物质模拟样品、1个废气颗粒物标准物质模拟样品进行了测定，其中4个实验室采用了微波消解法处理样品，2个实验室采用了电热板消解法处理样品，详见附录B。

## 11 质量保证和质量控制

11.1 每批样品应至少分析 2 个实验室空白和 1 个全程序空白样品，空白样品中目标元素测定值应低于方法测定下限。

11.2 每次样品分析应绘制校准曲线，相关系数应大于或等于 0.999。

11.3 每测定 20 个样品进行一次校准曲线中间点浓度的核查，其相对误差应在±20%以内。

11.4 抽取 10%的滤膜样品进行平行样测定，样品数量少于 10 个时，至少测定 1 个平行双样，测定结果的相对偏差应≤20%。

## 12 废物处理

实验过程中产生的废液不可随意倾倒，应按照规定委托有资质的单位进行处理。

## 13 注意事项

13.1 应分别按照相应质量标准或排放标准要求的状态进行结果计算。

13.2 每次采样前需对采样器进行流量校准和气密性检查。

13.3 实验所用的玻璃器皿先用自来水冲洗，再用硝酸溶液（1+1）浸泡 24 小时，依次用自来水、实验用水洗净。

附录 A  
(规范性附录)  
方法检出限和测定下限

表 A 各元素的方法检出限和测定下限

元素	环境空气		无组织排放监控点 空气		有组织排放废气		滤膜		滤筒	
	方法检出 限(ng/m <sup>3</sup> )	测定下限 (ng/m <sup>3</sup> )	方法检出 限(ng/m <sup>3</sup> )	测定下限 (ng/m <sup>3</sup> )	方法检出 限(μg/m <sup>3</sup> )	测定下限 (μg/m <sup>3</sup> )	方法检出 限(μg/L)	测定下限 (μg/L)	方法检出 限(μg/L)	测定下限 (μg/L)
砷	0.2	0.8	0.4	1.6	0.1	0.4	0.2	0.8	0.3	1.2
硒	0.4	1.6	2	8	0.1	0.4	0.6	2.4	0.6	2.4
铋	0.2	0.8	0.4	1.6	0.1	0.4	0.2	0.8	0.2	0.8
锑	2	8	4	16	0.7	2.8	2	8	2	8

注：环境空气采样体积为 150 m<sup>3</sup> (实际状态)，无组织排放监控点空气采样体积为 50 m<sup>3</sup> (标准状态)，有组织废气采样体积为 0.600 m<sup>3</sup> (标准状态干烟气)，滤膜消解后定容体积为 50.0 ml，滤筒消解后定容体积为 100.0 ml，分取消溶液体积 5.0 ml，定容体积 10.0 ml。

附录 B  
(资料性附录)  
方法的精密度和准确度

表B-1 方法的精密度数据

元素名称		砷	硒	铋	锑
空气颗粒物标准物质模拟样品1#	$\bar{X}$ (ng/m <sup>3</sup> )	11.6	/	0.2	1.4
	RSD <sub>i</sub> (%)	2.7~5.6	/	3.3~13	4.2~11
	RSD <sup>*</sup> (%)	4.4	/	9.7	15
	$r$ (ng/m <sup>3</sup> )	1.3	/	0.1	0.3
	$R$ (ng/m <sup>3</sup> )	1.8	/	0.1	0.6
空气颗粒物标准物质模拟样品2#	$\bar{X}$ (ng/m <sup>3</sup> )	34.5	0.4	0.6	3.9
	RSD <sub>i</sub> (%)	3.5~6.4	4.2~11	3.0~8.4	2.1~9.4
	RSD <sup>*</sup> (%)	4.1	8.5	5.5	17
	$r$ (ng/m <sup>3</sup> )	4.1	0.1	0.1	0.8
	$R$ (ng/m <sup>3</sup> )	5.4	0.1	0.2	2.0
空气颗粒物标准物质模拟样品3#	$\bar{X}$ (ng/m <sup>3</sup> )	66.4	0.6	1.3	6.7
	RSD <sub>i</sub> (%)	1.2~5.7	2.3~11	2.2~5.7	1.4~6.6
	RSD <sup>*</sup> (%)	5.4	9.3	7.4	15
	$r$ (ng/m <sup>3</sup> )	8.1	0.1	0.1	0.8
	$R$ (ng/m <sup>3</sup> )	12.5	0.2	0.3	2.8
废气颗粒物标准物质模拟样品4#	$\bar{X}$ (μg/m <sup>3</sup> )	0.9	/	/	/
	RSD <sub>i</sub> (%)	2.5~15	/	/	/
	RSD <sup>*</sup> (%)	8.6	/	/	/
	$r$ (μg/m <sup>3</sup> )	0.2	/	/	/
	$R$ (μg/m <sup>3</sup> )	0.3	/	/	/
废气颗粒物标准物质模拟样品5#	$\bar{X}$ (μg/m <sup>3</sup> )	2.6	/	0.1	/
	RSD <sub>i</sub> (%)	2.5~10	/	3.8~6.3	/
	RSD <sup>*</sup> (%)	4.2	/	3.9	/
	$r$ (μg/m <sup>3</sup> )	0.4	/	0.1	/
	$R$ (μg/m <sup>3</sup> )	0.5	/	0.1	/
废气颗粒物标准物质模拟样品6#	$\bar{X}$ (μg/m <sup>3</sup> )	5.2	/	0.1	0.6
	RSD <sub>i</sub> (%)	1.9~9.3	/	2.2~8.3	2.1~12
	RSD <sup>*</sup> (%)	5.8	/	2.2	12
	$r$ (μg/m <sup>3</sup> )	0.7	/	0.1	0.1
	$R$ (μg/m <sup>3</sup> )	1.1	/	0.1	0.2
实际滤膜样品	$\bar{X}$ (ng/m <sup>3</sup> )	18.0	9.7	3.6	24.0
	RSD <sub>i</sub> (%)	1.4~5.6	2.0~8.0	1.3~5.9	1.9~5.8
	RSD <sup>*</sup> (%)	18	17	4.6	27
	$r$ (ng/m <sup>3</sup> )	1.7	1.1	0.4	2.7
	$R$ (ng/m <sup>3</sup> )	9.3	4.8	0.6	18.2

续表

元素名称		砷	硒	铋	锑
废气颗粒物模拟样品（飞灰样品）	$\bar{X}(\mu\text{g}/\text{m}^3)$	0.7	/	5.7	9.6
	RSD <sub>i</sub> (%)	2.4~17	/	1.8~8.2	1.4~13
	RSD <sub>r</sub> (%)	18	/	16	18
	$r(\mu\text{g}/\text{m}^3)$	0.1	/	0.5	2.1
	$R(\mu\text{g}/\text{m}^3)$	0.3	/	2.6	5.1

注：空气颗粒物标准物质模拟样品1、2、3为分别称取10 mg、30 mg、60 mg土壤标准物质置于空白滤膜中，废气颗粒物标准物质模拟样品4、5、6为分别称取10 mg、30 mg、60 mg土壤标准物质置于空白滤筒中，废气颗粒物模拟样品为称取30 mg飞灰置于空白滤筒中。空气采样体积为50 m<sup>3</sup>（标准状态），有组织废气采样体积为0.600 m<sup>3</sup>（标准状态干烟气）。

表B-2 方法的准确度数据

元素名称		砷	硒	铋	锑
空气颗粒物标准物质模拟样品	标准值 ( $\mu\text{g}/\text{g}$ )	58.0	0.640	1.04	6.30
	测定平均值( $\mu\text{g}/\text{g}$ )	55.3	0.587	1.00	6.21
	RE <sub>i</sub> (%)	-8.6~1.7	-17~3.1	-11~4.8	-16~24
	$\overline{RE} \pm 2S_{\overline{RE}}$	-4.7±7.0	-8.3±16	-3.8±10	3.6±33
废气颗粒物标准物质模拟样品	标准值 ( $\mu\text{g}/\text{g}$ )	58.0	0.640	1.04	6.30
	测定平均值( $\mu\text{g}/\text{g}$ )	52.0	0.577	0.979	5.90
	RE <sub>i</sub> (%)	-16~-6.2	-18~4.5	-9.8~-2.9	-18~8.9
	$\overline{RE} \pm 2S_{\overline{RE}}$	-10±7.6	-8.3±18	-5.9±5.0	-6.3±19

注：空气颗粒物标准物质模拟样品为称取30 mg土壤标准物质置于空白滤膜中，废气颗粒物标准物质模拟样品为称取30 mg土壤标准物质置于空白滤筒中。