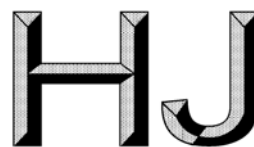


附件 8



中华人民共和国国家环境保护标准

HJ□□□-201□

---

## 固定污染源废气 铅的测定 络合滴定法

Stationary source emission - Determination of plumbum - Titration

method

(征求意见稿)

201□-□□-□□发布

201□-□□-□□实施

---

环 境 保 护 部 发 布

# 目 次

前 言.....	I
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.....	1
5 试剂和材料.....	2
6 仪器和设备.....	3
7 样品.....	4
8 分析步骤.....	4
9 结果计算与表示.....	4
10 精密度和准确度.....	5
11 质量保证和质量控制.....	5
12 注意事项.....	6
附录 A.....	7

# 前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》和《中华人民共和国大气污染防治法》，保护环境，保障人体健康，规范固定污染源废气中铅的监测方法，制定本标准。

本标准规定了测定固定污染源废气中铅的络合滴定法。

本标准首次发布。

本标准的附录 A 为规范性附录。

本标准由环境保护部科技标准司组织制订。

本标准起草单位：北京市环境保护监测中心。

本标准验证单位：北京市延庆县环境保护监测站、北京市朝阳区环境保护监测站、北京市密云县环境保护监测站、北京市康居环境监测站、北京市昌平区环境保护监测站、北京市环境保护监测中心。

本标准环境保护部 20□□年□□月□□日批准。

本标准自 20□□年□□月□□日起实施。

本标准由环境保护部解释。

# 固定污染源废气 铅的测定 络合滴定法

## 1 适用范围

标准规定了测定固定污染源废气中铅的络合滴定法。

本标准只适用于固定污染源中组分单一的铅尘、铅烟的测定（例如：铅冶炼车间及铅酸蓄电池行业空气中的铅烟、铅尘等）。

当采样体积为 400L 时，将滤筒制备成 50mL 样品溶液进行测定，本方法的检出限为  $0.1 \text{ mg/m}^3$ ，测定下限为  $0.4 \text{ mg/m}^3$ 。

## 2 规范性引用文件

本标准内容引用了下列文件中的条款。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的测定和气态污染物采样方法

HJ/T 373 固定污染源监测质量保证与质量控制技术规范（试行）

## 3 方法原理

用石英纤维滤筒采集的铅尘、铅烟样品，经酸煮法制备成样品溶液。在碱性溶液中 ( $\text{pH}=10$ )，以 4-(2-吡啶偶氮)-间苯二酚(PAR)为指示剂，用乙二胺四乙酸二钠盐( $\text{Na}_2\text{-EDTA}$ )标准溶液滴定铅离子，终点时溶液由红色变为亮黄色。

## 4 干扰和消除

$\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 等金属离子与 EDTA 标准溶液反应，影响测定结果， $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 的干扰允许量分别为 0.5 mg、6.0 mg、0.5 mg、0.5 mg、1.0 mg，5.0 mL 氟化钠溶液(5.11)可掩蔽 1.0 mg  $\text{Mg}^{2+}$ ，2.0 mL 氟化钠溶液(5.11)可以掩蔽 1.0 mg  $\text{Ca}^{2+}$ ，3.0 mL 盐酸羟胺溶液(5.10)和 2.0 mL 柠檬酸三钠溶液(5.9)可联合掩蔽 1.5 mg  $\text{Cd}^{2+}$ 。

$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 会封闭指示剂，影响反应体系滴定终点的辨别，2.0mL 盐酸羟胺溶液(5.10)和 1.0mL 柠檬酸三钠溶液(5.9)能掩蔽 0.5mg  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ ，提高掩蔽剂含量不能增强掩蔽效果。

## 5 试剂和材料

本标准中除另有说明，分析时均使用符合国家标准和分析纯试剂；实验用水为无铅蒸馏水或去离子水。

5.1 硝酸 ( $\text{HNO}_3$ )， $\rho=1.42\text{g/mL}$ ，优级纯。

5.2 氨水 ( $\text{NH}_4\text{OH}$ )， $\rho=0.91\text{g/mL}$ ，分析纯。

5.3 硝酸铅 ( $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ )，分析纯。

5.4 氯化铵 ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ )，分析纯。

5.5 硝酸溶液，1+1。

用硝酸 (5.1) 配制。

5.6 氨水溶液，1+1。

用氨水 (5.2) 配制。

5.7 过氧化氢溶液， $\varphi(\text{H}_2\text{O}_2)=30\%$ ，分析纯。

5.8 酒石酸钾钠溶液， $\omega(\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O})=25\%$ 。

称取 25g 酒石酸钾钠 ( $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )，溶于水，定容至 100mL。

5.9 柠檬酸三钠溶液， $\omega(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{Na}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O})=15\%$ 。

称取 15g 柠檬酸三钠 ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{Na}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )，溶于水，定容至 100mL。

5.10 盐酸羟胺溶液， $\omega(\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl})=20\%$ 。

称取 20g 盐酸羟胺 ( $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ )，溶于水，定容至 100mL。

5.11 氟化钠溶液， $\omega(\text{NaF})=5\%$ 。

称取 5g 氟化钠 ( $\text{NaF}$ )，溶于水，定容至 100mL。

5.12 缓冲溶液， $\text{pH}=10$ 。

称取 16.9g 氯化铵，用 50mL 水溶解，加入 143mL 氨水，用水稀释至 250mL，摇匀。

5.13 铅标准贮备液， $\rho(\text{Pb}^{2+})=10.00\text{mg/mL}$ 。

将硝酸铅 (5.3) 放入  $105^\circ\text{C}$  烘箱中烘 2h，冷却后，称取 1.598g 硝酸铅 (5.3) 于烧杯中，溶于水，定容至 100mL。

5.14 铅标准使用液， $\rho(\text{Pb}^{2+})=1000.0\text{mg/L}$ 。

取 50mL 铅标准使用液 (5.13)，定容至 500mL。

5.15 EDTA 标准溶液， $c(\text{EDTA})\approx 0.005\text{mol/L}$ 。

称取 1.862 g 乙二胺四乙酸二钠盐( $\text{Na}_2\text{-EDTA}$ )于烧杯中, 加水加热溶解, 冷却后移入 1000mL 容量瓶, 用水稀释至标线, 摇匀。

标定方法: 吸取 10.00 mL 铅标准使用液 (5.14) 于 250mL 锥形瓶中, 加 40ml 水、1~2 滴甲基橙指示剂 (5.17)、2.0mL 酒石酸钾溶液 (5.8), 摇匀。用氨水 (5.6) 中和至溶液呈亮黄色, 再多加几滴。加入 5.0mL 缓冲溶液 (5.12)、2~3 滴 PAR 指示剂 (5.16), 在不断摇动下, 用 EDTA 标准溶液 (5.15) 滴定至溶液由红色变为亮黄色, 即为终点, 记录消耗量( $V$ )。

另取 50mL 水, 同法进行空白测定, 记录消耗量( $V_0$ )。

按下式计算 EDTA 标准溶液的浓度:

$$C = \frac{\rho_{Pb} \cdot V_{Pb}}{(V - V_0) \times 207.2 \times 1000} \quad (5-1)$$

式中:  $C$ ——EDTA 标准溶液的实际浓度, mol/L;

$\rho_{Pb}$ ——铅标准溶液的质量浓度, mg/L;

$V_{Pb}$ ——铅标准使用液的体积, mL;

$V$ ——滴定铅标准溶液消耗的 EDTA 标准溶液的体积, mL;

$V_0$ ——滴定空白溶液所消耗 EDTA 标准溶液的体积, mL;

207.2——铅的摩尔质量, g/mol。

#### 5.16 PAR 指示剂, $\omega(\text{PAR}) = 0.10\%$ 。

称取 0.10g 4-(2-吡啶偶氮)-间苯二酚(PAR), 溶解于 100mL 95%乙醇中。有效期约三个月。

#### 5.17 甲基橙指示剂, $\omega = 0.05\%$ 。

称取 0.05g 甲基橙试剂, 溶于 100 mL 水。

## 6 仪器和设备

除非另有说明, 分析时均使用符合国家标准 A 级玻璃仪器。

6.1 烟尘采样器。

6.2 石英纤维滤筒。

6.3 酸式滴定管, 25mL。

6.4 锥形瓶, 250mL。

6.5 精密分析天平，精确至 0.0001g。

## 7 样品

### 7.1 样品采集

采样点数目、采样点位置及操作步骤，按 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》有关规定进行。当温度高于 400℃时，铅呈气态存在，应将废气导出管道外，使温度降至 400℃以下，用烟尘采样器，以 20L/min 流量恒流采样 10~30min；温度低于 400℃时在管道内等速采样。每次采样至少采集三个样品，取其平均值。

### 7.2 空白样的采集

取同批号两个空白滤筒带到现场而不采样，带回实验室作为全程序空白样。

### 7.3 样品的保存

滤筒样品采集后将封口向内折叠，竖直放回采样盒中，放入干燥器中保存。

### 7.4 试样的制备

将滤筒放入 250mL 锥形瓶中，加入硝酸溶液（5.5）50mL，过氧化氢溶液（5.7）15mL，插入一小漏斗，在电热板上微沸 3~4 h，1h 后再小心滴加过氧化氢（5.7）5mL，必要时可补加少量水，冷却后抽滤，滤液移入烧杯中。用 20~25mL 水洗涤锥形瓶、滤渣及抽滤瓶三次以上，洗涤液与滤液合并，放在电热板上微沸蒸至近干，再加入硝酸溶液（5.5）2mL，加热使残渣溶解，定量转移至 50mL 容量瓶中，用水稀释至标线。

## 8 分析步骤

### 8.1 试样测定

吸取适量试样(含铅在 0.5~20mg)于 250mL 锥形瓶中，加水定容至 50mL。加 2.0ml 酒石酸钾钠溶液(5.8)和 2.0mL 盐酸羟胺溶液(5.10)，摇匀，再加入 1.0mL 柠檬酸三钠溶液(5.9)和 2.0mL 氟化钠溶液（5.11）以及 1~2 滴甲基橙指示剂溶液（5.17），用氨水(5.6)中和至溶液呈亮黄色，加 5.0mL 缓冲溶液（5.12）和 2~3 滴 PAR 指示剂（5.16），用 EDTA 标准溶液（5.15）滴定至溶液由红色变为亮黄色，即为终点，记录消耗量( $V_d$ )。

### 8.2 全程序空白样测定

全程序空白样按试样操作步骤进行滴定，记录消耗量( $V_0$ )。

## 9 结果计算与表示

### 9.1 结果计算

固定污染源废气中铅的含量按下式计算：

$$\rho(Pb) = \frac{C \cdot (V_d - V_0)}{V_{nd}} \times \frac{V_t}{V_a} \times 207.2 \times 10^3 \quad (5-2)$$

式中： $\rho(Pb)$ ——固定污染源废气中铅的含量， $\text{mg}/\text{m}^3$ ；

$C$ ——EDTA 标准溶液的实际浓度， $\text{mol}/\text{L}$ ；

$V_d$ ——滴定样品溶液所消耗 EDTA 标准溶液的体积， $\text{mL}$ ；

$V_0$ ——滴定空白滤筒溶液所消耗 EDTA 标准溶液的体积， $\text{mL}$ ；

$V_t$ ——试样溶液总体积， $\text{mL}$ ；

$V_a$ ——滴定时所取试样溶液体积， $\text{mL}$ ；

$V_{nd}$ ——换算成标准状态（ $0^\circ\text{C}$ ， $101.325\text{KPa}$ ）下干气的采样体积， $\text{L}$ ；

207.2——铅的摩尔质量， $\text{g}/\text{mol}$ 。

## 9.2 结果表示

当测定结果小于  $10\text{mg}/\text{m}^3$ ，保留到小数点后 2 位；当测定结果大于  $10\text{mg}/\text{m}^3$ ，保留三位有效数字。

## 10 精密度和准确度

### 10.1 精密度

6 家实验室分别对铅含量为  $5.00\text{mg}$ 、 $10.0\text{mg}$  和  $20.0\text{mg}$  的石英纤维滤筒进行了平行测试：

实验室内相对标准偏差分别为： $1.4\% \sim 4.5\%$ ， $1.8\% \sim 3.7\%$ ， $2.6\% \sim 4.2\%$ ；

实验室间相对标准偏差为： $4.7\%$ ， $5.0\%$ ， $2.1\%$ ；

重复性限  $r$  为： $0.39 \text{ mg}$ ， $0.62 \text{ mg}$ ， $1.72 \text{ mg}$ ；

再现性限  $R$  分别为： $0.68 \text{ mg}$ ， $1.37 \text{ mg}$ ， $1.88 \text{ mg}$ 。

### 10.2 准确度

6 家实验室分别对空白石英纤维滤筒进行 3 种含量（铅含量为  $5.00\text{mg}$ 、 $10.0 \text{ mg}$ 、 $20.0 \text{ mg}$ ）的加标分析测定：

加标回收率分别为： $85.0\% \sim 96.4\%$ ， $84.2\% \sim 96.5$ ， $84.0\% \sim 89.0\%$ ；

加标回收率最终值： $(88.6\% \pm 8.4\%)_{5.00}$ ， $(88.0\% \pm 8.9\%)_{10.0}$ ， $(86.4\% \pm 3.7\%)_{20.0}$ 。

## 11 质量保证和质量控制

### 11.1 滤筒空白

每批次滤筒抽取 2 支按试样操作步骤做空白实验，空白滤筒中铅含量应低于 0.04 mg，以确保分析结果的准确性。

#### 11.2 全程序空白

每批次监测样品应作全程序空白，全程序空白中铅的浓度应低于检出限（0.1 mg/m<sup>3</sup>），以判断分析结果的准确性。

#### 11.3 准确度控制

分析过程中每测定 10 个样品对一个空白滤筒进行一个含量的加标实验（当样品量  $n < 10$  时，做一个含量的加标实验即可），加标回收率应在 80%~120% 范围内，以保证准确度符合要求。

其他质量保证和质量控制工作按照《固定污染源监测质量保证与质量控制技术规范（试行）》（HJ/T 373）中相关规定执行。

### 12 注意事项

12.1 在样品溶液蒸至近干时，温度不宜太高，以免崩溅；

12.2 在保证溶液不蒸干的情况下，尽量减少硝酸和过氧化氢溶液残留，以免干扰样品后续分析，影响实验结果；

12.3 对于高浓度样品，滤筒对铅吸附量较大，应提高抽滤次数，必要时用 5% HCL 抽滤或对溶液进行超声处理后抽滤；

12.4 Pb-EDTA 络合物的稳定常数大，滴定时反应速度较快，指示剂色变明显、敏锐，故一般在室温下以中等速度滴定为宜。

## 附录 A

### (规范性附录)

#### 微波消解法

将滤筒剪碎，加入微波消解仪的消解罐中，加入  $\rho=1.42\text{g/mL}$  的硝酸 15mL，30%过氧化氢 2mL，静置 2h，用微波消解器在 1.5MPa 下消解 15min。取出冷却后用真空抽滤装置抽滤，再用 1%热硝酸冲洗数次，待滤液冷却后，转移至 50mL 容量瓶中，用 1%硝酸稀释至标线，即为试样溶液。