

DB21

辽 宁 省 地 方 标 准

DB21/T 3285—2020

固定污染源废气 硒及其化合物的测定
原子荧光法

DB21

2020 - 08 - 30 发布

2020 - 09 - 30 实施

辽宁省市场监督管理局 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 1

5 试剂 1

6 仪器和设备 2

7 样品 3

8 分析步骤 4

9 结果计算与表示 5

10 精密度和准确度 6

11 质量保证和质量控制 6

12 废物处理 7

附 录 A （资料性附录） 方法的精密度和准确度 8



前 言

本标准按照GB/T 1.1—2009《标准化工作导则 第1部分：标准的结构和编写》给出的规则起草。

本标准附录A为资料性附录。

本标准由大连市市场监督管理局提出。

本标准由辽宁省生态环境厅归口。

本标准主要起草单位：辽宁省大连生态环境监测中心。

本标准主要起草人：孙震、杨萌。

本标准发布实施后，任何单位和个人如有问题和意见建议，均可以通过来电和来函等方式进行反馈，我们将及时答复并认真处理，根据实际情况依法进行评估及复审。

归口管理部门通讯地址：辽宁省生态环境厅（沈阳市浑南区双园路30号甲），联系电话：024-62788517。

标准起草单位通讯地址：辽宁省大连生态环境监测中心（辽宁省大连市沙河口区连山街58号），联系电话：0411-84684956。



固定污染源废气 硒及其化合物的测定 原子荧光法

警告：硝酸和盐酸具有强腐蚀性，样品前处理过程应在通风柜中进行，操作时应按规定要求佩戴防护器具，避免接触皮肤和衣物。

1 适用范围

本标准规定了测定固定污染源废气中气态和颗粒态硒及其化合物的原子荧光法。

本标准适用于固定污染源废气中硒及其化合物的测定。

当固定污染源废气采样量为 60 L，吸收液定容体积为 100 ml 时，气态硒及其化合物的方法检出限为 $0.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ，测定下限为 $1.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ；当固定污染源废气采样量为 0.6 m^3 ，消解液定容体积为 100 ml 时，颗粒态硒及其化合物的方法检出限为 $0.05 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ，测定下限为 $0.20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件，其最新有效版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

GB/T 16157 固定污染源排气中颗粒物测定与气态污染物采样方法

HJ/T 47 烟气采样器技术条件

HJ/T 48 烟尘采样器技术条件

HJ/T 397 固定源废气监测技术规范

3 方法原理

气态和颗粒态样品分别采集后，在酸性条件下，经硼氢化钾（或硼氢化钠）还原，生成硒化氢气体，硒化氢在氩氢火焰中形成基态原子，在硒元素灯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硒元素的含量成正比。

4 干扰和消除

在本标准的实验条件下，样品中含 100 mg/L 以下的 Cu^{2+} 、 50 mg/L 以下的 Fe^{3+} 、 1 mg/L 以下的 Co^{2+} 、 10 mg/L 以下的 Pb^{2+} 和 150 mg/L 以下的 Mn^{2+} 不影响测定。

5 试剂

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准和分析纯试剂，实验用水符合 GB/T 6682，二级。

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 硼氢化钾 (KBH_4)。

5.5 过氧化氢 (H_2O_2)：30% (V/V)，优级纯。

5.6 硒粉：纯度 99.99% 以上，300目。

5.7 盐酸溶液：5% (V/V)。

于500 ml水中加入50 ml盐酸 (5.1)，再用水稀释至1 L。

5.8 硝酸-盐酸混合溶液。

于500 ml水中加入55.5 ml硝酸 (5.2) 及167.5 ml盐酸 (5.1)，再用水稀释至1 L。

5.9 盐酸溶液：50% (V/V)。

于400 ml水中加入500 ml盐酸 (5.1)，再用水稀释至1 L。

5.10 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) 放入盛有100 ml水的烧杯中，玻璃棒搅拌至完全溶解后，再加入2.0 g硼氢化钾 (5.4)，搅拌溶解，临用现配。

注：也可以用硼化钠代替硼氢化钾。

5.11 吸收液。

于500 ml水中加入50 ml硝酸 (5.2) 及333 ml 30%过氧化氢 (5.5)，再用水稀释至1 L。

5.12 硝酸溶液：50% (V/V)。

于400 ml水中加入500 ml硝酸 (5.2)，再用水稀释至1 L。

5.13 标准溶液。

5.13.1 硒标准贮备液： $\rho(\text{Se}) = 100.0 \text{ mg/L}$ 。

称取0.1000 g硒粉 (5.6)，置于100 ml烧杯中，加20 ml硝酸 (5.2) 50℃低温加热溶解后冷却至室温，转移1000 ml容量瓶中，用水定容至标线，混匀。也可购买市售有证标准溶液。

5.13.2 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 (5.13.1)，置于500 ml的容量瓶中，用水定容至标线，混匀。

5.13.3 硒标准使用液： $\rho(\text{Se}) = 100.0 \text{ } \mu\text{g/L}$ 。

移取10.00 ml硒标准中间液 (5.13.2)，置于100 ml容量瓶中，用水定容至标线，混匀。临用现配。

5.14 玻璃纤维滤筒或石英纤维滤筒。

对粒径大于0.3 μm 颗粒物的阻留效率不低于99.9%。

5.15 玻璃纤维滤膜或石英纤维滤膜。

对粒径大于0.3 μm 颗粒物的阻留效率不低于99%。

5.16 氩气：纯度 $\geq 99.9\%$ 。

6 仪器和设备

6.1 烟气采样器：采样流量为0 L/min~2 L/min，其他性能和技术指标应符合HJ/T 47的规定。

6.2 烟尘采样器：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。

6.3 烟枪：具备加热和保温功能。

6.4 冲击式吸收瓶：250 ml。

6.5 原子荧光光谱仪，硒元素灯。

- 6.6 电热板或电热消解器。
- 6.7 微波消解装置。
- 6.8 恒温水浴装置：温控精度 $\pm 1^{\circ}\text{C}$ 。
- 6.9 分析天平：精度为 0.0001 g。
- 6.10 聚四氟乙烯烧杯。
- 6.11 陶瓷剪刀。
- 6.12 一般实验室常用仪器和设备。

7 样品

7.1 样品采集

7.1.1 固定污染源废气采样位置、采样频次和采样时间按GB/T 16157和HJ/T 397的相关规定执行。

7.1.2 气态硒及其化合物的采集

烟枪后面串联2个250 ml吸收瓶，每个吸收瓶内装有100 ml吸收液（5.11），按照气态污染物采集方法，以1.0 L/min的流速，连续采样1 h，或1 h内以等时间间隔采集3~4个样品，同时测定温度、压力等参数。

注1：若烟温过高，需将吸收瓶置于冰水浴中。

注2：当样品浓度过大时，可减少采样时间。

7.1.3 颗粒态硒及其化合物的采集

将装有石英/玻璃纤维滤筒或滤膜的采样器伸入排气筒内的采样位置，等速采样 0.6 m^3 以上体积的废气，同时测定温度、压力等参数。

7.2 样品保存

将两支吸收瓶的样品溶液分别移入两支100 ml比色管中，用空白吸收液（5.11）定容到刻度，如不能及时分析，应转移到聚乙烯试剂瓶中，常温下可保存7 d。

滤筒样品采集后将封口向内折叠，竖直放回原滤筒盒中密闭保存；滤膜样品放入样品盒或样品袋中保存。15℃~30℃的环境下，可保存180 d。

7.3 试样的制备

7.3.1 气态硒及其化合物试样

取25.0 ml样品溶液于100 ml聚四氟乙烯烧杯（6.10）中，加入2.0 ml硝酸（5.2），在电热板或电热消解器（6.6）上120℃加盖加热回流30 min，加入20.0 ml盐酸（5.9），继续在90℃~100℃下加盖加热回流1 h后冷却。将冷却液转移到100 ml比色管中，加入5 ml盐酸（5.1），用水洗涤聚四氟乙烯烧杯（6.10）3次，将所有洗涤液并入比色管中，最后用水定容至标线。混匀，待测。

7.3.2 颗粒态硒及其化合物试样

7.3.2.1 电热板消解

将滤筒样品用陶瓷剪刀（6.11）剪碎置于聚四氟乙烯烧杯（6.10）中，加入 40.0 ml 硝酸-盐酸混合溶液（5.8），使滤筒碎块全部浸没其中，在电热板或电热消解器（6.6）上 100℃ 加盖加热回流 2 h 后冷却。将玻璃小漏斗插于 100 ml 比色管管口，用慢速定量滤纸将消解液过滤至比色管中，用水洗涤聚四氟乙烯烧杯（6.10）及杯中残留物质 3 次，将所有洗涤液通过慢速定量滤纸并入比色管中，加入 5 ml 盐酸（5.1），最后用水定容至标线，混匀，待测。

将滤膜样品用陶瓷剪刀（6.11）剪碎，加入 15.0 ml 硝酸-盐酸混合溶液（5.8），其他操作与滤筒样品相同，最后定容至 100ml。

7.3.2.2 微波消解

将滤筒样品用陶瓷剪刀（6.11）剪碎置于消解罐中，加入 40.0 ml 硝酸-盐酸混合溶液（5.8），使滤筒碎块全部浸没其中，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 15min，消解结束后，取出消解罐，冷却。将玻璃小漏斗插于 100 ml 比色管管口，用慢速定量滤纸将消解液过滤至比色管中，用水洗涤消解罐中残留物质 3 次，将所有洗涤液通过慢速定量滤纸并入比色管中，加入 5 ml 盐酸（5.1），最后用水定容至标线，混匀，待测。

将滤膜样品用陶瓷剪刀（6.11）剪碎，加入 15.0 ml 硝酸-盐酸混合溶液（5.8），其他操作与滤筒样品相同，最后定容至 100ml。

7.3.3 空白试样的制备

分别取空白吸收液（5.11）和空白滤筒（5.14）或滤膜（5.15），按照 7.3.1 和 7.3.2 相同步骤制备空白试样，与样品同时测定。

8 分析步骤

8.1 原子荧光光谱仪参考测量条件

负高压（V）：260~300；

灯电流（mA）：80~100；

原子化器预热温度（℃）：200；

载气流量（ml/min）：400；

屏蔽器流量（ml/min）：900~1000；

8.2 校准

8.2.1 校准系列的配制

分别移取0、0.50、1.00、2.00、3.00、4.00、5.00 ml硒标准使用液（5.13.3）于50 ml容量瓶中，加入5.0 ml盐酸（5.9），室温放置30 min。室温低于15℃时，置于30℃水浴中保温20 min。用水定容至标线，混匀。标准系列浓度为0.00、1.00、2.00、4.00、6.00、8.00、10.00 μg/L。

8.2.2 校准曲线的绘制

以硼氢化钾溶液（5.10）为还原剂、盐酸溶液（5.7）为介质，由低浓度到高浓度顺次测定硒校准系列标准溶液。以原子荧光强度为纵坐标，以硒元素的质量浓度为横坐标，绘制校准曲线。

8.3 试样测定

将制备好的试样导入原子荧光光谱仪中，按照与校准（8.2）相同条件进行测定。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

按照试样测定（8.3）的相同步骤对空白试样（7.3.3）进行测定。

9 结果计算与表示

9.1 结果计算

9.1.1 气态硒及其化合物浓度按公式（1）计算。

$$\rho_{\text{气}} = \frac{(\rho_Q - \rho_0) \times V \times V_2 \times 10^{-3}}{V_s \times V_1} \dots\dots\dots (1)$$

式中：

- $\rho_{\text{气}}$ —气态硒及其化合物的质量浓度，μg/m³；
- ρ_Q —试样中硒及其化合物的浓度，μg/L；
- ρ_0 —空白试样硒及其化合物的浓度，μg/L；
- V —吸收液消解后的定容体积，ml；
- V_2 —吸收液的定容体积，ml；
- V_s —标准状态下干烟气的采样体积，m³；
- V_1 —吸收液消解的取样体积，ml。

9.1.2 颗粒态硒及其化合物浓度按公式（2）计算。

$$\rho_{\text{粒}} = \frac{(\rho_L - \rho_0) \times V \times 10^{-3}}{V_s} \dots\dots\dots (2)$$

式中：

$\rho_{\text{粒}}$ —颗粒态硒及其化合物的质量浓度, $\mu\text{g}/\text{m}^3$;

ρ_{L} —试样中硒及其化合物的浓度, $\mu\text{g}/\text{L}$;

ρ_0 —空白试样中硒及其化合物的浓度, $\mu\text{g}/\text{L}$;

V —消解液的定容体积, ml ;

V_{s} —标准状态下干烟气的采样体积, m^3 。

9.1.3 气态和颗粒态硒及其化合物总浓度按公式(3)计算。

$$\rho_{\text{总}} = \rho_{\text{气}} + \rho_{\text{粒}} \dots\dots\dots (3)$$

9.2 结果表示

当测定结果小于 $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 时, 保留至小数点后三位; 当测定结果大于或等于 $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 时, 保留三位有效数字。

10 精密度和准确度

10.1 精密度

3 家实验室分别对加标浓度为 $5.0 \mu\text{g}/\text{L}$ 、 $10.0 \mu\text{g}/\text{L}$ 和 $50.0 \mu\text{g}/\text{L}$ 三种不同含量的气态样品进行测定, 实验室内相对标准偏差为 7.4%~10.7%、1.4%~9.5%、3.1%~3.7%; 实验室间相对标准偏差为 9.0%、7.9%、6.7%; 重复性限为 $1.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $1.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $4.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、再现性限为 $1.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $2.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $8.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

对三种不同质量颗粒态样品 1#进行测定, 实验室内相对标准偏差为 4.5%~10.0%、6.6%~8.6%、5.3%~7.7%; 实验室间相对标准偏差为 7.6%、8.7%、3.9%; 重复性限为 $0.05 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $0.10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $0.42 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、再现性限为 $0.06 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $0.14 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $0.43 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

对三种不同质量颗粒态样品 2#进行测定, 实验室内相对标准偏差为 5.5%~7.1%、3.3%~5.7%、3.3%~4.4%; 实验室间相对标准偏差为 16.7%、11.3%、6.1%; 重复性限为 $0.01 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $0.02 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $0.07 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、再现性限为 $0.02 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $0.04 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $0.12 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

具体见附录 A 中表 A.1。

10.2 准确度

3 家实验室分别对加标浓度为 $5.0 \mu\text{g}/\text{L}$ 、 $10.0 \mu\text{g}/\text{L}$ 和 $50.0 \mu\text{g}/\text{L}$ 三种不同含量气态样品进行测定, 加标回收率为 89.0%~92.2%、93.9%~107%、95.2%~108%。

对三种不同质量颗粒态样品 1#进行测定, 加标回收率为 84%~110%、87%~90.3%、106%~109%。

对三种不同质量颗粒态样品 2#进行测定, 加标回收率为 91.0%~109%、96.6%~107%、91.8%~105%。

具体见附录 A 中表 A.2。

11 质量保证和质量控制

11.1 空白实验

实验室空白测定值应低于方法检出限。

11.2 校准

校准曲线的相关系数 $r \geq 0.999$ ，否则应重新绘制校准曲线。每批样品应测定校准曲线中间点浓度样品，其相对误差值一般应控制在 $\pm 20\%$ 以内，否则需重新绘制校准曲线。

11.3 平行样

每批样品应至少测定 10% 的平行双样，当样品数量少于 10 个时，应至少测定一个平行双样，平行双样测定值的相对标准偏差值应控制在 $\pm 20\%$ 以内。

11.4 吸收效率

第二支吸收瓶中硒及其化合物的含量应小于样品总量的 10%，否则应重新采样，减小采样时间。

12 废物处理

实验过程中产生的废液应集中收集，应按照规定委托有资质的单位进行处理。



附录 A

(资料性附录)

方法的精密度和准确度

三家实验室分别对气态和颗粒态不同浓度的样品进行了测定。精密度和准确度结果见表 A.1 和表 A.2。

表A.1 方法的精密度

样品类型	精密度统计结果					
	加标浓度或 加标质量	平均值 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	实验室内 相对标准偏差 (%)	实验室间 相对标准偏差 (%)	重复性限 r ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	再现性限 R ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
气态 样品	5.0 $\mu\text{g}/\text{L}$	8.20	7.4~10.7	9.0	1.1	1.3
	10.0 $\mu\text{g}/\text{L}$	17.0	1.4~9.5	7.9	1.8	2.4
	50.0 $\mu\text{g}/\text{L}$	83.8	3.1~3.7	6.7	4.1	8.5
颗粒态样品 1#	50 mg	0.22	4.5~10.0	7.6	0.05	0.06
	100 mg	0.48	6.6~8.6	8.7	0.10	0.14
	500 mg	2.35	5.3~7.7	3.9	0.42	0.43
颗粒态样品 2#	50 mg	0.05	5.5~7.1	16.7	0.01	0.02
	100 mg	0.10	3.3~5.7	11.3	0.02	0.04
	500 mg	0.55	3.3~4.4	6.1	0.07	0.12

注：气态样品为向空白吸收液中标，加标浓度为5.0 $\mu\text{g}/\text{L}$ 、10.0 $\mu\text{g}/\text{L}$ 和50.0 $\mu\text{g}/\text{L}$ ，颗粒态样品1#为称取50 mg、100 mg、500 mg飞灰样品置于空白滤筒中，颗粒态样品2#为称取50 mg、100 mg、500 mg土壤标准物质置于空白滤筒中。

表A.2 方法的准确度

样品类型	准确度统计结果				
	加标浓度或 加标质量	测定值	平均值 (μ g/m ³)	回收率范围 (%)	加标回收率最终值 $\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)
气态样品	5.0 μ g/L	4.56 μ g/L	7.60	89.0~92.2	91±3.4
	10.0 μ g/L	10.1 μ g/L	16.8	93.9~107	101±13.2
	50.0 μ g/L	50.1 μ g/L	83.5	95.2~108	102±13.6
颗粒态样品 1#	50 mg	0.59 μ g/g	0.05	84.0~110	92.7±30
	100 mg	0.62 μ g/g	0.10	87.0~90.3	97.5±23
	500 mg	0.69 μ g/g	0.58	106~109	108±2.6
颗粒态样品 2#	50 mg	1.31 μ g/g	0.11	91.0~109	98.1±18
	100 mg	1.38 μ g/g	0.23	96.6~107	103±11
	500 mg	1.34 μ g/g	1.12	91.8~105	101±14

注：气态样品为向空白吸收液中标，加标浓度为5.0 μ g/L、10.0 μ g/L和50.0 μ g/L，颗粒态样品1#和颗粒态样品2#为称取50 mg、100 mg、500 mg土壤标准物质置于空白滤筒中。