



中华人民共和国环境保护行业标准

HJ/T 64.3—2001

大气固定污染源 镉的测定 对-偶氮苯重氮氨基偶 氮苯磺酸分光光度法

stationary source emission-Determination of cadmium
p-Azobenzenediazoaminazobenzene sulfonic acid
spectrophotometric method

2001-07-27 发布

2001-11-01 实施

国家环境保护总局 发布

前 言

本标准是 GB 16297—1996《大气污染物综合排放标准》配套标准分析方法之一。

本标准由国家环境保护总局科技标准司提出。

本标准由中国环境监测总站负责起草。

本标准由国家环境保护总局解释。

大气固定污染源 镉的测定 对-偶氮苯重氮氨基偶氮苯磺酸分光光度法

1 主题内容与适用范围

1.1 本标准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。

1.2 最低检出浓度

采气体积为 2 m³，定容体积为 25.0 ml，使用光程 10 mm 比色皿，本方法最低检出浓度为 1.0×10^{-4} mg/m³。

2 引用标准

下列标准所包括的条文，通过在本标准中引用而构成本标准的条文。本标准出版时，所示版本均为有效。所有标准都会被修订，使用本标准的各方应探讨使用下列标准最新版本的可能性。

GB/T 16157—1996 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 15432—1995 环境空气 总悬浮颗粒物测定 重量法

GB 16297—1996 大气污染物综合排放标准

3 定义

本标准系指大气固定污染源中的镉，经滤筒或滤膜采集的颗粒物，经硝酸-高氯酸体系溶出的镉及其化合物。

4 原理

将采集样品后的滤膜或滤筒用硝酸-高氯酸消解制成样品溶液。在 pH9.5~11.5 的弱碱性溶液中，非离子表面活性剂存在下，镉离子与对-偶氮苯重氮氨基偶氮苯磺酸（缩写 ADAAS，结构式：

$\text{HOS}_3\text{—} \bigcirc \text{—N=N—} \bigcirc \text{—N=N—NH—} \bigcirc \text{—N=N—} \bigcirc$ ）作用生成稳定的红色络合物。于波长 532 nm 处有最大吸光度。

5 试剂

除非另有说明，分析所用试剂均为符合国家标准和分析纯；水为蒸馏水或同等纯度的水。

5.1 硝酸 (HNO₃)， $\rho_{20}=1.42$ 。

5.2 高氯酸 (HClO₄)， $\rho_{20}=1.68$ 。

5.3 氨水 (NH₃·H₂O)， $\rho_{20}=0.90$ 。

5.4 硝酸溶液，1+1。

5.5 甲醛 (HCHO)，36%~38%。

5.6 甲醛溶液，2% (V/V)：

量取 2 ml 甲醛 (5.5) 溶于 98 ml 水中。

5.7 二甲基甲酰胺 (HCON(CH₃)₂)，简写 DMF。

5.8 氯化铵 (NH₄Cl)，固体。

5.9 氢氧化钠 (NaOH) 溶液， $c_{(\text{NaOH})}=1.0$ mol/L。

5.10 氢氧化钠 (NaOH) 溶液， $c_{(\text{NaOH})}=0.1$ mol/L。

HJ/T 64.3—2001

5.11 ADAAS 显色剂, 0.04% (m/V):

称取 80 mg 纯化的对-偶氮苯重氮氨基偶氮苯磺酸, 溶于 80 ml DMF (5.7) 中, 加入 120 ml 水, 滴加 2~3 滴氢氧化钠 (5.9), 摇匀。

5.12 曲力通 X-100 溶液, 2% (V/V):

量取 2.0 ml [Triton X-100, $(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH}$, $n \approx 10$], 溶于 98 ml 水中, (可加热使其溶解)。

5.13 氨水—氯化铵缓冲溶液, pH=10.0:

称取 20g 氯化铵 (5.8), 溶于适量水中, 加入 120 ml 氨水 (5.3), 加水稀释至约 500 ml, 摇匀。用氯化铵和氨水调至溶液 pH=10.0, 用 pH 计校准。

5.14 氰化钾-酒石酸钾钠混合掩蔽剂:

称取 0.15g 氰化钾 (KCN) 溶于 100 ml 氢氧化钠溶液 (5.10) 中, 并加入 5g 酒石酸钾钠 ($\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{KNa} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)。此溶液含 0.15% 氰化钾和 5% 酒石酸钾钠。

注: 氰化钾为剧毒物质, 使用和保存必须严格按照规定要求。

5.15 镉标准储备液:

称取 0.5000g 金属镉 (99.99%), 置于 100ml 烧杯中, 用硝酸溶液 (5.4) 10 ml 加热溶解, 移入 500 ml 容量瓶中以水定容。此溶液每毫升含 1.000 mg 镉。

5.16 镉标准中间液:

吸取镉标准储备液 (5.15) 10.00 ml 移入 100 ml 容量瓶, 加入 1 ml 硝酸 (5.1) 后用水定容至标线, 此溶液每毫升含 100.0 μg 镉。

5.17 镉标准使用液:

吸取镉标准中间液 (5.16) 2.00 ml 移入 100 ml 容量瓶, 用水定容至标线, 此溶液每毫升含 2.00 μg 镉, 使用时当天配制。

6 仪器与材料

实验室常用仪器及

6.1 玻璃漏斗 $\phi 2.5\text{ cm}$ 。

6.2 总悬浮颗粒物采样器。

6.3 烟尘采样装置。

6.4 过氯乙烯滤膜, 玻璃纤维滤膜。

6.5 玻璃纤维滤筒。

7 采样

7.1 样品采集

7.11 无组织排放样品的采集, 采样方法按照 GB/T 15432—1995《环境空气总悬浮颗粒物测定重量法》执行; 采样点数目及采样点位置, 采样时间和频次按 GB 16297—1996《大气污染物综合排放标准》执行。

7.12 有组织排放样品的采集, 采样点数目及采样点位置按 GB/T 16157—1996《固定污染源排气中颗粒物测定与气态污染物采样方法》执行; 采样时间和频次按 GB 16297—1996《大气污染物综合排放标准》执行。

7.2 样品保存

滤膜样品采集后对折放入干净纸袋中保存待测。滤筒样品采集后将封口向内折叠, 竖直放回原采样盒中, 待测。

8 步骤

8.1 校准曲线绘制

取6支25 ml具塞比色管,依次加入镉标准使用溶液(5.17) 0、1.00、2.00、3.00、4.00、5.00 ml,然后向各管中分别加入2.0 ml氨缓冲液(5.13),0.5 ml曲力通X—100溶液(5.12),1.0 ml氰化钾-酒石酸钾钠混合掩蔽剂(5.14),用洗瓶冲洗一下比色管内壁,摇匀(不必用力摇晃,以免生成大量泡沫)。片刻后,加入1.5 ml ADAAS显色剂(5.11),1.0 ml甲醛溶液(5.6),加水至标线,摇匀。放置10 min后,于532 nm波长处,用10 mm比色皿,以试剂空白溶液为参比测定吸光度。以吸光度对镉含量(μg)回归,得回归方程,绘制标准曲线。

8.2 样品测定

8.2.1 样品处理

将采样后的滤膜或滤筒剪碎(切勿抖落尘粒),放入150 ml锥形瓶中,罩上玻璃漏斗(6.1),加30 ml硝酸溶液(5.4),5 ml高氯酸(5.2)(对于滤筒样品可加大硝酸溶液用量,以浸没样品为适宜)。将锥形瓶置于电热板上加热(如果样品消解不完全,可在刚开始冒高氯酸烟时将锥形瓶取下,趁热滴加硝酸(5.1)数滴,继续加热至样品颜色变浅)。高氯酸冒白色浓烟至样品近干时,取下冷却。

冷却后的锥形瓶中加入少量水,于电热板上继续加热,溶解盐类。

将放冷后的样品溶液过滤,用水分数次洗涤残渣(可用套硅橡皮头的玻璃棒研磨瓶壁,以减少损失)。

8.2.2 干扰

对于5 μg 镉,下列含量的共存离子不影响测定:200 μg 汞、1 500 μg 铜、500 μg 铁、500 μg 铝、200 μg 钴、200 μg 镍。

铁、铝含量大于500 μg 的样品,采用碘化钠介质, MIBK萃取分离,萃取操作步骤参见附录A。

8.2.3 显色测定

将上述过滤液收集于150 ml锥形瓶中,蒸发至近干,移入25 ml比色管中(溶液体积不宜超过18 ml),加入NaOH溶液(5.10),调节pH至近中性;加入2.0 ml氨缓冲溶液(5.13),0.5 ml曲力通X—100溶液(5.12),1.0 ml氰化钾-酒石酸钾钠混合掩蔽剂(5.14),缓慢摇匀后,再加1.5 ml ADAAS显色剂(5.11),1.0 ml甲醛溶液(5.6),加水至标线,摇匀。放置10 min后,于532 nm波长处,用10 mm比色皿,以试剂空白作参比,测定吸光度。

8.3 空白试验

用同批号的滤膜或滤筒,按样品消解步骤和条件进行处理,并显色测定空白值。

9 计算

9.1 计算污染物排放浓度

根据所测吸光度,由回归方程求得试样中镉含量,由下式计算有组织排放或无组织排放大气污染源中镉含量(mg/m^3)。

$$c(\text{Cd}, \text{mg}/\text{m}^3) = \frac{(W - W_0)}{V_{\text{nd}} \times 1000} \times \frac{S_t}{S_a}$$

式中: W ——样品溶液中镉含量, μg ;

W_0 ——空白试验溶液中镉含量, μg ;

S_t ——样品滤膜总面积, cm^2 ;

S_a ——测定时所取样品滤膜面积, cm^2 ;

V_{nd} ——标准状态下的采气体积, m^3 。

注:对滤筒样品, $S_t = S_a$ 。

9.2 计算污染物排放速率

根据GB 16297—1996《大气污染物综合排放标准》附录A和附录B的有关条文计算污染物排放

速率。

10 精密度和准确度

选取标准参考物 GSD—12 (镉含量推荐值为 4.0 mg/kg) 作为统一样品, 经 6 个实验室分析:

重复性相对标准偏差: 3.4%。

再现性相对标准偏差: 11%。

11 说明

11.1 氰化钾为剧毒物质, 操作应十分小心。加入氰化钾-酒石酸钾钠掩蔽剂前, 应保持待测体系为碱性, 以免产生 HCN 气体, 毒害人体。

11.2 样品消解时, 高氯酸烟应尽量赶尽, 否则, 过滤时易破损滤纸, 直接显色时还影响溶液酸度。

11.3 对于用有机滤膜采集的样品或有机物含量高的样品, 消解时应先用硝酸氧化有机物, 然后加入高氯酸, 以避免爆炸。

11.4 氨-氯化铵缓冲体系可掩蔽锌、铝、锰、铅、铁等离子, 氰化钾可掩蔽汞、铜、银、钴、镍等离子, 酒石酸钾钠可掩蔽钙、镁、铁、铝等离子, 防止在碱性介质中形成氢氧化物沉淀。但当分析含铁 5 mg 以上样品 (如土壤样品) 时, 上述掩蔽体系无法防止氢氧化物沉淀。类似情况, 可采用萃取分离方法消除干扰。

附录 A

碘化钠-MIBK 萃取操作

A1 适用范围

当酸浸取液中铁、铝离子的含量超过 $500\ \mu\text{g}$ 时, 采用下述操作步骤。

A2 试剂

第 5 章给出的试剂和以下试剂:

A2.1 甲基异丁基酮 ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$), 简写 MIBK。

A2.2 碘化钠 (NaI) 溶液, $2\ \text{mol/L}$: 称取 $30\ \text{g}$ 碘化钠溶于 $100\ \text{ml}$ 水中。

A2.3 碘化钠-抗坏血酸混合液: 称取 $1\ \text{g}$ 抗坏血酸 ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$) 溶于 $100\ \text{ml}$ 碘化钠溶液 (A2.2) 中, 摇匀。

A2.4 洗萃液: 取 $200\ \text{ml}$ 水, 加入 MIBK (A2.1) $5\ \text{ml}$, 摇匀, 制成饱和 MIBK 水溶液。用移液管取下层溶液使用。

A2.5 反萃液: 按 $3+2+1$ 的比例, 将蒸馏水、氨缓冲液 (5.13)、混合掩蔽剂 (5.14) 混合, 摇匀。

A3 仪器

见第 6 章。

A4 测定步骤

A4.1 萃取分离

将前述消解后的样品溶液 (8.2) 过滤收集于 $125\ \text{ml}$ 分液漏斗中, 加入 $3.0\ \text{ml}$ 碘化钠-抗坏血酸溶液 (A2.3), $10\ \text{ml}$ MIBK (A2.1)。萃取 $2\sim 3\ \text{min}$, 放掉水相。再用 $5\ \text{ml}$ 洗萃液 (A2.4) 振摇数次, 静置, 弃去水相。然后, 加入 $6.0\ \text{ml}$ 反萃液 (A2.5), 反萃 $2\ \text{min}$, 水相放入 $25\ \text{ml}$ 比色管中, 加少量水洗涤有机相 $2\sim 3$ 次, 合并放入比色管 (溶液体积不宜超过 $20\ \text{ml}$)。

A4.2 比色测定

向比色管中 (A4.1) 分别加入 $0.5\ \text{ml}$ 曲力通 X—100 溶液 (5.12), $1.5\ \text{ml}$ ADAAS 显色剂 (5.11), $1.0\ \text{ml}$ 甲醛溶液 (5.6), 加水至标线定容, 摇匀后, 放置 $10\ \text{min}$ 。于 $532\ \text{nm}$ 波长处, $10\ \text{mm}$ 比色皿, 以相同操作的试剂空白作参比测定溶液吸光度, 并由校准曲线 (8.1) 查得样品溶液中镉的含量。

A4.3 计算

参见正文计算 (9)。