

ICS

Z



# 中华人民共和国国家标准

GB ×××× —2008

---

## 锡、锑、汞工业污染物排放标准

**Emission Standards of Pollutants from stannum, antimony,  
mercury Industries**

(征求意见稿)

2008 — — 发布

2008 — — 实施

---

环境保护部  
国家质量监督检验检疫总局 发布

## 目 次

前言	I
1 适用范围	1
2 规范性引用文件	1
3 术语和定义	2
4 污染物排放控制要求	3
5 污染物监测要求	6
6 标准的实施与监督	8
附录 A(规范性附录) 水质 总锡的测定 苯芴酮比色法	9
附录 B(规范性附录) 水质 总锑的测定 5-Br-PADAP 光度法	11
附录 C(规范性附录) 大气固定污染源 锑的测定 5-Br-PADAP 光度法	14
附录 D(规范性附录) 大气固定污染源 汞的测定 巯基棉富集-冷原子荧光分光光度法	18
附录 E(规范性附录) 大气固定污染源 镉的测定 原子吸收分光光度法	22
附录 F(规范性附录) 大气固定污染源 砷的测定 二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法	28

## 前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》、《中华人民共和国水污染防治法》、《中华人民共和国大气污染防治法》、《中华人民共和国海洋环境保护法》、《国务院关于落实科学发展观 加强环境保护的决定》等法律、法规和《国务院关于编制全国主体功能区规划的意见》，保护和改善环境质量，保障人体健康，加强对锡、锑、汞工业水污染物、大气污染物排放的控制和管理，促进锡、锑、汞工业生产工艺和污染治理技术的进步，制定本标准。

本标准以我国目前锡、锑、汞工业的生产技术装备和污染控制技术为基础，规定了锡、锑、汞工业企业特征生产工艺和装置的水污染物和大气污染物排放限值、监测和监控要求。锡、锑、汞工业企业排放恶臭污染物、环境噪声以及锅炉、火电厂排放大气污染物适用相应的国家污染物排放标准，产生固体废物的鉴别、处理和处置适用国家固体废物污染控制标准。

为促进地区经济与环境协调发展，推动经济结构的调整和经济增长方式的转变，引导工业生产工艺和污染治理技术的发展方向，本标准规定了水污染物特别排放限值。

自本标准实施之日起，锡、锑、汞工业特征生产工艺和装置的水污染物和大气污染物排放控制按本标准的规定执行，不再执行 GB 8978-1996《污水综合排放标准》、GB 16297-1996《大气污染物综合排放标准》和 GB 9078-1996《工业炉窑大气污染物排放标准》中相关的排放限值。

本标准附录 A 至附录 F 为规范性附录。

本标准为首次发布。

按照有关法律规定，本标准具有强制执行的效力。

本标准由环境保护部科技标准司提出。

本标准主要起草单位：昆明理工大学、南昌有色冶金设计研究院、中国环境科学研究院环境标准研究所、云南锡业股份有限公司、锡矿山闪星锑业有限责任公司、南丹南星锑业有限责任公司、沈阳铝镁设计研究院、贵阳铝镁设计研究院、长沙有色冶金设计研究院、中国有色工程设计研究总院。

本标准由环境保护部 2008 年×月×日批准。

本标准自 2008 年×月×日起实施。

本标准由环境保护部解释。

# 锡、锑、汞工业污染物排放标准

## 1 适用范围

本标准规定了锡、锑、汞工业企业特征生产工艺设施水污染物和大气污染物的排放限值、监控要求等内容。

本标准适用于现有锡、锑、汞工业企业的水污染物和大气污染物排放管理。

本标准适用于对锡、锑、汞工业建设项目的环境影响评价、环境保护设施设计、竣工验收及其投产后的水污染物和大气污染物排放管理。

本标准不适用于锡、锑、汞再生及锡、锑、汞加工企业(或设施)；也不适用于附属于锡、锑、汞企业的非特征生产工艺和装置。

本标准适用于法律允许的污染物排放行为。新设立污染源的选址和特殊保护区域内现有污染源的管理，按照《中华人民共和国大气污染防治法》、《中华人民共和国水污染防治法》、《中华人民共和国海洋环境保护法》、《中华人民共和国固体废物污染环境防治法》、《中华人民共和国放射性污染防治法》、《中华人民共和国环境影响评价法》等法律、法规、规章的相关规定执行。

本标准规定的水污染物排放浓度限值适用于企业向环境水体的排放行为，总锡、总锑、总汞、总镉、总铅、总砷、六价铬排放浓度限值也适用于向设置污水处理厂的城镇排水系统排放。现有企业向设置污水处理厂的城镇排水系统排放其他水污染物时，其排放控制要求由企业与企业与城镇污水处理厂根据其污水处理能力商定或执行相关标准，并报当地环境保护主管部门备案；建设项目拟向设置污水处理厂的城镇排水系统排放其他水污染物时，其排放控制要求由建设单位与城镇污水处理厂商定或执行相关标准，由依法具有审批权的环境保护主管部门批准。

## 2 规范性引用文件

本标准内容引用了下列文件中的条款。凡是不注明日期的引用文件，其有效版本适用于本标准。

GB 6920-86 水质 pH 值的测定 玻璃电极法

GB 7475-87 水质 铜、锌、铅、镉的测定 原子吸收分光光度法

GB 7485-87 水质 总砷的测定 二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法

GB 7467-87 水质 六价铬的测定 二苯碳酰二肼分光光度法

GB 7468-87 水质 总汞的测定 冷原子吸收分光光度法

GB/T 16488-1996 水质 石油类和动植物的测定 红外光度法

GB/T 16489-1996 水质 硫化物的测定 亚甲基蓝分光光度法

HJ/T 60-2000 水质 硫化物的测定 碘量法

GB 11914-89 水质 化学需氧量的测定 重铬酸盐法  
GB 11901-89 水质 悬浮物的测定 重量法  
HJ/T 195-2005 水质 氨氮的测定 气相分子吸收光谱法  
GB 7479-87 水质 铵的测定 纳氏试剂比色法  
GB 7481-87 水质 铵的测定 水杨酸分光光度法  
GB 7478-87 水质 铵的测定 蒸馏和滴定法  
GB 11893-89 水质 总磷的测定 钼酸铵分光光度法  
GB 11894-89 水质 总氮的测定 碱性过硫酸钾消解分光光度法  
HJ/T 199-2005 水质 总氮的测定气相分子吸收光谱法  
GB 18871-2002 电离辐射防护与辐射源安全基本标准  
HJ/T 56-2000 固定污染源排气中二氧化硫的测定 碘量法  
HJ/T 57-2000 固定污染源排气中二氧化硫的测定 定电位电解法  
GB 4920-85 硫酸浓缩尾气 硫酸雾的测定 铬酸钡比色法  
GB/T 15264-94 环境空气 铅的测定 火焰原子吸收分光光度法  
HJ/T 65-2001 大气固定污染源 锡的测定 石墨炉原子吸收分光光度法  
污染源自动监控管理办法 (环境保护部令第28号, 2005-09-19)

### 3 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

#### 3.1 锡、锑、汞工业企业

指生产锡、锑、汞矿产品和生产锡、锑、汞金属产品的企业或设施。

#### 3.2 特征生产工艺设施

指锡、锑、汞金属的采矿、选矿、冶炼的生产工艺设施及与这些工艺设施相关的烟气处理、综合利用、污染治理等设施。

#### 3.3 现有企业

指本标准实施之日前已建成投产或环境影响评价文件已通过审批的锡、锑、汞工业企业或设施。

#### 3.4 新建企业

指本标准实施之日起环境影响评价文件通过审批的新建、改建和扩建的锡、锑、汞工业建设项目。

#### 3.5 排水量

指生产设施或企业向企业法定边界以外排放的废水的量,包括与生产有直接或间接关系的各种外排废水(如厂区生活污水、冷却废水、厂区锅炉和电站排水等)。

#### 3.6 单位产品基准排水量

指用于核定水污染物排放浓度而规定的生产单位产品的废水排放量上限值。

### 3.7 标准状态

指温度为 273.15K、压力为 101325Pa 时的状态。本标准规定的大气污染物排放浓度限值均以标准状态下的干气体为基准。

### 3.8 企业边界

指锡、铋、汞工业企业的法定边界。若无法定边界，则指企业的实际边界。

## 4 污染物排放控制要求

### 4.1 水污染物排放控制要求

4.1.1 现有企业自 2009 年 1 月 1 日起执行表 1 规定的水污染物排放浓度限值。

表 1 现有企业水污染物排放浓度限值

序号	控制污染物	控制污染源	锡工业	铋工业	汞工业	污染物排放监控位置
1	pH 值	全部	6~9	6~9	6~9	企业常规污水处理设施总排放口
2	化学需氧量(COD <sub>Cr</sub> , mg/L)	全部	150	150	150	企业常规污水处理设施总排放口
3	总磷(mg/L)	全部	1.0	1.0	1.0	企业常规污水处理设施总排放口
4	总氮(mg/L)	全部	20	20	20	企业常规污水处理设施总排放口
5	氨氮(mg/L)	全部	8	8	8	企业常规污水处理设施总排放口
6	石油类(mg/L)	全部	10	10	10	企业常规污水处理设施总排放口
7	悬浮物(SS) (mg/L)	采选	150	150	150	企业常规污水处理设施总排放口
		其他	100	100	100	企业常规污水处理设施总排放口
8	硫化物(mg/L)	全部	1.5	1.5	1.5	企业常规污水处理设施总排放口
9	总铜(mg/L)	全部	1.0	1.0	1.0	企业常规污水处理设施总排放口
10	总锌(mg/L)	全部	5.0	5.0	5.0	企业常规污水处理设施总排放口
11	总锡(mg/L)	全部	6	6	—	企业常规污水处理设施总排放口
12	总铋(mg/L)	全部	6	6	—	企业常规污水处理设施总排放口
13	总汞(mg/L)	全部	—	—	0.05	车间或生产装置排放口
14	总镉(mg/L)	全部	0.1	0.1	0.1	车间或生产装置排放口
15	总铅(mg/L)	全部	1.0	1.0	1.0	车间或生产装置排放口
16	总砷(mg/L)	全部	0.5	0.5	0.5	车间或生产装置排放口
17	六价铬(mg/L)	全部	0.5	0.5	0.5	车间或生产装置排放口

4.1.2 现有企业自 2010 年 7 月 1 日起执行表 2 规定的水污染物排放浓度限值。

4.1.3 新建企业自 2008 年 7 月 1 日起执行表 2 规定的水污染物排放浓度限值。

表 2 新建企业水污染物排放浓度限值

序号	控制污染物	控制污染源	锡工业	铋工业	汞工业	污染物排放监控位置
1	pH 值	全部	6~9	6~9	6~9	常规污水处理设施排放口
2	化学需氧量(COD <sub>Cr</sub> , mg/L)	全部	100	100	100	常规污水处理设施排放口
3	总磷(mg/L)	全部	1.0	1.0	1.0	常规污水处理设施排放口
4	总氮(mg/L)	全部	15	15	15	常规污水处理设施排放口
5	氨氮(mg/L)	全部	5	5	5	常规污水处理设施排放口
6	石油类(mg/L)	全部	5	5	5	常规污水处理设施排放口
7	悬浮物(SS) (mg/L)	采选	100	100	100	常规污水处理设施排放口
		其他	70	70	70	常规污水处理设施排放口
8	硫化物(mg/L)	全部	1.0	1.0	1.0	常规污水处理设施排放口
9	总铜(mg/L)	全部	0.5	0.5	0.5	常规污水处理设施排放口

10	总锌(mg/L)	全部	2.0	2.0	2.0	常规污水处理设施排放口
11	总锡(mg/L)	全部	5	5	—	常规污水处理设施排放口
12	总铈(mg/L)	全部	5	5	—	常规污水处理设施排放口
13	总汞(mg/L)	全部	—	—	0.04	车间或生产装置排放口
14	总镉(mg/L)	全部	0.1	0.1	0.1	车间或生产装置排放口
15	总铅(mg/L)	全部	1.0	1.0	1.0	车间或生产装置排放口
16	总砷(mg/L)	全部	0.5	0.5	0.5	车间或生产装置排放口
17	六价铬(mg/L)	全部	0.5	0.5	0.5	车间或生产装置排放口

4.1.4 根据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，或环境容量较小、生态环境脆弱，容易发生严重环境污染问题而需要采取特别保护措施的地区，应严格控制企业的污染物排放行为。在上述地区的企业执行表 3 规定的水污染物特别排放限值。

表 3 现有企业和新建企业水污染物特别排放限值

序号	控制污染物	控制污染源	锡工业	铈工业	汞工业	污染物排放监控位置
1	pH 值	全部	6.5~8.5	6.5~8.5	6.5~8.5	常规污水处理设施排放口
2	化学需氧量(COD <sub>Cr</sub> , mg/L)	全部	60	60	60	常规污水处理设施排放口
3	总磷(mg/L)	全部	0.5	0.5	0.5	常规污水处理设施排放口
4	总氮(mg/L)	全部	15	15	15	常规污水处理设施排放口
5	氨氮(mg/L)	全部	5	5	5	常规污水处理设施排放口
6	石油类(mg/L)	全部	1	1	1	常规污水处理设施排放口
7	悬浮物(SS) (mg/L)	全部	50	50	50	常规污水处理设施排放口
8	硫化物(mg/L)	全部	0.2	0.2	0.2	常规污水处理设施排放口
9	总铜(mg/L)	全部	0.2	0.2	0.2	常规污水处理设施排放口
10	总锌(mg/L)	全部	1.0	1.0	1.0	常规污水处理设施排放口
11	总锡(mg/L)	全部	3	3	—	常规污水处理设施排放口
12	总铈(mg/L)	全部	3	3	—	常规污水处理设施排放口
13	总汞(mg/L)	全部	—	—	0.04	车间或生产装置排放口
14	总镉(mg/L)	全部	0.1	0.1	0.1	车间或生产装置排放口
15	总铅(mg/L)	全部	0.1	0.1	0.1	车间或生产装置排放口
16	总砷(mg/L)	全部	0.1	0.1	0.1	车间或生产装置排放口
17	六价铬(mg/L)	全部	0.05	0.05	0.05	车间或生产装置排放口

4.1.5 锡、铈、汞选矿和冶炼执行表 4 规定的单位产品基准排水量。

表 4 现有企业和新建企业单位产品基准排水量

序号	生产过程	单位	锡工业和铈工业		汞工业		排水量计量位置
			现有企业	新建企业和执行特别排放限值的地区	现有企业	新建企业和执行特别排放限值的地区	
1	选矿	m <sup>3</sup> /t 原矿	1.65	1.4	1.65	1.4	排水量计量位置与污染物排放监控位置一致
2	冶炼	m <sup>3</sup> /t 产品 <sup>(注)</sup>	7.5	5.0	4	2	排水量计量位置与污染物排放监控位置一致

注：对于锡冶炼，单位为：m<sup>3</sup>/t 锡锭；对于铈冶炼，单位为：m<sup>3</sup>/t 铈锭；对于汞冶炼，单位为：m<sup>3</sup>/t 精矿。

4.1.6 对于排放含有放射性物质的污水，除执行本标准外，还应符合 GB 18871-2002 的规定。

4.1.7 水污染物排放浓度限值适用于单位产品实际排水量不高于单位产品基准排水量的情况。若单位产品实际排水量超过单位产品基准排水量，须按公式（1）将实测水污染物浓度换算为水污染物

基准水量排放浓度，并以水污染物基准水量排放浓度作为判定排放是否达标的依据。产品产量和排水量统计周期为一个工作日。

在企业的生产设施同时生产两种以上产品、可适用不同排放控制要求或不同行业国家污染物排放标准，且生产设施产生的污水混合处理排放的情况下，应执行排放标准中规定的最严格的浓度限值，并按公式（1）换算水污染物基准水量排放浓度：

$$C_{\text{基}} = \frac{Q_{\text{总}}}{\sum Y_i Q_{i\text{基}}} \times C_{\text{实}} \quad (1)$$

式中：

$C_{\text{基}}$ ——水污染物基准水量排放浓度（mg/L）

$Q_{\text{总}}$ ——排水总量（m<sup>3</sup>）

$Y_i$ ——某种产品（或原矿）的产量（t）

$Q_{i\text{基}}$ ——某种产品（或原矿）的单位产品基准排水量（m<sup>3</sup>/t）

$C_{\text{实}}$ ——实测水污染物浓度（mg/L）

若  $Q_{\text{总}}$  与  $\sum Y_i Q_{i\text{基}}$  的比值小于 1，则以水污染物实测浓度作为判定排放是否达标的依据。

## 4.2 大气污染物排放控制要求

4.2.1 现有企业自 2009 年 1 月 1 日起执行表 5 规定的大气污染物排放浓度限值。

表 5 现有企业大气污染物排放浓度限值

序号	生产过程	污染物排放设施或流程	排放控制指标及排放浓度限值/mg·N·m <sup>-3</sup>								污染物排放监控位置	
			二氧化硫	颗粒物	硫酸雾	总锡	总锑	总汞	总镉	总铅		总砷
1	锡、锑、汞烟气制酸	一转一吸流程	960	50 <sup>[1]</sup>	45	—	—	—	—	—	—	污染物净化设施排放口
		两转两吸流程	860									
2	锡冶炼	熔炼	310	120	—	60	10	0.015	1.0	0.9	3.0	污染物净化设施排放口
		烟化	650									
3	锑冶炼	全部	500	30	—	10	24	0.015	1.0	0.9	3.0	污染物净化设施排放口
4	汞冶炼	全部	960	100	—	—	—	0.015	1.0	0.9	3.0	污染物净化设施排放口
5	采选	破碎、筛分	—	150	—	10	10	0.015	1.0	0.9	3.0	污染物净化设施排放口
		其他	—	100								

注:[1]用干法或半干法脱硫时，其排放限值为 100 mg/N·m。

4.2.2 现有企业自 2010 年 7 月 1 日起执行表 6 规定的大气污染物排放浓度限值。

4.2.3 新建企业自 2008 年 7 月 1 日起执行表 6 规定的大气污染物排放浓度限值。



表 6 新建企业大气污染物排放浓度限值

序号	生产过程	污染物排放设施或流程	排放控制指标及排放浓度限值/ $\text{mg} \cdot \text{N} \cdot \text{m}^{-3}$									污染物排放 监控位置
			二氧化硫	颗粒物	硫酸雾	总锡	总锑	总汞	总镉	总铅	总砷	
1	锡、锑、汞 烟气制酸	—	800	50 <sup>[1]</sup>	40	—	—	—	—	—	—	污染物净化 设施排放口
2	锡冶炼	熔炼	260	100	—	50	10	0.012	0.85	0.7	2.5	污染物净化 设施排放口
		烟化	550									
3	锑冶炼	全部	425	30	—	8.5	24	0.012	0.85	0.7	2.5	污染物净化 设施排放口
4	汞冶炼	全部	815	85	—	—	—	0.012	0.85	0.7	2.5	污染物净化 设施排放口
5	采选	破碎、筛分	—	120	—	8.5	8.5	0.012	0.85	0.7	2.5	污染物净化 设施排放口
		其他	—	85								

注:[1]用干法或半干法脱硫时,其排放限值为  $100 \text{ mg} \cdot \text{N} \cdot \text{m}^{-3}$ 。

#### 4.2.4 企业边界处环境空气中大气污染物控制执行表 7 规定的浓度限值。

表 7 现有企业和新建企业边界处环境空气中大气污染物监控浓度限值

序号	排放控制指标	监控浓度限值/ $\text{mg} \cdot \text{N} \cdot \text{m}^{-3}$		
		锡工业	锑工业	汞工业
1	二氧化硫	0.3	0.3	0.3
2	颗粒物	0.8	0.8	0.8
3	硫酸雾	1.0	1.0	1.0
4	总锡	0.24	0.24	—
5	总锑	0.025	0.025	—
6	总汞	—	—	0.012
7	总镉	0.05	0.05	0.05
8	总铅	0.006	0.006	0.006
9	总砷	0.045	0.045	0.045

4.2.5 排放废气的生产工艺和装置应采取大气污染物收集、集中治理措施,防止和减少发生污染物无组织排放,净化后的气体达到本标准规定的排放浓度限值后,由排气筒排放。排气筒高度不得低于 15m。

4.2.6 当排气筒周围半径 200m 范围内有建筑物时,除应执行 4.2.5 的规定外,排气筒高度还应高出最高建筑物 3m 以上。

4.2.7 炉窑基准过量空气系数为 1.7,实测炉窑的大气污染物排放浓度,应换算为基准过量空气系数排放浓度。生产设施应采取合理的通风措施,不得故意稀释排放。在国家未规定单位产品基准排气量之前,暂以实测浓度作为判定是否达标的依据。

## 5 污染物监测要求

### 5.1 污染物监测的一般要求

5.1.1 对企业废水采样应根据监测污染物的种类,在规定的污染物排放监控位置进行。在污染物排

放监控位置须设置永久性排污口标志。

**5.1.2** 新建企业应按照《污染源自动监控管理办法》的规定，安装污染物排放自动监控设备，并与环保部门的监控中心联网。各地现有企业安装污染物排放自动监控设备的要求由省级环境保护行政主管部门规定。

**5.1.3** 对企业污染物排放情况进行监测的频次、采样时间等要求，按国家有关污染源监测技术规范的规定执行。

**5.1.4** 企业产品产量的核定，以法定报表为依据。

**5.1.5** 企业须按照有关法律和《环境监测管理办法》的规定，对排污状况进行监测，并保存原始监测记录。

## 5.2 水污染物监测要求

对企业排放水污染物浓度的测定采用表 8 所列的方法标准。

表 8 水污染物浓度测定方法标准

序号	监测项目	方法标准名称	方法标准编号
1	pH 值	水质 pH 的测定 玻璃电极法	GB 6920-86
2	化学需氧量(COD)	水质 化学需氧量的测定 重铬酸盐法	GB 11914-89
3	总磷	水质 总磷的测定 钼酸铵分光光度法	GB 11893-89
4	总氮	水质 总氮的测定 碱性过硫酸钾消解分光光度法	GB 11894-89
		水质 总氮的测定 气相分子吸收光谱法	HJ/T 199-2005
5	氨氮	水质 铵的测定 纳氏试剂比色法	GB 7479-87
		水质 铵的测定 水杨酸分光光度法	GB 7481-87
		水质 铵的测定 蒸馏和滴定法	GB 7478-87
		水质 氨氮的测定 气相分子吸收光谱法	HJ/T 195-2005
6	石油类	水质 石油类和动植物的测定 红外光度法	GB/T 16488-1996
7	悬浮物(SS)	水质 悬浮物的测定 重量法	GB 11901-89
8	硫化物	水质 硫化物的测定 亚甲基蓝分光光度法	GB/T 16489-1996
		水质 硫化物的测定 碘量法	HJ/T 60-2000
9	总铜	水质 铜、锌、铅、镉的测定 原子吸收分光光度法	GB 7475-87
10	总锌	水质 铜、锌、铅、镉的测定 原子吸收分光光度法	GB 7475-87
11	总铅	水质 铜、锌、铅、镉的测定 原子吸收分光光度法	GB 7475-87
12	总镉	水质 铜、锌、铅、镉的测定 原子吸收分光光度法	GB 7475-87
13	总锡	水质 总锡的测定 苯酚酮分光光度法	附录 A
14	总锑	水质 总锑的测定 5-Br-PADAP 光度法	附录 B
15	总汞	水质 总汞的测定 冷原子吸收分光光度法	GB 7468-87
16	总砷	水质 总砷的测定 二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法	GB 7485-87
17	六价铬	水质 六价铬的测定 二苯碳酰二肼分光光度法	GB 7467-87

## 5.3 大气污染物监测要求

对企业排放大气污染物浓度的测定采用表 9 所列的方法标准。

表 9 大气污染物浓度测定方法标准

序号	监测项目	方法标准名称	方法标准编号
1	颗粒物	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 1657-1996
2	二氧化硫	固定污染源排气中二氧化硫的测定 碘量法	HJ/T 56-2000
		固定污染源排气中二氧化硫的测定 定电位电解法	HJ/T 57-2000

3	硫酸雾	硫酸浓缩尾气 硫酸雾的测定 铬酸钡比色法	GB 4920-85
4	总锡	大气固定污染源 锡的测定 石墨炉原子吸收分光光度法	HJ/T 65-2001
5	总锑	大气固定污染源 锑的测定 5-Br-PADAP 光度法	附录 C
6	总汞	大气固定污染源 汞的测定 巯基棉富集-冷原子荧光分光光度法	附录 D
7	总镉	大气固定污染源 镉的测定 原子吸收分光光度法	附录 E
8	总铅	环境空气 铅的测定 火焰原子吸收分光光度法	GB/T 15264-94
9	总砷	大气固定污染源 砷的测定 二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法	附录 F

## 6 标准的实施与监督

6.1 本标准由县级以上人民政府环境保护行政主管部门负责监督实施。

6.2 在任何情况下，企业均应遵守本标准的污染物排放控制要求，采取必要措施保证污染防治设施正常运行。各级环保部门在对企业进行监督性检查时，可以现场即时采样或监测的结果，作为判定排污行为是否符合排放标准以及实施相关环境保护管理措施的依据。在发现企业耗水或排水量有异常变化的情况下，应核定企业的实际产品产量和排水量，按本标准的规定，换算水污染物基准水量排放浓度。

6.3 执行水污染物排放技术限值的地域范围、时间，由国家环境保护行政主管部门或省级人民政府确定。

## 附录 A

### (规范性附录)

#### 水质 总锡的测定 苯茱酮分光光度法

##### A1 方法原理

试样经消化后，在弱酸性溶液中四价锡离子与苯茱酮形成微溶性橙红色络合物，在保护性胶体存在下与标准系列比较定量。

##### A2 适用范围

本方法适合于选矿、冶金等行业废水中锡的测定。

##### A3 仪器

分光光度计。

##### A4 试剂

酒石酸溶液(100g/L)。

抗坏血酸溶液(10g/L)，临用时配制。

动物胶溶液(5g/L)，临用时配制。

酚酞指示液(10g/L)：称取 1g 酚酞，用乙醇溶解至 100mL。

氨水(1+1)。

硫酸(1+9)：量取 10mL 硫酸，倒入 90mL 水内，混匀。

苯茱酮溶液(0.1g/L)：称取 0.10g 苯茱酮(1, 3, 7-三羟基-9-苯基葱醌)，加少量甲醇及硫酸(1+9)数滴溶解，以甲醇稀释至 100mL。

锡标准溶液：准确称取 0.100 0g 金属锡(99.99%)，置于小烧杯中，加 10mL 硫酸，盖以表面皿，加热至锡完全溶解，移去表面皿，继续加热至发生浓白烟，冷却，慢慢加 50mL 水，移入 100mL 容量瓶中，用硫酸(1+9)多次洗涤烧杯，洗液并入容量瓶中，并稀释至刻度，混匀。此溶液每毫升相当于 1.0mg 锡。

锡标准使用液：吸取 10.0mL 锡标准溶液，置于 100mL 容量瓶中，以硫酸(1+9)稀释至刻度，混匀。如此再次稀释至每毫升相当于 10.0  $\mu$ g 锡。

##### A5 测定步骤

###### A5.1 试样制备

###### A5.1.1 试样消化

① 取 10mL 或 20mL 废水试样，置于 250~500mL 定氮瓶中，加数粒玻璃珠，先用小火加热除去挥发性组分，再加 5~10mL 硝酸—高氯酸混合液，混匀后，放置片刻。小火缓缓加热，待作用缓和，放冷。

② 沿瓶壁加入 5mL 或 10mL 硫酸，再加热，至瓶中液体开始变成棕色时，不断沿瓶壁滴加硝酸—高氯酸混合液至有机质分解完全。加大火力，至产生白烟。待瓶口白烟冒净后，瓶内液体再产

生白烟为完全消化。该溶液应澄明无色或略带黄色。放冷。

③ 加 20mL 水煮沸，除去残余的硝酸至产生白烟为止。如此处理两次，放冷。

④ 将冷后的溶液移至 50mL 或 100mL 容量瓶中，用水洗涤定氮瓶，洗液并入容量瓶中，放冷。加水至刻度，混匀。定容后的溶液每 10mL 相当于 2mL 试样。

#### A5.1.2 试样预处理及标准曲线制备

吸取 1.00mL~5.00mL 试样消化液和同量的试剂空白溶液，分别置于 25mL 比色管中。

吸取 0, 0.20, 0.40, 0.60, 0.80, 1.00mL 锡标准使用液(相当 0, 2.0, 4.0, 6.0, 8.0, 10.0  $\mu\text{g}$  锡)，分别置于 25mL 比色管中。

#### A5.2 试样测定

于试样消化液、试剂空白液及锡标准液中各加 0.5mL 酒石酸溶液(100g/L)及 1 滴酚酞指示液，混匀，各加氨水(1+1)中和至淡红色，加 3mL 硫酸(1+9)，1mL 动物胶溶液(5g/L)及 2.5mL 抗坏血酸溶液(10g/L)，再加水至 25mL，混匀，再各加 2mL 苯芴酮溶液(0.1g/L)，混匀，1h 后测量。

用 2cm 比色皿以水调节零点，于波长 490nm 处测吸光度，标准液测定吸光值的减去零管吸光值后，绘制标准曲线或计算直线回归方程，试样吸光值与曲线比较或代入方程求出含量。

#### A6 计算

废水中的锡浓度  $c(\text{mg/L})$ 按式(A.1)计算：

$$c(\text{mg/L}) = \frac{(m_1 - m_2) \times 1\,000}{m_3 \times (V_2/V_1) \times 1\,000} \dots\dots\dots(\text{A.1})$$

式中： $m_1$  — 测定用试样消化液中锡的质量， $\mu\text{g}$ ；

$m_2$  — 试剂空白液中锡的质量， $\mu\text{g}$ ；

$m_3$  — 试样质量，g；

$V_1$  — 试样消化液的总体积，mL；

$V_2$  — 测定用试样消化液的体积，mL；

计算结果保留 3 位有效数字。

#### A7 精密度

在重复性条件下获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的 10%。

## 附录 B

### (规范性附录)

#### 水质 总铈的测定 5-Br-PADAP 法

##### B1 方法原理

以丙酮作增溶剂，在碘化钾存在下，于 0.02~0.1mol/L 盐酸介质中，铈(III)与 2-(5-溴-2-吡啶偶氮)-5-二乙氨基酚(简称 5-Br-PADAP)生成稳定的紫红色络合物，可于波长 600nm 处测量吸光度，其摩尔吸光系数为  $5.0 \times 10^4 \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ，试剂的最大吸收峰在 420nm 处。试剂和络合物均很稳定。

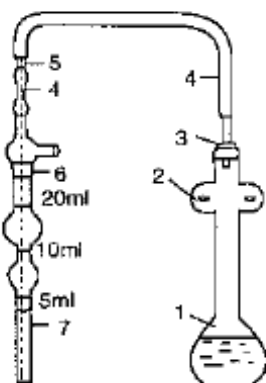
##### B2 适用范围

本方法适合于选矿、冶金、印刷、涂料、制药等行业废水中铈的测定，测定上限为 1.2mg/L，最低检出浓度为 0.05mg/L(吸光度 0.01 时所对应的铈浓度)。

##### B3 仪器设备

分光光度计，10mm 比色皿。

铈化氢分离装置，如图 B1 所示。



1—100ml 容积发生瓶；2—硼氢化钾存放处；  
3—橡皮塞；4—乳胶软管；5—塑料管（一端拉成毛细管状，出气口内径小于 1mm）；  
6—14mm 标准磨口；7—吸收液，高度不低于 5cm

图 B1 铈化氢分离装置

##### B4 试剂

铈标准贮备溶液：准确称取纯金属铈( $\geq 99.9\%$ )0.5000g 置 50mL 烧杯中，加入 12.5mL 硫酸( $\rho_{20} = 1.84\text{g/mL}$ )，于电热板上加热至完全溶解。冷却后，移入 500mL 容量瓶中，用(1+1)硫酸洗净烧杯，加入 5%酒石酸 12.5mL，再用(1+1)硫酸稀释至标线，摇匀后备用。此溶液每毫升含 1.00mg 铈。

铈标准溶液：准确吸取适量贮备溶液，用 6mol/L 盐酸逐级稀释至每毫升含 10.0 $\mu\text{g}$  铈。该溶液

可保存 1 个月。

2-(5-溴-2-吡啶偶氮)-5-二乙氨基酚(简称 5-Br-PADAP):  $2 \times 10^{-3}$  mol/L 乙醇溶液(约 0.07%)。

硼氢化钾: 片剂。

吸收液: 0.015 mol/L 硫酸溶液中含 0.03% 高锰酸钾。

25% 酒石酸溶液。

5% 硫脲溶液。

20% 碘化钾溶液

(1+1) 盐酸溶液。

0.5 mol/L 盐酸溶液。

## B5 测定步骤

### B5.1 校准曲线

① 于 8 只发生瓶中, 分别加入 0、0.50、1.00、2.00、2.50、3.00、3.50 mL 铈标准溶液, 加入 25% 酒石酸 4 mL, 5% 硫脲 4 mL, (1+1) 盐酸 12 mL, 用水稀释至 25 mL, 摇匀。

② 于吸收管中加入 5 mL 吸收液, 按图 B1 所示, 在“硼氢化钾存放处”放入 2 粒硼氢化钾片剂, 装好导气管, 塞紧橡皮塞, 轻轻将发生瓶向一侧倾斜, 让其中一片“片剂”落入溶液中, 待反应停止后, 再将另一片剂落入溶剂, 以驱赶余气。

③ 反应停止后, 用少量水洗涤导气管, 于吸收液中加入 0.5 mol/L 盐酸 2.5 mL, 5% 硫脲 3 滴, 摇匀。待紫色退去后, 加入 20% 碘化钾 0.5 mL, 丙酮 12 mL, 准确加入  $2 \times 10^{-3}$  mol/L 5-Br-PADAP 乙醇溶液 2 mL, 用水稀释至标线, 摇匀。

④ 用 10 mm 比色皿, 在 600 nm 波长处, 以空白为参比, 测量吸光度, 绘制吸光度—浓度校准曲线。

### B5.2 测定

① 分取水样 2~10 mL (视铈含量而定) 于发生瓶中, 加入 1~2 滴酚酞指示液, 用 20% 氢氧化钠溶液中和至紫红色出现, 加入 (1+1) 盐酸 8 mL, 5% 硫脲 4 mL, 用水稀释至 25 mL, 摇匀。

② 以下按校准曲线进行挥发分离和显色测定。

## B6 计算

废水中的铈浓度  $c$  (mg/L) 按式 (B.1) 计算:

$$c(\text{mg/L}) = m/V \dots \dots \dots (B.1)$$

式中:  $m$  — 由校准曲线查得的铈量,  $\mu\text{g}$ ;

$V$  — 分取水样的体积, mL。

## B7 方法的精密度和准确度

经 7 个实验室分别测定铈含量为 0.12 mg/L, 0.6 mg/L, 10.8 mg/L 的铈标准溶液, 其相对标准偏差分别为 1%~7%, 0.7%~2%, 0.6%~3%; 测定 8 种实际样品的加标样品的加标回收率在 85%~102% 之间。

## B8 干扰及消除

在 25mL 显色液中存在  $2000\text{mgF}^-$ ,  $400\text{mgAl}^{3+}$ ,  $100\text{mgK}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Cl}^-$ ,  $20\text{mgMn}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ ,  $10\text{mgNH}_4^+$ ,  $4\text{mgCa}^{2+}$ ,  $2\text{mgNO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2+}$ ,  $0.5\text{mgCd}^{2+}$ 、 $\text{Hg}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{PO}_4^{3-}$ 、 $\text{AsO}_3^{3-}$  不干扰测定。与锑等量的  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Sn}^{4+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$  产生正干扰,  $\text{Cr}^{3+}$  产生负干扰。在有酒石酸及酸脲存在的酸性试液中, 加入硼氢化钾, 使它与酸作用产生新生态的氢, 并与锑(III)生成挥发性的  $\text{SbH}_3$  而与  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Sn}^{4+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$  等离子分离, 消除了它们对显色测定的干扰。在还原分离中, 相当于 3 倍锑量的铋(III)不产生干扰。

## B9 注意事项

测定中应注意以下几点:

- ① 还原装置必须严密不漏气, 否则漏泄出  $\text{SbH}_3$ , 不但有毒还影响测定结果。
- ② 导气管出口的口径不能大于 1mm, 吸收液高度不能低于 5cm, 否则吸收不完全, 结果偏低。
- ③ 在用硼氢化钾还原分离之前, 加入硫脲, 除作掩蔽剂外还有将锑(V) 还原为锑(III)的作用。这一步很重要, 否则锑(V)还原不完全, 结果显著偏低。
- ④ 锑盐易水解析出沉淀, 取样后应立即加盐盐酸酸化至  $\text{pH} \leq 1$ , 保存于聚乙烯塑料瓶中。



## 附录 C

### (规范性附录)

#### 大气固定污染源 锑的测定 5-Br-PADAP 光度法

##### C1 方法原理

采集在过氯乙烯滤膜上的含锑颗粒物，用混合酸消解后制备成样品溶液，在 0.020~0.10mol/L 盐酸介质中、碘化钾存在下，以丙酮做增溶剂，三价锑与(2-(5-溴-2-吡啶偶氮)-5-二乙基胺基酚)(简称 5-Br-PADAP)生产稳定的紫红色络合物，根据颜色深浅，用分光光度法测定。

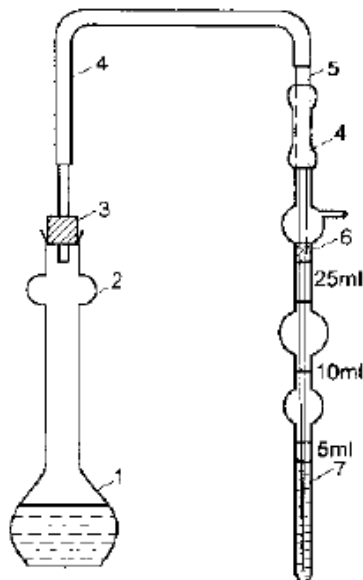
在 25mL 显色溶液中，与锑等量的  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Sn}^{4+}$  及  $\text{Co}^{2+}$  产生正干扰， $\text{Cr}^{3+}$  产生负干扰。在硫脲存在的酸性试液中，加入硼氢化钾产生新生态的氢，将三价锑还原为气态三氢化锑( $\text{SbH}_3$ )而与  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Sn}^{4+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$  等离子分离，以消除其干扰。

##### C2 适用范围

本方法适用于废气中锑的测定，检出限为  $0.5\mu\text{g}/50\text{mL}$ (按与吸光度 0.01 相对应的锑浓度计)。当采样体积为  $50\text{m}^3$  时，测定测定下限为  $1\times 10^{-5}\text{mg}/\text{m}^3$ ，测定上限为  $7\times 10^{-5}\text{mg}/\text{m}^3$ 。

##### C3 仪器设备

- ① 聚四氟乙烯杯：200mL
- ② 三氢化锑发生与吸收装置：见图 C1。



1—三氢化锑发生瓶，100mL；2—硼氢化钾片剂存放处；3—橡皮塞；4—乳胶软管；  
5—高压聚乙烯塑料管，下端拉成毛细管，出气口内径小于 1mm；6—14mm 标准磨口瓶塞；  
7—三氢化锑吸收管，吸收液高度不低于 5cm

图 C1 三氢化锑发生与吸收装置

- ③ 总悬浮颗粒采样器：大流量采样器或中流量采样器。
- ④ 分光光度计。

#### C4 试剂

- ① 过氯乙烯滤膜。
- ② 硝酸、硫酸、高氯酸、氢氟酸。
- ③ (1+1)盐酸溶液。
- ④ 盐酸溶液  $c(\text{HCl})=0.50$ 、 $2.0$  及  $6.0\text{mol/L}$ 。
- ⑤ 吸收液，含  $0.03\%(\text{m/V})$ 高锰酸钾的  $0.015\text{mol/L}$  硫酸溶液。
- ⑥  $5\%(\text{m/V})$ 硫脲溶液。
- ⑦  $20\%(\text{m/V})$ 碘化钾溶液。
- ⑧ 硼氢化钾：片剂，每片含氢化钾  $0.30\text{g}$ 。
- ⑨ 5-Br-PADAP 乙醇溶液  $c=2.0 \times 10^{-3}\text{mol/L}$ ：称取  $0.7982\text{g}$ [2-(5-溴-2-吡啶偶氮)-5-二乙基胺基酚](简称 5-Br-PADAP)，溶解于  $1000\text{mL}$  乙醇中。
- ⑩ 丙酮。
- ⑪ 铈标准贮备液：称取  $0.1197\text{g}$  三氧化二铈(光谱纯)，用少量  $6.0\text{mol/L}$  盐酸溶液溶解，移入  $100\text{mL}$  容量瓶中，用  $6.0\text{mol/L}$  盐酸溶液稀释至标线。此溶液每毫升含  $1000\mu\text{g}$  铈。置冰箱内保存，可使用一周。
- ⑫ 铈标准使用液：临用时，取适量铈标准贮备液用  $6.0\text{mol/L}$  盐酸溶液逐级稀释成每毫升含  $10.0\mu\text{g}$  铈的标准使用液。

#### C5 采样

应符合 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》的规定。

采用大流量采样器：以  $1.1\sim 1.7\text{m}^3/\text{min}$  的流量采样  $24\text{h}$ 。

采用中流量采样器：滤膜过滤直径为  $8\text{cm}$  时，以  $50\sim 150\text{L}/\text{min}$  流量，采样  $20\sim 40\text{m}^3$ 。用镊子揭去过氯乙烯滤膜的衬纸，将“毛”面朝上，放入采样夹，拧紧。采样后，用镊子取下滤膜，尘面朝里。对折两次，叠成扇形，夹在原衬纸中间，放回原纸袋中，详细记录采样条件。

#### C6 测定步骤

##### C6.1 标准曲线的绘制

- ① 取 8 个  $50\text{mL}$  三氯化铈发生瓶，按表 C1 配置标准溶液系列。

表 C1 铈标准溶液系列

瓶 号	0	1	2	3	4	5	6	7
铈标准使用液/mL	0	0.50	1.00	1.50	2.00	2.50	3.00	3.50
水/mL	9	8.5	8.0	7.5	7.0	6.5	6.0	5.50
铈含量/ $\mu\text{g}$	0	5.0	10.0	15.0	20.0	25.0	30.0	35.0

② 向各发生瓶中分别加入 5%硫脲溶液 4.0mL, (1+1)盐酸溶液 12.0mL, 摇匀。

③ 向各吸收管中加入 5.0mL 吸收液。在硼氢化钾存放处各放一片硼氢化钾, 迅速接好导管, 塞紧橡皮塞。轻轻将发生瓶向一侧倾斜, 让一片硼氢化钾落入溶液中, 待反应停止后, 再将发生瓶向另一侧倾斜, 让另一片硼氢化钾落入溶液中。

④ 待反应停止后, 用少量水洗涤导管, 向吸收液中加入 0.05mol / L 盐酸溶液 2.5mL, 5%硫脲溶液 3 滴, 摇匀。

⑤ 待紫色褪去后, 加入 20%碘化钾溶液 0.50mL, 丙酮 12mL, 加入  $2.0 \times 10^{-3}$ mol/L 5-BT-PADAP 乙醇溶液 2.00mL, 用水稀释至 25mL 标线, 摇匀。

⑥ 在波长 610nm 处用 1cm 比色皿, 以试剂空白液为参比, 测定吸光度。以吸光度对铈含量( $\mu\text{g}$ ), 绘制标准曲线。

### C6.2 样品测定

① 取适量样品滤膜, 放入 200mL 聚四氟乙烯烧杯中, 用少量水润湿, 加硝酸 20mL 及硫酸 7.0mL, (视滤膜面积大小而定)。在电热板上加热 5~10min(至滤膜碳化)后, 小心加入高氯酸 10mL(分两次加入, 每次加 5mL)至溶液变为淡黄色为止(若溶液仍为棕色再补加适量高氯酸), 然后加氢氟酸 10mL, 加热至白烟冒尽, 溶液呈透明状为止(若溶液浑浊, 应补加适量氢氟酸)。加热蒸发近干后, 取下冷却, 沿杯壁加入硝酸 2mL, 再蒸至近干, 如此反复三次后, 取下冷却, 加入(1+1)盐酸溶液 10mL, 微热使残渣溶解, 移入 100mL 容量瓶中, 用 2.0mol/L 盐酸溶液洗涤聚四氟乙烯杯, 洗涤液并入容量瓶中, 用 2.0mol/L 盐酸溶液稀释至标线, 摇匀。

② 吸取上述样品溶液溶液 20~50mL, 放入 5%硫脲溶液 4.0mL。以下步骤同标准曲线的绘制。

③ 取同批号、等面积的空白滤膜按样品测定步骤, 测定空白值。

### C7 计算

废气中铈浓度  $c(\text{mg}/\text{m}^3)$ 按式(D.1)计算:

$$c(\text{mg} / \text{m}^3) = \frac{W - W_0}{V_n} \times \frac{V_t}{V_a} \times \frac{S_t}{S_a} \dots\dots\dots(\text{C.1})$$

式中: W — 测定时所取样品溶液中铈的含量,  $\mu\text{g}$ ;

$W_0$ — 空白溶液中铈的含量,  $\mu\text{g}$ ;

$V_t$ — 样品溶液总体积, mL;

$V_a$ — 测定时所取样品溶液体积, mL;

$S_t$ — 样品滤膜总面积,  $\text{cm}^2$ ;

$S_a$ — 测定时所取样品滤膜面积  $\text{cm}^2$ ;

$V_n$ — 标准状态下的采样体积,  $\text{m}^3$ 。

### C8 注意事项

测定中应注意以下几点:

① 发生瓶必须严密不漏气, 以免气态三氯化铈泄漏, 导致测定结果偏低。

- ② 导管出口内径不能大于 1mm，吸收液高度不能低于 5cm，否则吸收不完全，造成结果偏低。
- ③ 当  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Sn}^{4+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$  及  $\text{Cr}^{3+}$  等离子含量很低时，可不经硼氢化钾还原分离。
- ④ 显色反应迅速完成，显色溶液可稳定 24h。

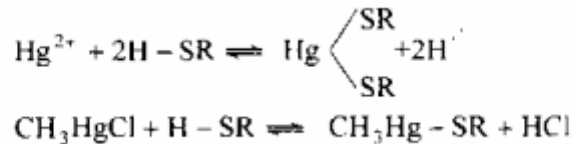
## 附录 D

### (规范性附录)

#### 大气固定污染源 汞的测定 巯基棉富集—冷原子荧光分光光度法

##### D1 方法原理

在微酸性介质中，用巯基棉富集废气中的汞及其化合物，反应式如下：



元素汞通过巯基棉采样管时，主要为物理吸收及单分子层的化学吸收。

采样后，用 4.0mol/L 盐酸—氯化钠饱和溶液解吸总汞经氯化亚锡还原为金属汞，可用冷原子荧光测汞仪测定总汞含量。

##### D2 适用范围

本方法适用于废气中汞的测定。方法的检出限为 0.1mg 汞。当采样体积为 15L 时，最低检出浓度为  $6.6 \times 10^6 \text{mg/m}^3$ 。

##### D3 仪器设备

① 石英采样管：如图 D1 所示。

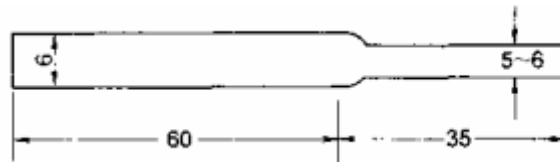


图 D1 石英采样管(尺寸单位：mm)

- ② 注射器：50 $\mu\text{l}$ 、1mL。
- ③ 布氏漏斗。
- ④ 抽滤装置。
- ⑤ 恒温水浴。
- ⑥ 空气采样器：流量范围 0~1L/min。
- ⑦ 冷原子荧光测汞仪。

##### D4 试剂和材料

- ① 硫代乙醇酸。
- ② 乙酸酐、乙酸。
- ③ 硫酸，优级纯。
- ④ 1.0%(m/V)重铬酸钾溶液。
- ⑤ 4.0mol/L 盐酸—氯化钠饱和溶液：将固体氯化钠加于 4.0mol/L 盐酸溶液中加热至沸，直

至氯化钠过饱和析出为止。

⑥ 溴酸钾-溴化钾溶液：称取 2.8g 溴酸钾(KBrO<sub>3</sub>)及 10.0g 溴化钾(KBr)，溶解于水，稀释到 1000mL。

⑦ 盐酸羟胺-氯化钠溶液：称取 12.0g 盐酸羟胺及 12.0g 氯化钠，溶解于水，稀释到 100mL。

⑧ 10%(m/V)氯化亚锡盐酸溶液：称取 10.0g 氯化亚锡(SnCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O)于 150mL 于烧杯中，加 10mL 浓盐酸，加热至全部溶解后，用水稀释至 100mL，以 1L/min 流量通入高纯氮气，以除去本底汞。

⑨ pH=3 的盐酸溶液：吸取 2.0mol/L 盐酸溶液 0.50mL，用水稀释至 1000mL。

⑩ 高纯氮气。

⑪ 巯基棉的制备：依次加 20mL 硫代乙醇酸、17.5mL 乙酸酐、8.5mL 乙酸、0.10mL 硫酸和 1.6mL 水于 150mL 烧杯中，混合均匀。待溶液温度降至 40℃ 以下，移入装有 5g 脱脂棉的棕色广口瓶中，将棉花均匀浸润，盖上瓶塞，置于恒温水浴中，于 40℃±1℃ 放置 4 昼夜后取出。将棉花平铺在有两层中速定量滤纸的布氏漏斗中，抽滤，用水洗至中性。抽干水分，移入培养皿，仍置于上述恒温水浴中，同上温度烘干。存于棕色瓶中，先进性汞的回收试验，然后置于干燥器中备用。有效期为三个月。

⑫ 巯基棉采样管的制备：称取 0.10g 巯基棉，从石英采样管的大口径处塞入管内，压入内径为 6mm 的管段中，巯基棉长度约为 3cm。临用前用 0.40mL pH=3 的盐酸溶液酸化巯基棉。巯基棉采样管两端应加套封口，存放在无汞的容器中。

⑬ 氯化汞标准贮备液：称取 0.1353g 氯化汞(HgCl<sub>2</sub>)，溶解于 10%硫酸溶液 5.0mL 及 1%重铬酸钾溶液 10mL 中，移入 100mL 容量瓶中，用水稀释至标线。此溶液每毫升含 1000μg 汞。

⑭ 氯化汞标准使用液：吸取 1.00mL 氯化汞标准贮备液，置于 200mL 容量瓶中，加 10%硫酸溶液 10.0mL 及 1%重铬酸钾溶液 2.0mL，用水稀释至标线，此溶液每毫升含 5.0μg 汞。临用前，吸取 10.00mL 上述溶液于 100mL 容量瓶中，加 10%硫酸溶液 5.0mL 及 1%重铬酸钾溶液 1.0mL，用水稀释至标线，此溶液每毫升含 0.50μg 汞。

## D5 采样

将巯基棉采样管细口端与采样器联接，大口径朝下，以 0.3~0.5L/min 流量，采样 30~60min，操作时应避免手指沾污巯基棉管管端。采样后，两端用塑料帽密封。

## D6 测定步骤

### D6.1 标准曲线的绘制

① 取 7 个 5mL 汞反应瓶，按表 D1 配制标准溶液系列。

表 D1 氯化汞标准溶液系列

瓶号	0	1	2	3	4	5	6
氯化汞标准使用液/μL	0	5.0	10.0	20.0	30.0	40.0	50.0
汞含量/ng	0	2.5	5.0	10.0	15.0	20.0	25.0

② 用 4.0mol/L 盐酸—氯化钠饱和溶液稀释至 5mL 标线。

③ 向各瓶中加 0.10 溴酸钾—溴化钾溶液，放置 5min 后，出现黄色，加 1 滴盐酸羟胺—氯化钠溶液，使黄色褪去，摇匀。

④ 用注射器向各瓶装加入 1.0mL 氯化亚锡盐酸溶液，振荡 0.5min 后，用高纯氮气将汞蒸气吹入冷原子荧光测汞仪中测定。以测汞仪上读数对汞含量(ng)，绘制标准曲线。

## D6.2 样品测定

① 将采用后巯基棉采样管放在 10mL 容量瓶的瓶口上，以 1~2mL/min 流量，滴加 4.0mol/L 盐酸—氯化钠饱和溶液，使汞及其化合物解吸，用 4.0mol/L 盐酸-氯化钠饱和溶液稀释至标线，摇匀。即为样品溶液。

② 吸取适量样品溶液于 5mL 反应瓶中，用 4.0mol/L 盐酸—氯化钠饱和溶液稀释至标线，以下步骤同标准曲线的绘制。

## D7 计算

废气中汞的浓度  $c(\text{mg}/\text{m}^3)$ 按式(D.1)计算：

$$c(\text{mg} / \text{m}^3) = \frac{W}{V_n \times 1000} \times \frac{V_1}{V_a} \dots\dots\dots(\text{D.1})$$

式中：W— 测定时所取样品中汞的含量，ng；

$V_1$ — 样品溶液总体积，mL；

$V_a$ — 测定时所取样品溶液体积，mL；

$V_n$ — 标准状态下的采样体积，L。

## D8 注意事项

测定中应注意以下几点：

① 试验用的试剂，包括巯基棉、10%氯化亚锡盐酸溶液、 $\text{pH}_3$  盐酸溶液、溴酸钾—溴化钾溶液、盐酸羟胺—氯化钠溶液及 4.0mol/L 盐酸—氯化钠饱和溶液等，均需事先用冷原子荧光测汞仪检查，试剂中汞的空白值应不超过 0.1ng。

② 如欲分别测定有机汞及无机汞，采样后，将巯基棉采样管在 5mL 容量瓶的瓶口上，以 1mL/min 流量，滴入 2.0mol/L 盐酸溶液解吸有机汞，用 2.0mol/L 盐酸溶液稀释至标线，以下步骤同标准曲线的绘制。

继续将上述采样管，用 4.0mol/L 盐酸—氯化钠饱和溶液解吸无机汞，方法同前。

③ 本方法还可以分别测定颗粒态汞及气态汞，可在巯基棉采样管前加一有机纤维素微孔滤膜捕集颗粒态汞。用 10%硝酸溶液溶解，用上述方法测汞。

④ 巯基棉采样后，也可用冷原子吸收法测定，但采气量、试液及试剂用量须相应加大。

⑤ 巯基棉吸附效率的测定：于反应瓶中加入氯化汞标准溶液，加入氯化亚锡盐酸溶液后，用氮气将产生的元素汞通入巯基棉采样管，用 4.0mol/L 盐酸-氯化钠饱和溶液解吸，测定回收率，以求的巯基棉对汞的吸收效率。

将 1000mg/L 甲基汞( $\text{CH}_3\text{HgCl}$ )水溶液放在 100mL 聚乙烯瓶中，配以硅橡胶塞，密封，保持温度为 22℃。此时。蒸气中甲基汞浓度为  $27.8\text{ng/mL} \pm 4.1\text{ng/mL}$ ，用气密注射器抽取一定体积的蒸气，随采样器气流注入巯基棉采样管，用 2.0mol/L 盐酸溶液解吸有机汞，测定回收率，以求得巯基棉对有机汞的吸附效率。



## 附录 E

### (规范性附录)

#### 大气固定污染源 镉的测定 原子吸收分光光度法

##### E1 方法原理

采集在过氯乙烯滤膜上的颗粒物，用硫酸—灰化法消化，制备成样品溶液，然后将溶液引入火焰或是石墨炉原子化器内，用标准曲线法或标准加入法测定溶液中镉的浓度。

测定镉时存在一定干扰，可用碘化钾—甲基异丁基酮(KI-MIBK)进行萃取分离(见注意事项②)以消除干扰。如用石墨炉测定，则可用氘灯扣除背景，消除干扰。

##### E2 适用范围

本方法可用于工业废气中镉浓度的测定。测定范围为  $0.05\sim 0.5\mu\text{g}/\text{m}^3$  (按采样  $10\text{m}^3$ ，定容  $10\text{mL}$  计)。

##### E3 仪器设备

- ① 总悬浮颗粒物采样器：大流量采样器或中流量采样器。
- ② 马弗炉。
- ③ 铂坩埚或裂解石墨坩埚：20~30mL
- ④ 原子吸收分光光度计：具有火焰、石墨炉原子化器

##### E4 试剂

- ① 过氯乙烯滤膜。
- ② 硝酸、盐酸、氢氟酸：优级纯。
- ③ 0.7%(V/V)硫酸溶液：用优级纯硫酸配制。
- ④ 1%(V/V)硝酸溶液：用优级纯硝酸配制。
- ⑤ 硝酸溶液  $c(\text{HNO}_3)=0.16\text{mol/L}$ 。
- ⑥ 5%(m/V)抗坏血酸溶液：称取 0.5g 抗坏血酸，溶解于水中并稀释至 100mL。临用时配制。
- ⑦ 甲基异丁酮。
- ⑧ 碘化钾溶液  $c(\text{KI})=1.0\text{mol/L}$ 。
- ⑨ 镉标准贮备液：称取镉(99.99%)0.5000g。分别用(1+1)盐酸溶液 5.0mL、硝酸 5.0mL 溶液，移入 500mL 容量瓶中，用水稀释至标线，摇匀。此溶液每毫升含镉 1.00mg。贮于聚乙烯塑料瓶中，冰箱内保存。
- ⑩ 镉标准使用液：临用时，吸取 10.00mL 标准贮备液于 100mL 容量瓶中，滴加 1.0mL 硝酸，用水稀释至标线。此溶液每毫升含镉 100 $\mu\text{g}$ 。

##### E5 采样

应符合 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》的规定。

##### E6 测定步骤

### E6.1 原子吸收分光光度法工作条件

火焰原子吸收分光光度法工作条件见表 E1。石墨炉原子吸收分光光度法工作条件见表 E2。

表 E1 火焰原子吸收分光光度法工作条件

元素	波长/nm	狭缝/nm	灯电流/mA	火焰类型	线性范围/ $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$
Cd	228.8	0.7	2	贫燃焰	0.2~1

表 E2 石墨炉原子吸收分光光度法工作条件

序号	项 目	Cd(波长 228.8nm)
1	干燥/ $^{\circ}\text{C} \cdot \text{s}^{-1}$	150/15
2	灰化/ $^{\circ}\text{C} \cdot \text{s}^{-1}$	350/30
3	原子化/ $^{\circ}\text{C} \cdot \text{s}^{-1}$	1700/6
4	热除/ $^{\circ}\text{C} \cdot \text{s}^{-1}$	2000/5
5	线性范围/ $\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1}$	0.1~2.0
6	背景(氘灯)	扣除

### E6.2 标准曲线的绘制

取 8 个 100mL 容量瓶，按照表 E3 配制待测镉的标准系列，并按照原子吸收分光光度法的工作条件，测定吸光度。以吸光度对镉的浓度( $\mu\text{g}/\text{mL}$ )绘制标准曲线。

表 E3 镉标准溶液系列

瓶 号	0	1	2	3	4	5	6	7
镉标准使用液/mL	0	0.20	0.30	0.40	0.50	0.60	0.80	1.00
镉浓度/ $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$	0	0.20	0.30	0.40	0.50	0.60	0.80	1.00

### E6.3 样品测定

① 样品溶液制备，硫酸—灰化法：取适量样品滤膜于铂坩埚或裂解石墨坩埚中，加入 0.7% 硫酸溶液 2mL，使样品充分润湿，浸泡 1h，然后在电热板上加热，小心蒸干。将坩埚至于马弗炉中  $400^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$  加热 4h，至有机物完全烧尽。停止加热，待炉温降至  $300^{\circ}\text{C}$  以下时，取出坩埚，冷至室温，加 4~6 滴氢氟酸，摇动使其中残渣溶解，在电热板上小心加热至干，再加 7~8 滴硝酸，继续加热至干，用 0.16mol/L 硝酸溶液将样品定量转移至 10ml 容量瓶中，并稀释至标线，摇匀，即为待测样品溶液。

② 按与标准曲线绘制相同的仪器工作条件测定样品溶液的吸光度。

③ 取同批号、等面积的空白滤膜，按样品测定步骤测定空白值。

### E7 计算

废气中镉浓度  $c(\text{mg}/\text{m}^3)$  按式(E.1)计算：

$$c(\text{mg} / \text{m}^3) = \frac{(C - C_0) V}{V_n \times 1000} \times \frac{S_1}{S_2} \dots\dots\dots (\text{E.1})$$

式中：C — 样品溶液中镉浓度， $\mu\text{g/mL}$ ；  
C<sub>0</sub> — 空白溶液中铜浓度， $\mu\text{g/mL}$ ；  
V — 样品溶液体积，mL；  
S<sub>1</sub> — 样品滤膜总面积， $\text{cm}^2$ ；  
V<sub>n</sub> — 标准状态下的采样体积， $\text{m}^3$ ；  
S<sub>2</sub> — 测定时所取滤膜面积， $\text{cm}^2$ 。

#### **E8 注意事项**

测定中应注意以下几点：

① 不同型号仪器的最佳工作条件有所不同。因此，要根据所用仪器的说明书精确选择波长、干燥、灰化和原子化的温度及时间，以使测定的灵敏度高、重现性好及线性范围宽。

② 碘化钾—甲基异丁基酮(KI-MIBK)萃取镉的操作手续：取适量样品溶液，加入 0.10mol/L 硝酸溶液使总体积在 25mL 左右，加 1.0mol/L 碘化钾溶液 5.0mL，5%抗坏血酸溶液 2.5mL，摇匀。加入甲基异丁基酮 5.00mL，振摇 1.5min，静置分层后，小心地沿瓶壁加入水，使有机相上升到瓶颈部。将吸样毛细管插入有机相中进行测定，并按上述步骤配制镉浓度为 0、0.050、0.100、0.150、0.200、0.300、0.400、及 0.500 $\mu\text{g/mL}$  的标准系列供绘制标准曲线用。

③ 在制备样品溶液蒸干过程中，温度不能过高，防止崩溅。

## 附录 F

### (规范性附录)

#### 大气固定污染源 砷的测定 二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法

##### F1 方法原理

用聚乙烯氧化吡啶浸渍滤纸采集空气中蒸气态及气溶胶态的无机砷化合物，样品用盐酸溶解后，被碘化钾、氯化亚锡和锌粒还原为气态砷化氢，吸收在二乙基二硫代氨基甲酸银(Ag(DDC))-三乙基胺-三氯甲烷溶液中，并反应生成红色胶体银、根基颜色深浅，用分光光度法测定。

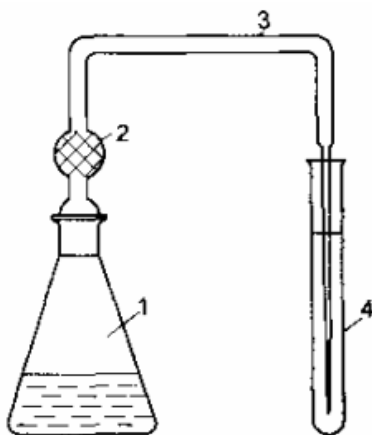
样品中含有锑时，将形成三氢化锑(SbH<sub>3</sub>)，它与 Ag(DDC)反应，干扰砷的测定，但颗粒物中锑的含量一般很低，其干扰可以忽略。实验表明：100μg 的汞、锰、铜、镍、钴、铅和钛，50μg 的铬，30μg 的铋，10μg 硒，20μg 铬及 50μg 以下锑，基本上没有干扰。大量硫化物的干扰，可通过乙酸铅棉消除。

##### F2 适用范围

本方法可用于工业废气中砷浓度的测定。方法检出限为 0.4μg/5mL(按与吸光度 0.01 相对应的砷浓度计)。当采样体积为 5m<sup>3</sup>，取 1/2 张样品滤纸测定时，最低检出浓度为 1.6×10<sup>-4</sup> mg/m<sup>3</sup>。

##### F3 仪器设备

① 砷化氢发生与吸收装置，见图 F1。



1—砷化氢发生瓶(具磨口塞)；2—乙酸铅棉过滤器；3—导气管；4—吸收管(内径 8mm，5mL)

图 F1 砷化氢发生与吸收装置

② 恒温水浴。

③ 总悬浮颗粒物采样器。

④ 分光光度计。

##### F4 试剂和材料

① 聚乙烯氧化吡啶： $(C_2H_3C_5H_4.NO)_n$ ，又称克砂平，简称 P<sub>204</sub>。

② 甘油。

⑧ 定量滤纸：慢速(或中速)定量滤纸，直径 5 或 9cm，每张含砷量不超过 0.4 $\mu$ g。

④ 浸渍滤纸：称取 10g 聚乙烯氧化吡啶和量取 10mL 甘油，加 100mL 水，搅拌作为浸渍液。将滤纸浸入此溶液中，6h 后取出，平放在洁净的瓷盘内，于红外灯下烘干，贮于聚乙烯袋或盒中备用。

⑤ 二乙基二硫代氨基甲酸银(AgDDC)。

⑥ 15%(m/V)碘化钾溶液。

⑦ 40%(m/V)氯化亚锡溶液：称取 40g 氯化亚锡，溶解于 50mL 浓盐酸中，加水至 100mL。

⑧ 无砷锌粒。

⑨ 三乙基胺。

⑩ (3+2)盐酸溶液。

① 乙酸铅棉：将 10g 脱脂棉浸入 10%乙酸铅溶液 100mL 中 30min 后取出，于室温下晾干，装瓶备用。

② 显色剂：称取 0.25 $\mu$ g 二乙基二硫代氨基甲酸银(AgDDC)，加 1.0mL 三乙基胺，溶解于 100mL 三氯甲烷中，摇匀，放置过夜，如有沉淀物需要过滤，贮于棕色细口瓶中。

③ 砷标准贮备液：称取 0.1320g 三氧化二砷(在 105 $^{\circ}$ C 烘干 2h)，溶解于 1mol/L 氢氧化钠溶液 2.0mL，加 50mL 水，再加 1mol/L 盐酸溶液 2.0mL。移入 100mL 容量瓶中，用水稀释至标线。此溶液每毫升含 1000 $\mu$ g 砷。

④ 砷标准使用液：临用前，用水将砷标准贮备液逐级稀释成每毫升含 100 $\mu$ g 砷的标液使用液。

## F5 采样

应符合 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》的规定。

当滤纸过滤直径为 5cm 时，以 10~5L/min 的流量，采样 5m<sup>3</sup>；当滤纸过滤直径为 8cm 时，以 50~70L/min 的流量采样 10~15m<sup>3</sup>。

## F6 测定步骤

### F6.1 标准曲线的绘制

① 取 8 只砷化氢发生瓶，于各瓶内放入 1/2 张剪碎的浸渍滤纸，按表 F1 配制标准溶液系列。

表 F1 砷标准溶液系列

瓶号	0	1	2	3	4	5	6	7
砷标准使用液/mL	0	1.00	2.00	3.00	5.00	10.00	15.00	20.00
水/mL	70	69	68	67	65	60	55	50
砷含量/ $\mu$ g	0	1.00	2.00	3.00	5.00	10.0	15.0	20.0

② 向各瓶中加入(3+2)盐酸溶液 30mL、15%碘化钾溶液 2.0mL 及氯化亚锡溶液 0.4mL，摇匀，

放置 15min。

### F6.2 样品测定

采样后，用光亮无锈的剪刀，将样品滤纸均匀地剪成 4 份，取对称的两份 1/4 张样品滤纸，剪成碎片，放在砷化氢发生器中，加(3+2)盐酸溶液 30mL，在 60℃恒温水浴中放置 2h。取出冷至室温，加 70mL 水，以下步骤同标准曲线的绘制②~④。

取同批号、等面积的浸渍滤纸，按样品测定步骤测定空白值。

### F7 计算

废气中砷浓度  $c(\text{mg}/\text{m}^3)$ 按式(F.1)计算：

$$c(\text{mg} / \text{m}^3) = \frac{W - W_0}{V_n \times 1000} \times \frac{S_t}{S_a} \dots\dots\dots(\text{F.1})$$

式中：W — 样品溶液中的砷浓度， $\mu\text{g}$ ；

$W_0$ — 空白溶液中砷的含最， $\mu\text{g}$

$S_t$ — 测定滤纸总面积， $\text{cm}^2$ ；

$S_n$ — 测定时所取样品滤纸面积， $\text{cm}^2$ ；

$V_n$ — 标准状态下的采样体积， $\text{m}^3$ 。

### F8 注意事项

测定中应注意以下几点：

① 聚乙烯氧化吡啶为碱性高分子聚合物，溶解于水中呈高分子胶状溶液，浸渍在滤纸上，晾干后呈粘胶状，再加入一定量甘油，保持滤纸湿润，对蒸气态及气溶胶态的无机砷化合物，采集效率在 97%以上。

② 不能采用含砷量高的玻璃纤维滤膜采集样品。

③ 废气中砷浓度甚低时，可加大测定时所取样品滤纸的面积，绘制标准曲线时亦用相同面积的浸渍滤纸。

④ 为保证所发生的砷化氢全部被显色剂溶液吸收，应控制砷化氢产生的速度。当锌粒过小，反应温度过高，导致反应速度过快时，可将砷化氢发生瓶放在冷水浴中冷却。

⑤ 显色后，溶液的颜色在 24h 内是稳定的，如将溶液装在具塞比色管中，可避免因三氯甲烷逐渐挥发而引起的颜色变化。

⑥ 吸收管必须用水洗净，烘干后使用。导气管尖端洗净后，也要用无水乙醇清洗，晾干，避免有微量水分在共氯甲烷溶液中产生混浊而影响测定结果。

⑦ 若因颗粒物难以分解造成分析结果偏低时，可将采样后滤纸先用硫酸、硝酸、高氯酸消解后，再按操作步骤进行分析测定。