

中华人民共和国电力行业标准

DL/T 867 — 2004

粉煤灰中砷、镉、铬、铜、镍、铅和锌 的分析方法 (原子吸收分光光度法)

Analysis methods on arsenic, cadmium, chromium, copper, nickel, lead
and zinc in fly ash
(Atomic absorption spectrometry)

2004-03-09 发布

2004-06-01 实施

中华人民共和国国家发展和改革委员会 发布

目 次

前言	II
1 范围	1
2 规范性引用文件	1
3 原理	1
4 试剂	1
5 仪器	3
6 样品的制备	3
7 分析步骤	3
8 结果计算	5
9 精密度与准确度	5

MACY 美析仪
MACY INSTRUMENTS
工业光度计系列生产厂家
://www.macylab.com TEL:400-616-

前 言

为确保环境监测数据的准确性和可比性，统一分析方法，特制定本标准。该标准分析方法也是电厂环境监测基本方法之一。

本标准由中国电力企业联合会提出。

本标准由电力行业环境保护标准化技术委员会归口并负责解释。

本标准由国电环境保护研究所负责起草。

本标准的主要起草人：易玉萍、黄振华、金晖、俞源海、王卓丽。



粉煤灰中砷、镉、铬、铜、镍、铅和锌的分析方法

(原子吸收分光光度法)

1 范围

本标准规定了燃煤电厂所产生粉煤灰的样品的溶解方法，及对砷、镉、铬、铜、镍、铅和锌进行分析的原子吸收分光光度法。

本标准适用于燃煤电厂所产生粉煤灰的样品的溶解和用原子吸收分光光度法对砷、镉、铬、铜、镍、铅、锌元素进行分析。

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过本标准的引用而成为本标准的条款。凡是注日期的引用文件，其随后所有的修改单（不包括勘误的内容）或修订版均不适用于本标准，然而，鼓励根据本标准达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件，其最新版本适用于本标准。

GB/T 17137 土壤质量 总铬的测定 火焰原子吸收分光光度法

GB/T 17138 土壤质量 铜、锌的测定 火焰原子吸收分光光度法

GB/T 17139 土壤质量 镍的测定 火焰原子吸收分光光度法

GB/T 17140 土壤质量 铅、镉的测定 KI-MIBK 萃取火焰原子吸收分光光度法

GB/T 17141 土壤质量 铅、镉的测定 石墨炉原子吸收分光光度法

3 原理

粉煤灰试样在高压或常压下用盐酸、硝酸、高氯酸和氢氟酸溶解制成待测溶液后，铬、铜、镍、铅、锌用火焰原子吸收分光光度法测定。样品直接吸入火焰，在火焰中形成的原子蒸气对特征辐射产生吸收，在一定的浓度范围内，其吸光度与样品中元素的质量浓度成正比。

砷、镉元素用石墨炉原子吸收分光光度法测定。样品在石墨管中形成的原子蒸气对特征辐射产生吸收，在一定的浓度范围内，其吸光度与样品中元素的质量浓度成正比。

4 试剂

除有特殊说明外，分析时使用的试剂均为分析纯试剂，分析用水为去离子水。

4.1 盐酸

质量分数为 36%~38%，优级纯。

4.2 硝酸

质量分数为 65%~68%，优级纯。

4.3 高氯酸

质量分数为 70%~72%，优级纯。

4.4 氢氟酸

质量分数为 40%，优级纯。

4.5 硫酸

质量分数为 96%~98%，优级纯。

4.6 硝酸溶液（体积分数为 50%）

用等体积的硝酸（4.2）和等体积的水混合。

4.7 氢氧化钠溶液（0.1mol/L）

称 4g 氢氧化钠溶于 1000mL 水中。

4.8 铜标准贮备液（1mg/mL）

称取 1.0000g 铜〔Cu〕光谱纯〕置于 100mL 烧杯中，加入 20mL 硝酸溶液（4.6），加热溶解并蒸至近干，加入 2mL 硫酸（4.5）加热至冒白烟，取下冷却后用去离子水溶解，移入 1000mL 容量瓶中，稀释至刻度，摇匀。

4.9 锌标准贮备液（1mg/mL）

称取 1.0000g 锌〔Zn〕光谱纯〕置于 100mL 烧杯中，加入 20mL 硝酸溶液（4.6），溶解后移入 1000mL 容量瓶中，稀释至刻度，摇匀。

4.10 铅标准贮备液（1mg/mL）

称取 1.0000g 铅〔Pb〕光谱纯〕置于 100mL 烧杯中，加入 20mL 硝酸溶液（4.6），溶解后移入 1000mL 容量瓶中，稀释至刻度，摇匀。

4.11 镍标准贮备液（1mg/mL）

称取 1.0000g 镍〔Ni〕光谱纯〕置于 100mL 烧杯中，加入 10mL 硝酸（4.2）和 50mL 去离子水，溶解后移入 1000mL 容量瓶中，稀释至刻度，摇匀。

4.12 铬标准贮备液（1mg/mL）

称取 105℃干燥 2h 优级纯重铬酸钾（ $K_2Cr_2O_7$ ）2.8288g，置于 100mL 烧杯中，加入 20mL 硝酸溶液（4.6），加热溶解后冷却至室温，移入 1000mL 容量瓶中，稀释至刻度，摇匀。

4.13 砷标准贮备液（1mg/mL）

称取 105℃干燥 2h 优级纯三氧化二砷（ As_2O_3 ）1.3203g 置于 100mL 烧杯中，加入 20mL 氢氧化钠溶液（4.7）和 50mL 去离子水，溶解后再加入 0.2mL 盐酸（4.1），移入 1000mL 容量瓶中，稀释至刻度，摇匀。

4.14 镉标准贮备液（1mg/mL）

称取 1.0000g 镉〔Cd〕光谱纯〕置于 100mL 烧杯中，加入 20mL 硝酸溶液（4.6），溶解后移入 1000mL 容量瓶中，稀释至刻度，摇匀。

4.15 铜、铅、锌混合标准中间液（铜、铅、锌质量浓度各为 0.05mg/mL）

用无分度移液管取铜、铅、锌的标准贮备液（4.8，4.9，4.10）各 5.00mL 置于 100mL 容量瓶中，用去离子水稀释至刻度，摇匀。使用前现配。

4.16 铜、铅、锌混合标准使用液（铜、铅、锌质量浓度各为 5 μ g/mL）

用无分度移液管取铜、铅、锌混合标准中间液（4.15）10.00mL 置于 100mL 容量瓶中，用去离子水稀释至刻度，摇匀。使用前现配。

4.17 镍标准中间液（镍质量浓度为 0.05mg/mL）

用无分度移液管取镍标准贮备液（4.11）5.00mL 置于 100mL 容量瓶中，用去离子水稀释至刻度，摇匀。使用前现配。

4.18 镍标准使用液（镍质量浓度为 5 μ g/mL）

用无分度移液管取镍标准中间液（4.17）10.00mL 置于 100mL 容量瓶中，用去离子水稀释至刻度，摇匀。使用前现配。

4.19 铬标准中间液（铬质量浓度为 0.05mg/mL）

用无分度移液管取铬标准贮备液（4.12）5.00mL 置于 100mL 容量瓶中，用去离子水稀释至刻度，摇匀。使用前现配。

4.20 铬标准使用液（铬质量浓度为 5 μ g/mL）

用无分度移液管取铬标准中间液（4.19）10.00mL 置于 100mL 容量瓶中，用去离子水稀释至刻度，摇匀。使用前现配。

4.21 砷标准中间液（质量浓度为 0.01mg/mL）

用无分度移液管取砷标准贮备液（4.13）1.00mL 置于 100mL 容量瓶中，用去离子水稀释至刻度，摇匀。

4.22 砷标准使用液（质量浓度为 0.1 μ g/mL）

用无分度移液管取砷标准中间液（4.21）1.00mL 置于 100mL 容量瓶中，用去离子水稀释至刻度，摇匀。

4.23 镉标准中间液（质量浓度为 0.5 μ g/mL）

用无分度移液管取镉标准贮备液（4.14）10.00mL 置于 1000mL 容量瓶中，用去离子水稀释至刻度，摇匀。再取 5.00mL 此溶液置于 100mL 容量瓶中，用去离子水稀释至刻度，摇匀。使用前现配。

4.24 镉标准使用液（质量浓度为 0.05 μ g/mL）

用无分度移液管取镉标准中间液（4.23）10.00mL 置于 100mL 容量瓶中，用去离子水稀释至刻度，摇匀。

4.25 硝酸镍溶液（镍质量浓度为 10mg/mL）

称取 49.45g 的 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 置于 100mL 烧杯中，加入 20mL 硝酸溶液（4.6），溶解后移入 100mL 容量瓶中，用去离子水稀释至刻度，摇匀。

5 仪器

一般实验室仪器和火焰、石墨炉原子吸收分光光度计。

6 样品的制备

6.1 分析试样的准备

将粉煤灰样品用玛瑙乳钵研细到全部通过 120 目筛。置于器皿中，用电热恒温干燥箱于 110 $^{\circ}$ C 烘干 2h，存放于干燥器中。

6.2 试样的溶解

6.2.1 常压溶样法

称取 0.2500g 粉煤灰试样，置于 40mL 聚四氟乙烯烧杯中。加入 1mL 盐酸（4.1）和 3mL 硝酸（4.2），反应片刻后，再加入 1mL 高氯酸（4.3）和 10mL 氢氟酸（4.4）。在 120 $^{\circ}$ C~150 $^{\circ}$ C 的电热板上加热，蒸至微干（不冒白烟）。上述加试剂的操作过程重复一次，蒸至微干（不冒白烟）。加 1mL 高氯酸（4.3）蒸至微干并重复一次。加入 1mL 硝酸（4.2）及少量去离子水，加热溶解残渣。若有未溶物，待冷却后一并转移到 100mL 容量瓶中，用去离子水稀释至刻度，摇匀，以备分析。同时做空白试验。

6.2.2 高压溶样法

称取 0.2500g 粉煤灰试样，置于聚四氟乙烯高压釜中。于通风橱中慢慢加入 1mL 盐酸（4.1）和 3mL 硝酸（4.2），反应片刻后，加入 1mL 高氯酸（4.3）和 10mL 氢氟酸（4.4）。拧紧盖子放置过夜，第 2 天放入恒温干燥箱中，逐渐升温到 180 $^{\circ}$ C，恒温 8h。取出冷却后打开盖子，转移到聚四氟乙烯烧杯中，在 120 $^{\circ}$ C~150 $^{\circ}$ C 的电热板上加热，蒸至微干（不冒白烟），加入 1mL 高氯酸（4.3）蒸至微干，并重复一次。加入 1mL 硝酸（4.2）及少量的去离子水，加热溶解残渣。若有未溶物，冷却后一并转移至 100mL 容量瓶中，用去离子水稀释至刻度，摇匀，以备分析。同时做空白试验。

7 分析步骤

7.1 铜、锌、铅、镍、铬的测定

铜、锌、铅、镍、铬的分析步骤可按 GB/T 17137、GB/T 17138、GB/T 17139、GB/T 17140 规定执行。

7.1.1 仪器工作条件铜、锌、铅、镍、铬元素均采用火焰原子吸收分光光度法测定。仪器工作条件参见表 1。

表 1 仪器的工作条件

分析元素	灯电流 mA	波长 nm	狭缝 nm	氧化性 气体	氧化性气体压力 kPa	燃气	燃气压力 kPa	燃烧器高度 mm
Cu	7.5	324.8	1.3	空气	156.8	乙炔	29.4	7.5
Zn	10.0	213.0	1.3			乙炔	19.6	7.5
Pb	7.5	283.3	1.3			乙炔	29.4	7.5
Ni	10.0	232.0	0.2			乙炔	24.5	10.0
Cr	7.5	359.3	1.3			乙炔	39.2	7.5

7.1.2 样品的测定

按使用仪器的最佳条件调整好仪器，分别测定空白溶液和样品溶液（6.2.1 或 6.2.2）的吸光度。将样品溶液的吸光度扣除空白溶液的吸光度后，从标准曲线上查出或从仪器上直接读出所测元素浓度。

7.1.3 铜、铅、锌标准曲线的绘制

用无分度移液管取铜、铅、锌混合标准使用液（4.16）0.00，1.00，2.00，5.00，10.00mL，分别放入 50mL 容量瓶中。加入少量去离子水后，加 0.5mL 硝酸（4.2），用去离子水稀释至刻度，摇匀。按仪器的最佳条件测其吸光度。用各点的吸光度与对应测定元素浓度作图，绘制出标准曲线。

7.1.4 镍标准曲线的绘制

用无分度移液管取镍标准使用液（4.18）0.00，1.00，2.00，5.00，10.00mL，分别放入 50mL 容量瓶中。加入少量去离子水后，加 0.5mL 硝酸（4.2），用去离子水稀释至刻度，摇匀。按仪器的最佳条件测其吸光度。用各点的吸光度与对应浓度作图，绘制出标准曲线。

7.1.5 铬标准曲线的绘制

用无分度移液管取铬标准使用液（4.20）0.00，1.00，2.00，5.00，10.00mL，分别放入 50mL 容量瓶中。加入少量去离子水后，加 0.5mL 硝酸（4.2），用去离子水稀释至刻度，摇匀。按仪器的最佳条件测其吸光度。用各点的吸光度与对应浓度作图，绘制出标准曲线。

7.2 砷、镉的测定

砷、镉的分析步骤可按 GB/T 17141 的规定执行。

7.2.1 仪器工作条件

仪器的工作条件和温度条件参见表 2 和表 3

表 2 仪器的工作条件

分析元素	灯电流 mA	波长 nm	狭缝 nm	石墨容器	载气流量 mL/min	中断气 mL/min	进样体积 μL
As	17.5	193.7	1.3	石墨管	200	30	20
Cd	7.5	228.8		石墨管			

表 3 温度条件

分析元素	干燥温度/时间	灰化温度/时间	原子化温度/时间	清洗温度/时间
As	80℃/30s~120℃/30s	300℃/30s~500℃/30s	2800℃/10s	2900℃/3s
Cd		200℃/30s~400℃/30s	1500℃/10s	1800℃/3s

7.2.2 砷的测定

按使用仪器的最佳条件调整好仪器，在空白溶液和样品溶液（6.2.1 或 6.2.2）中取出 25mL，分别放入 50mL 烧杯中，加入少量去离子水后，加 0.5mL 硝酸（4.2）和 1mL 硝酸镍溶液（4.25），摇匀，依次测量出吸光度。从样品的吸光度中扣除空白吸光度后，在标准曲线上查出砷的浓度，或从仪器上

直接读出砷的浓度。

7.2.3 砷标准曲线的绘制

用无分度移液管取砷标准使用液(4.22) 0.00, 1.00, 2.00, 5.00, 10.00mL, 分别置于 50mL 容量瓶中, 再加入 1mL 硝酸镍溶液(4.25), 用去离子水稀释至刻度, 摇匀, 倒入样品杯中, 按仪器的最佳条件测其吸光度。用各点的吸光度与其对应浓度作图, 绘制出标准曲线。

7.2.4 镉的测定

按使用仪器的最佳条件调整好仪器, 分别测定空白溶液和样品溶液(6.2.1 或 6.2.2)的吸光度, 从样品的吸光度中扣除空白的吸光度后, 在标准曲线上查出镉的浓度, 或从仪器上直接读出镉的浓度。

7.2.5 镉标准曲线的绘制

用无分度移液管取镉的标准使用液(4.24) 0.00, 1.00, 2.00, 5.00, 10.00mL, 分别置于 50mL 容量瓶中, 加入少量去离子水后, 加 0.5mL 硝酸(4.2), 用去离子水稀释至刻度, 摇匀, 按使用仪器的最佳条件测其吸光度。用各点的吸光度与其对应的砷浓度作图, 绘制出标准曲线。

8 结果计算

元素的质量浓度用下式计算:

$$\rho = \frac{\rho_0 V}{m}$$

式中:

ρ_0 ——在标准曲线上查出或仪器上读出的相应质量浓度, mg/L;

V ——样品的稀释体积, mL;

m ——溶解样品的质量, g。

9 精密性与准确度

方法的精密性和准确度结果见表 4。

表 4 方法的精密性和准确度

实验室数目 个	分析元素	元素浓度 mg/L	重复性相对 标准偏差	重复性 mg/L	再现性相对标 准偏差	再现性 mg/L	准确度(相对 误差)
5	As	11.4±0.6	7.4%	2.4	8.3%	2.6	1.0%
5	As	18.1±0.9	6.6%	3.8	8.3%	5.3	3.9%
8	Cd	0.16±0.6	9.3%	0.04	11.2%	0.05	5.6%
8	Cd	0.40	6.5%	0.074	7.2%	0.074	3.5%
8	Cr	60±7	3.2%	5.4	5.8%	9.7	1.7%
8	Cr	94.4±5.5	2.0%	5.2	3.0%	7.9	1.0%
9	Cu	53±4	2.4%	3.7	2.8%	4.2	2.6%
10	Cu	117±4	1.1%	3.8	1.5%	5.0	1.8%
9	Ni	75	2.7%	5.8	2.8%	5.9	
10	Ni	59.9±3.1	3.0%	5.1	3.0%	5.1	1.1%
8	Pb	33.8±4.4	4.7%	4.4	5.0%	4.8	3.2%
9	Pb	73.9±2.8	1.8%	3.7	1.9%	4.0	3.2%
9	Zn	61±7	3.6%	6.0	5.7%	9.9	2.5%
10	Zn	102±2	2.2%	6.2	2.6%	7.7	1.6%