

中华人民共和国国家环境保护标准

HJ 1046-2019

水质 锑的测定 火焰原子吸收分光光度法

Water quality—Determination of antimony

—Flame atomic absorption spectrometry

(发布稿)

本电子版为发布稿。请以中国环境出版集团出版的正式标准文本为准。

2019-10-24 发布

2020-04-24 实施

生态环境部 发布

目 次

前 言.....	ii
1 适用范围.....	1
2 规范性引用文件.....	1
3 术语和定义.....	1
4 方法原理.....	1
5 干扰和消除.....	1
6 试剂和材料.....	2
7 仪器和设备.....	2
8 样品.....	2
9 分析步骤.....	3
10 结果计算与表示.....	4
11 精密度和准确度.....	5
12 质量保证和质量控制.....	5
13 废物处理.....	6
附录 A（规范性附录） 基体干扰检查方法.....	7
附录 B（规范性附录） 标准加入法.....	8
附录 C（资料性附录） 标准加入法的适用性判断.....	9

前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》和《中华人民共和国水污染防治法》，保护生态环境，保障人体健康，规范水中铈的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定高浓度生活污水、工业废水和受较严重污染的地表水中铈的火焰原子吸收分光光度法。

本标准的附录A和附录B为规范性附录，附录C为资料性附录。

本标准为首次发布。

本标准由生态环境部生态环境监测司、法规与标准司组织制订。

本标准起草单位：上海市浦东新区环境监测站。

本标准验证单位：上海市环境监测中心、上海市闵行区环境监测站、上海市宝山区环境监测站、上海市嘉定区环境监测站、上海市青浦区环境监测站和上海华测品标检测技术有限公司。

本标准生态环境部2019年10月24日批准。

本标准自2020年4月24日起实施。

本标准由生态环境部解释。

水质 锑的测定 火焰原子吸收分光光度法

警告：实验中使用的锑及其化合物毒性较强，盐酸具有强腐蚀性和强挥发性，硝酸具有强腐蚀性和强氧化性，试剂配制和样品前处理过程应在通风橱内进行，操作时应按要求佩戴防护器具，避免接触皮肤和衣物。

1 适用范围

本标准规定了测定水中锑的火焰原子吸收分光光度法。

本标准适用于高浓度生活污水、工业废水和受较严重污染的地表水中锑的测定。

本标准测定可溶性锑的方法检出限为 0.2 mg/L，测定下限为 0.8 mg/L；总锑的方法检出限为 0.3 mg/L，测定下限为 1.2 mg/L。

2 规范性引用文件

本标准引用了下列文件或其中的条款。凡是不注日期的引用文件，其有效版本适用于本标准。

HJ/T 91 地表水和污水监测技术规范

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

3.1

可溶性锑 soluble antimony

指未经酸化的样品经 0.45 μm 滤膜过滤后测定的锑。

3.2

总锑 total quantity of antimony

指未经过滤的样品经酸消解后测定的锑。

4 方法原理

样品经过滤或消解后喷入贫燃性空气-乙炔火焰，在高温火焰中形成的锑基态原子对光源（空心阴极灯或其他光源）发射的 217.6 nm 特征谱线产生选择性吸收，在一定范围内其吸光度值与锑的质量浓度成正比。

5 干扰和消除

5.1 浓度低于 20%的盐酸、硝酸和 2%的硫酸，对锑的测定不产生干扰。

5.2 当铜、铁、镉、镍、铅的质量浓度分别低于 3500 mg/L、4000 mg/L、1000 mg/L、

4000 mg/L、6000 mg/L 时，对锑的测定不产生干扰。基体干扰的检查见附录 A；采用标准加入法可抵消干扰，见附录 B；标准加入法的适用性判断参见附录 C。

6 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准和分析纯试剂，实验用水为新制备的去离子水或同等纯度的水。

- 6.1 盐酸： $\rho(\text{HCl})=1.19 \text{ g/ml}$ ，优级纯。
- 6.2 硝酸： $\rho(\text{HNO}_3)=1.42 \text{ g/ml}$ ，优级纯。
- 6.3 硝酸溶液：1+1。
- 6.4 硝酸溶液：1+99。
- 6.5 酒石酸： $w \geq 99.5\%$ 。
- 6.6 金属锑： $w \geq 99.99\%$ ，光谱纯。
- 6.7 锑标准贮备液： $\rho(\text{Sb})=1000 \text{ mg/L}$ 。

准确称取 1.0 g（精确到 0.0001 g）金属锑（6.6），置于烧杯中，加入 10 ml 盐酸（6.1）和 20 ml 硝酸溶液（6.3）；再加入 100 ml 水和 1.5 g 酒石酸（6.5）温热使其完全溶解。冷却后转移至 1000 ml 容量瓶中，用水稀释定容至标线，摇匀，转入聚乙烯瓶中密封，可保存 12 个月。或使用市售有证锑标准溶液。

- 6.8 锑标准使用液： $\rho(\text{Sb})=100.0 \text{ mg/L}$ 。

准确移取 10.00 ml 锑标准贮备液（6.7）于 100 ml 容量瓶中，用硝酸溶液（6.4）稀释定容至标线，摇匀，转入聚乙烯瓶中密封，可保存 6 个月。

- 6.9 燃气：乙炔，纯度 $\geq 99.6\%$ 。
- 6.10 助燃气：空气，进入燃烧器前应除去其中的水、油和其他杂质。
- 6.11 滤膜：孔径为 0.45 μm 的醋酸纤维或聚氯乙烯滤膜。

7 仪器和设备

- 7.1 火焰原子吸收分光光度计。
- 7.2 光源：锑空心阴极灯或具有 217.6 nm 的其他光源。
- 7.3 微波消解仪。
- 7.4 电热板：温控范围为室温到 300℃，温控精度 $\pm 5^\circ\text{C}$ 。
- 7.5 样品瓶：500 ml，聚乙烯或相当材质。
- 7.6 一般实验室常用仪器和设备。

8 样品

8.1 样品采集

按照 HJ/T 91 的相关规定进行样品的采集。测定可溶性锑和总锑的样品应分别采集。

8.2 样品保存

8.2.1 可溶性铈样品

样品采集后应尽快用滤膜（6.11）过滤，弃去初始滤液，收集所需体积的滤液于样品瓶（7.5）中；每 100 ml 滤液加入 1 ml 硝酸（6.2）酸化，14 d 内测定。

8.2.2 总铈样品

样品采集后，每 100 ml 样品加入 1 ml 硝酸（6.2）酸化，14 d 内测定。

8.3 试样的制备

8.3.1 可溶性铈试样的制备

见 8.2.1。

8.3.2 总铈试样的制备

8.3.2.1 微波消解法

准确量取 25.0 ml 混匀的总铈样品（8.2.2）于微波消解仪（7.3）的消解罐中，加入 2.0 ml 硝酸（6.2）和 6.0 ml 盐酸（6.1）（可根据实际需要等比例减少或增加取样体积和加入酸的体积），在 $170^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ 下微波消解 10 min。消解完毕，待冷却至室温后，转移至 50 ml 容量瓶中，用水稀释定容至标线，摇匀，待测。

8.3.2.2 电热板消解法

准确量取 25.0 ml 混匀的总铈样品（8.2.2）于 250 ml 锥形瓶中，加入 2.0 ml 硝酸（6.2）和 6.0 ml 盐酸（6.1）（可根据实际需要等比例减少或增加取样体积和加入酸的体积），置于电热板（7.4）上，盖上表面皿或小漏斗，保持微沸，至样品均匀清澈时停止加热，待冷却至室温后，用适量水淋洗内壁至少 3 次，转移至 50 ml 容量瓶中，用水稀释定容至标线，摇匀，待测。

8.4 空白试样的制备

用实验用水代替样品，按照与试样的制备（8.3）相同的步骤进行实验室空白试样的制备。

9 分析步骤

9.1 参考测量条件

不同型号仪器的最佳工作条件不同，需根据仪器操作说明书调节仪器至最佳工作状态。参考测量条件见表 1。

表1 参考测量条件

波长/nm	灯电流/mA	通带宽度/nm	观测高度/mm	火焰类型
217.6	10	0.2	6.5~7.0	空气-乙炔火焰, 贫燃

9.2 标准曲线的建立

分别移取 0 ml、0.50 ml、1.00 ml、2.00 ml、4.00 ml、8.00 ml、10.0 ml 铈标准使用液 (6.8) 于 25 ml 容量瓶中, 用硝酸溶液 (6.4) 稀释定容至标线, 摇匀。此标准系列质量浓度分别为 0 mg/L、2.00 mg/L、4.00 mg/L、8.00 mg/L、16.0 mg/L、32.0 mg/L、40.0 mg/L。按照参考测量条件 (9.1), 从低浓度到高浓度依次测量吸光度, 以标准系列的质量浓度 (mg/L) 为横坐标, 以其对应的吸光度为纵坐标, 建立标准曲线。

9.3 试样测定

按照与标准曲线的建立 (9.2) 相同的条件进行试样的测定。如果测定结果超出标准曲线范围, 应将试样用硝酸溶液 (6.4) 稀释后重新测定。

9.4 空白试验

按照与试样测定 (9.3) 相同的条件进行空白试样的测定。

10 结果计算与表示

10.1 结果计算

样品中铈的质量浓度 (mg/L), 按照公式 (1) 进行计算:

$$\rho = \frac{(\rho_1 - \rho_0) \times V_1}{V} \times D \quad (1)$$

式中: ρ ——样品中可溶性铈或总铈的质量浓度, mg/L;

ρ_1 ——由标准曲线得到的试样中可溶性铈或总铈的质量浓度, mg/L;

ρ_0 ——由标准曲线得到的空白试样中可溶性铈或总铈的质量浓度, mg/L;

V_1 ——试样定容体积, ml;

V ——取样体积, ml;

D ——试样稀释倍数。

10.2 结果表示

当测定结果小于 100 mg/L 时, 保留小数点后一位; 当测定结果大于等于 100 mg/L 时, 保留三位有效数字。

11 精密度和准确度

11.1 精密度

六家实验室对含可溶性铈质量浓度为 4.00 mg/L、16.0 mg/L 和 32.0 mg/L 的统一样品进行了 6 次重复测定：实验室内相对标准偏差范围分别为 1.2%~3.6%、0.9%~2.2% 和 0.3%~2.9%；实验室间相对标准偏差分别为 4.0%、2.2% 和 2.0%；重复性限分别为 0.3 mg/L、0.6 mg/L 和 0.7 mg/L；再现性限分别为 0.5 mg/L、1.1 mg/L 和 2.0 mg/L。

六家实验室对含总铈质量浓度为 1.5 mg/L 的统一工业废水样品用微波消解法进行了 6 次重复测定：实验室内相对标准偏差范围为 1.6%~4.5%；实验室间相对标准偏差为 2.6%；重复性限为 0.2 mg/L；再现性限为 0.2 mg/L。

六家实验室对含总铈质量浓度为 1.5 mg/L 的统一工业废水样品用电热板消解法进行了 6 次重复测定：实验室内相对标准偏差范围为 1.4%~9.1%；实验室间相对标准偏差为 3.5%；重复性限为 0.2 mg/L；再现性限为 0.3 mg/L。

11.2 准确度

六家实验室对铈质量浓度为 (1.52 ± 0.05) mg/L 有证标准样品 (204906) 进行了 6 次重复测定：相对误差范围为 -2.6%~0.7%；相对误差最终值为 $-0.8\% \pm 2.2\%$ 。

六家实验室对含总铈质量浓度为未检出，加标浓度为 1.60 mg/L 的统一生活污水样品用微波消解法进行了 6 次重复加标分析测定：加标回收率范围为 87.7%~104%；加标回收率最终值为 $97.0\% \pm 11.2\%$ 。

六家实验室对含总铈质量浓度为 1.5 mg/L，加标浓度为 2.00 mg/L 的统一工业废水样品用微波消解法进行了 6 次重复加标分析测定：加标回收率范围为 86.7%~105%；加标回收率最终值为 $97.8\% \pm 12.4\%$ 。

六家实验室对含总铈质量浓度为 1.5 mg/L，加标浓度为 2.00 mg/L 的统一工业废水样品用电热板消解法进行了 6 次重复加标分析测定：加标回收率范围为 93.7%~101%；加标回收率最终值为 $97.4\% \pm 5.6\%$ 。

12 质量保证和质量控制

12.1 每批样品应至少测定两个实验室空白试样，其测定结果应低于方法检出限。

12.2 每次分析样品均应建立标准曲线，相关系数应 ≥ 0.999 。

12.3 每 20 个样品或每批次 (≤ 20 个样品/批) 应分析一个标准曲线的中间浓度点标准溶液，其测定结果与该点浓度的相对误差应在 $\pm 10\%$ 之内。

12.4 每 20 个样品或每批次 (≤ 20 个样品/批) 应至少测定一个平行样，测定结果相对偏差应 $\leq 20\%$ 。

12.5 每 20 个样品或每批次 (≤ 20 个样品/批) 应至少测定一个基体加标样品，加标回收率应控制在 85%~110% 之间，或使用有证标准溶液控制测量的准确性。

13 废物处理

实验中产生的废液应分类收集，集中保管，并做好相应标识，委托有资质的单位进行处理。

附录 A
(规范性附录)
基体干扰检查方法

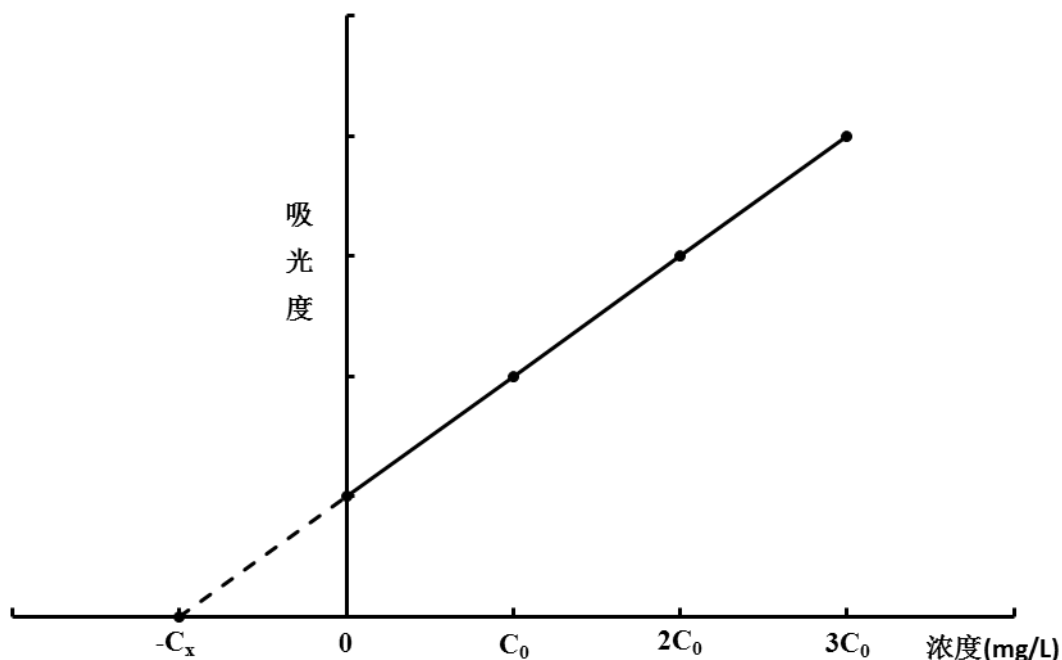
此方法适用于有一定浓度的样品。取同一试样两份，其中一份稀释 5 倍 (1+4)，稀释后试样的测定值 (不得低于检出限的 10 倍) 乘以稀释倍数与未稀释试样测定值比较，相对偏差在 $\pm 10\%$ 范围内视为无干扰。否则，表明有干扰存在，可采取稀释或标准加入法抵消。

当稀释后试样低于检出限的 10 倍时，可将标准加入法曲线斜率与标准曲线斜率比较，相对偏差在 $\pm 3\%$ 范围内视为无干扰。否则，表明有基体干扰存在。

附录 B
(规范性附录)
标准加入法

B.1 校准曲线的建立

将等量待测样品分别加入相同体积的一个空白和三个已知不同浓度的标准系列中,假定样品浓度为 C_x , 加入标准的最小浓度为 C_0 , $C_0 \approx 0.5C_x$, 四份试样的浓度分别为: C_x 、 C_x+C_0 、 C_x+2C_0 、 C_x+3C_0 。测定四份试样的吸光度, 以加入标准溶液的质量浓度为横坐标, 以其对应的吸光度值为纵坐标, 建立标准曲线, 曲线反向延伸与浓度轴的交点即为待测试样的质量浓度。待测试样质量浓度与标准加入法标准曲线的关系, 见图 B.1。



图B.1 待测试样浓度与标准加入法标准曲线的关系

B.2 注意事项

- B.2.1 本方法只适用于待测样品浓度与吸光度呈线性的区域。
- B.2.2 加入标准溶液所引起的体积误差不应超过0.5%。
- B.2.3 本方法只能抵消基体效应造成的影响, 不能抵消背景吸收的影响。背景吸收可用氘灯法等进行背景校正。
- B.2.4 干扰效应不随待测元素与基体的浓度比值的变化而变化。加入的标准与待测元素在所选的测量条件下应有相同的分析响应。

附录 C

(资料性附录)

标准加入法的适用性判断

测定待测试样的吸光度为A，从标准曲线上查得质量浓度为x。向待测试样中加入标准溶液，加标浓度为s，测定吸光度为B，从标准曲线上查得浓度为y。按照公式(C.1)计算待测试样的含量c:

$$c = \left(\frac{s}{y-x} \right) \times x \quad (\text{C.1})$$

当不存在基体效应时， $s/(y-x)$ 应为1，即 $c=x$ ，此时可用标准溶液标准曲线法。当存在基体效应时， $s/(y-x)$ 在0.5~1.5之间，可用标准加入法， $s/(y-x)$ 超出0.5~1.5范围，标准加入法不适用，必须预先分离基体后才能进行测定。
