

DB4401

广 州 市 地 方 标 准

DB4401/T 92—2020
代替DBJ440100/T 43—2009

水质 总铬的测定 石墨炉原子吸收分光光度法

Water quality—Determination of chromium

—Graphite furnace atomic absorption spectrometry

2020-07-29 发布

2020-09-01 实施

广州市市场监督管理局 发布

目 次

前言.....	III
引言.....	IV
1 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.....	2
10 结果计算与表示.....	3
11 精密度和准确度.....	3
12 质量保证和质量控制.....	4
13 废物处理.....	4
附录 A（规范性附录） 化学改进剂的使用.....	5

前 言

本文件按 GB/T 1.1—2020 给出的规则起草。

本文件由 DBJ440100/T 43—2009《水质 总铬的测定 石墨炉原子吸收分光光度法》修订转化而来，并代替 DBJ440100/T 43—2009《水质 总铬的测定 石墨炉原子吸收分光光度法》。

本文件与 DBJ440100/T 43—2009 相比，除了编辑性修改外，主要技术变化如下：

- 检出限和测定限调整为适用范围的内容（见第 1 章，2009 年版的第 12 章）；
- 删除了术语和定义中的检出限、测定下限、测定上限（见 2009 年版的 3.2、3.3、3.4）；
- 修改了试剂和材料，将铬标准溶液系列的配制过程调整为分析步骤的校准曲线内容（见 9.2，2009 年版的 6.6）；
- 修改了标准溶液的使用说明（见 6.5、6.6，2009 年版的 6.4、6.5）；
- 仪器和设备中的高纯氩气调整为试剂和材料的内容（见 6.8，2009 年版的 7.4）；
- 修改了待测试样的制备，补充了详细说明（见 8.1，2009 年版的第 8 章）；
- 增加了空白试样的制备（见 8.2）；
- 修改了仪器工作条件，补充了详细说明（见 9.1，2009 年版的 9.1）；
- 增加了结果表示（见 10.2）；
- 修改了精密度和准确度，将正确度和加标回收率合并为准确度，并补充了详细说明（见第 11 章，2009 年版的第 11 章）；
- 增加了质量保证和质量控制（见第 12 章）；
- 增加了废物处理（见第 13 章）。

本文件由广州市生态环境局提出并归口。

本文件由广州市环境监测中心站负责解释，在实施过程中，如有疑问，联系电话 020-83399451。

本文件起草单位：广州市环境监测中心站。

本文件主要起草人：陈炳基、黄肇章、邓海韬、李娇、吴尚谦、马玉凤、蔡玉婷、黄清红、许国。

DBJ440100/T 43—2009 于 2009 年 10 月 1 日首次发布。

引 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》，保护环境，保障人体健康，规范水体中总铬的监测方法，制定本标准。

水质 总铬的测定 石墨炉原子吸收分光光度法

1 范围

本文件规定了测定地表水、生活饮用水及地下水中总铬的石墨炉原子吸收分光光度法。

本文件适用于地表水、生活饮用水及地下水中总铬的测定。

当进样体积为 20 μL 时，本方法测定水中总铬的检出限为 1 $\mu\text{g/L}$ ，测定下限为 4 $\mu\text{g/L}$ ，测定上限为 20 $\mu\text{g/L}$ 。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB/T 5750.2 生活饮用水标准检验方法 水样的采集与保存

HJ/T 91 地表水和污水监测技术规范

HJ/T 164 地下水环境监测技术规范

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

总铬 total chromium

待测水样中铬的总和。

4 方法原理

将试样注入石墨炉原子化器，按程序经历干燥、灰化和原子化等电热处理过程；试样中铬在原子化步骤被高温处理转化为铬原子蒸汽，形成吸收层；铬原子蒸汽中的基态铬原子吸收来自铬空心阴极灯光源的特征谱线；测量铬原子特征谱线的吸光度。在一定范围内，吸光度值与试样中总铬的浓度成正比，通过与标准系列比较进行定量。

5 干扰和消除

5.1 背景吸收干扰及消除

背景吸收来源于吸收层中的分子、原子团、颗粒物等对光源特征谱线的吸收、散射作用。

应用背景校正技术可对背景吸收进行校正，包括塞曼效应校正法、连续光源校正法、光源自吸收校正法、邻近非特征吸收谱线校正法等。

5.2 基体化学干扰及消除

试样中硫酸盐、磷酸盐和氯化物的浓度分别低于 200 mg/L、800 mg/L 和 8000 mg/L 时，不会对总铬的测定产生显著基体化学干扰。

地表水、生活饮用水及地下水等样品基体较为简单，一般不产生显著的基体化学干扰。如果样品基体产生显著干扰，应按附录 A 中叙述，使用硝酸钙作为化学改进剂，消除样品基体化学干扰。

6 试剂和材料

6.1 本标准所用试剂除另有注明外，均为分析纯或以上纯度级别的化学试剂。标准溶液应溯源至有证标准物质。实验用水为新制备的去离子水（电阻率 $\geq 18\text{ M}\Omega$ ）。

注：如使用的试剂导致空白值偏高，可改用纯度级别更高而铬含量更低的试剂，或实验室自行提纯试剂，以降低试剂空白值。

6.2 硝酸（ HNO_3 ）： $\rho=1.42\text{ g/mL}$ ，优级纯。

6.3 硝酸溶液（0.5%， V/V ）：量取 5 mL 硝酸（见 6.2），稀释至 1000 mL。

6.4 铬标准储备溶液 [$\rho(\text{Cr}) = 1000\text{ mg/L}$]。

6.5 铬标准中间使用溶液 [$\rho(\text{Cr}) = 10.0\text{ mg/L}$]：量取 1.00 mL 铬标准储备溶液（见 6.4）于 100 mL 容量瓶，用硝酸溶液（见 6.3）稀释至刻度，摇匀。

6.6 铬标准使用溶液 [$\rho(\text{Cr}) = 100.0\text{ }\mu\text{g/L}$]：量取 1.00 mL 铬标准中间使用溶液（见 6.5）于 100 mL 容量瓶，用硝酸溶液（见 6.3）稀释至刻度，摇匀。

6.7 硝酸钙溶液 [$\rho(\text{Ca}) = 2000\text{ mg/L}$]：称取 11.8 g 四水合硝酸钙 [$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$]，加 5 mL 硝酸（见 6.2）和水溶解，定容至 1000 mL。

6.8 载气：高纯氩气（99.999%）。

7 仪器和设备

7.1 石墨炉原子吸收分光光度计（配置背景校正装置）及附件。

7.2 铬空心阴极灯。

7.3 石墨管。

7.4 一般实验室常用仪器和设备。

8 样品

8.1 待测试样的制备

按照 GB/T 5750.2、HJ/T 91 和 HJ/T 164 相关规定采集样品。

使用塑料容器采集 500 mL 水样，加入 2.5 mL 硝酸（见 6.2），摇匀后得到待测试样。若水样悬浮物浓度较高，应用 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 滤膜过滤后再进行测定。试样保存期为 14 d。

8.2 空白试样的制备

用实验用水代替样品，按照与待测试样的制备（见 8.1）相同的步骤进行实验室空白试样的制备。

9 分析步骤

9.1 仪器工作条件

石墨炉原子吸收分光光度计的工作条件应进行优化，具体仪器工作参数的设定可参照仪器使用说明

书。以下仪器工作参数仅供参考：石墨炉吹扫气体为高纯氩气；试样进样体积为 20 μL ；分析波长 357.9 nm，狭缝 0.4 nm；干燥温度 80 $^{\circ}\text{C}$ ~120 $^{\circ}\text{C}$ ，保持 40 s；灰化温度 1100 $^{\circ}\text{C}$ ，保持 20 s；原子化温度 2500 $^{\circ}\text{C}$ ，保持 4 s；净化温度 2600 $^{\circ}\text{C}$ ，保持 4 s；测量原子吸收信号峰面积。

注：有些石墨炉原子吸收分光光度计测定铬，使用 359.3 nm 分析谱线比使用 357.9 nm 分析谱线效果更好。

在样品干燥和灰化处理步骤，保持石墨管内氩气气流开通，将水分和基体物质吹出；在原子化测量步骤，关停石墨管内氩气气流，以便获得较高测量灵敏度；铬空心阴极灯最佳工作电流与具体分析仪器有关，一般取最大允许工作电流的 75%为宜。

9.2 校准曲线

分别量取 0 mL、4.00 mL、8.00 mL、12.0 mL、16.0 mL 和 20.0 mL 铬标准使用溶液（见 6.6）于 6 个 100 mL 容量瓶，用硝酸溶液（见 6.3）稀释至刻度，摇匀，得到铬浓度 $[\rho(\text{Cr})]$ 分别为 0 $\mu\text{g}/\text{L}$ 、4.00 $\mu\text{g}/\text{L}$ 、8.00 $\mu\text{g}/\text{L}$ 、12.0 $\mu\text{g}/\text{L}$ 、16.0 $\mu\text{g}/\text{L}$ 和 20.0 $\mu\text{g}/\text{L}$ 的铬标准溶液系列。

按设定仪器工作条件测试纯水试样 2 次~3 次，以清洗石墨管。经空白试样测试确认空白吸光度值稳定后，分别对铬标准溶液系列进行测定，以铬原子吸收信号的峰面积（或峰高）进行定量。

按公式（1）对铬标准溶液系列的测量结果进行线性回归处理：

$$Y = a + bX \cdots \cdots \cdots (1)$$

式中：

Y ——铬原子吸收信号峰面积的测量值；

a ——线性回归方程的截距；

b ——线性回归方程的斜率；

X ——试样中总铬的浓度（ Cr ， $\mu\text{g}/\text{L}$ ）。

回归方程的线性相关系数应 ≥ 0.995 。

9.3 试样测定

按制作校准曲线的仪器工作条件对试样进行测定。每批试样分析，应包含空白试样、平行双样和质控样品。

10 结果计算与表示

10.1 结果计算

依据试样的仪器响应信号测量值，按公式（1）计算试样中总铬的浓度，单位为 $\mu\text{g}/\text{L}$ 。

10.2 结果表示

测定结果保留整数位，单位为 $\mu\text{g}/\text{L}$ 。

11 精密度和准确度

11.1 精密度

三家实验室对总铬含量为 2 $\mu\text{g}/\text{L}$ 、10 $\mu\text{g}/\text{L}$ 和 18 $\mu\text{g}/\text{L}$ 的标准样品进行了重复测量（ $n=12$ ），最大相对标准偏差分别为 6.5%、3.9% 和 2.5%。

11.2 准确度

三家实验室对总铬含量在 9.54 $\mu\text{g/L}$ ~ 9.92 $\mu\text{g/L}$ 范围的国家有证标准样品进行了重复测定 (n=6), 测定值与标准值之间的相对误差在-4.73%~0.03%范围。

三家实验室对地表水试样做了加标回收测定, 加标回收率在 93%~108%范围 (50 mL 试样, 加入 125 ng 铬)。

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 ≥ 0.995 。

12.3 每 20 个样品或每批次 (≤ 20 个样品/批) 应至少测定一个有证标准溶液, 以控制测量的准确性。

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)
化学改进剂的使用

如果样品基体产生显著干扰，通过在铬标准溶液系列和试样中同时加入等量硝酸钙作为化学改进剂，消除基体化学干扰。

加入化学改进剂的铬标准溶液系列配制方法：分别量取 20.0 mL 铬浓度 [Cr] 分别为 0 g/L、4.00 g/L、8.00 g/L、12.0 g/L、16.0 g/L 和 20.0 g/L 的铬标准溶液置于 6 个 25 mL 比色管中，分别加入 2.00 mL 硝酸钙溶液（见 6.7），摇匀待测。

加入化学改进剂的试样制备方法：量取 20.0 mL 酸化待测试样（见 8.1）置于 25 mL 比色管中，加入 2.00 mL 硝酸钙溶液（见 6.7），摇匀待测。

按分析步骤（见 9）制作校准曲线和测定试样。
