

DB4401

广 州 市 地 方 标 准

DB4401/T 93—2020
代替DBJ440100/T 44—2009

水质 四乙基铅的测定 石墨炉原子 吸收分光光度法

Water quality—Determination of tetraethyllead
—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.....	V
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 干扰及消除.....	1
6 试剂和材料.....	2
7 仪器和设备.....	2
8 样品.....	3
9 分析步骤.....	3
10 结果计算与表示.....	4
11 精密度和准确度.....	4
12 质量保证和质量控制.....	5
13 废物处理.....	5
附录 A（规范性附录） 化学改进剂的使用.....	6

前 言

本文件按 GB/T 1.1—2020 给出的规则起草。

本文件由 DBJ440100/T 44—2009《水质 四乙基铅的测定 石墨炉原子吸收分光光度法》修订转化而来，并代替 DBJ440100/T 44—2009《水质 四乙基铅的测定 石墨炉原子吸收分光光度法》。

本文件与 DBJ440100/T 44—2009 相比，除了编辑性修改外，主要技术变化如下：

- 删除了检测限、检测下限、检测上限的定义（见 2009 年版的 3.2、3.3、3.4）；
- 增加了空白试样的制备和测定方法（见 8.4、9.4）；
- 增加了仪器净化温度和时间以供参考（见 9.1.1）；
- 增加了结果表示内容，明确计算结果有效数字的保留（见 10.2）；
- 增加了质量保证和质量控制内容（见第 12 章）；
- 增加了废物处理内容（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，在实施的过程中，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：陈鸿展、李娇、邓海韬、张爱萍、黄肇章、马玉凤、康美婷、潘乃明、韩天玮。

DBJ440100/T 44—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，规范水体中四乙基铅的监测方法，制定本标准。

水质 四乙基铅的测定 石墨炉原子吸收分光光度法

警告： 三氯甲烷属于有毒物质，操作时应按规定要求佩戴防护器具并在通风橱内进行，避免接触皮肤，检测后的残渣废液应做妥善的安全处理。

1 范围

本文件规定了测定地表水、生活饮用水及地下水中四乙基铅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四乙基铅的测定。

当取样体积为 800 mL，四乙基铅的检出限为 0.01 $\mu\text{g/L}$ ，测定下限为 0.04 $\mu\text{g/L}$ ，测定上限为 4.00 $\mu\text{g/L}$ 。

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

四乙基铅 tetraethyllead

在氯化钠存在下，可被三氯甲烷萃取进入有机相，并可被溴-硝酸溶液加热消解为无机铅的含铅化合物。

4 方法原理

在氯化钠存在下，水样中四乙基铅可被三氯甲烷萃取进入有机相，使得四乙基铅与水样基体分离；有机相中的四乙基铅与溴反应生成 PbBr_2 ，加入硝酸转化为硝酸铅水溶液，得到待测试样。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；试样中铅在原子化步骤被高温处理转化为铅原子蒸气，形成原子吸收层；铅原子蒸气中的基态铅原子吸收来自铅空心阴极灯光源的特征谱线；测量铅原子特征谱线的吸光度。在一定范围内，吸光度值与试样中铅的浓度成正比，通过与标准系列比较进行定量。

5 干扰及消除

5.1 背景吸收干扰及消除

5.1.1 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。

5.1.2 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

5.2.1 地表水、生活饮用水及地下水等样品，经过萃取分离和消解处理后，待测试样的基体较为简单，一般不会对应应用石墨炉原子吸收分光光度法测定铅产生显著基体干扰，加入硝酸酸化后可直接测定。

5.2.2 如果试样基体产生显著干扰，应按附录A中叙述，使用磷酸二氢铵作为化学改进剂，消除基体化学干扰。

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：如果使用的化学试剂导致空白值偏高，可以改用纯度级别更高而铅含量更低的试剂，或实验室自行提纯试剂，以降低试剂空白值。

6.2 氯化钠。

6.3 氯化钠溶液： $\rho(\text{NaCl})=70\text{ g/L}$ ，称取70 g氯化钠（见6.2），溶于水并稀释至1000 mL。

6.4 三氯甲烷。

6.5 硝酸： $\rho(\text{HNO}_3)=1.42\text{ g/mL}$ ，优级纯。

6.6 硝酸溶液[0.5%(V/V)]：量取5 mL硝酸（见6.5），稀释至1000 mL。

6.7 盐酸： $\rho(\text{HCl})=1.19\text{ g/mL}$ ，优级纯。

6.8 盐酸溶液[1%(V/V)]：量取10 mL盐酸（见6.7），稀释至1000 mL。

6.9 纯溴。

6.10 溴-硝酸溶液：量取3 mL纯溴（见6.9），加到100 mL硝酸（见6.5）中，摇匀，避光储存于冷处。

6.11 四乙基铅标准储备溶液： $\rho(\text{Pb})=1000\text{ }\mu\text{g/mL}$ 。

6.12 四乙基铅标准使用溶液： $\rho(\text{Pb})=2.00\text{ }\mu\text{g/mL}$ 。量取1.00 mL四乙基铅标准储备溶液（见6.11）于500 mL容量瓶中，用盐酸溶液（见6.8）稀释至刻度，摇匀使用。

6.13 铅标准储备溶液： $\rho(\text{Pb})=1000\text{ }\mu\text{g/mL}$ 。

6.14 铅标准中间溶液： $\rho(\text{Pb})=10.0\text{ }\mu\text{g/mL}$ ，吸取1.00 mL铅标准储备溶液（见6.13）于100 mL容量瓶中，用硝酸溶液（见6.6）稀释至刻度，摇匀使用。

6.15 铅标准使用溶液： $\rho(\text{Pb})=100\text{ }\mu\text{g/L}$ ，吸取1.00 mL铅标准中间溶液（见6.14）于100 mL容量瓶中，用硝酸溶液（见6.6）稀释至刻度，摇匀使用。

6.16 磷酸二氢铵溶液： $\rho(\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4)=100\text{ g/L}$ ，称取100 g磷酸二氢铵（ $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ，优级纯），溶解于水，定容至1000 mL。

7 仪器和设备

7.1 石墨炉原子吸收分光光度计（配备背景校正装置）及附件。

7.2 铅空心阴极灯。

7.3 热解涂层石墨管。

7.4 高纯氩气（99.999%）。

- 7.5 聚四氟乙烯塑料杯，150 mL，使用前用（1:1）硝酸浸泡24 h，洗净后用10%（V/V）的硝酸溶液加热处理，保持微沸状态30 min，用纯净水洗净沥干后备用。
- 7.6 玻璃分液漏斗，1000 mL和125 mL，使用前用（1:1）硝酸浸泡24 h，用纯净水洗净后备用。
- 7.7 塑料容量瓶，100 mL和50 mL，使用前用（1:1）硝酸浸泡24 h，用纯净水洗净后备用。
- 7.8 可控温电热板。

8 样品

8.1 样品采集与保存

- 8.1.1 按照GB/T 5750.2、HJ/T 91和HJ/T 164相关规定采集样品。
- 8.1.2 采集800 mL水样，置于1 L玻璃容器，加入4 mL三氯甲烷（见6.4），密塞避光冷藏保存。采样后，应在24 h内对水样进行萃取处理。

8.2 萃取分离四乙基铅

- 8.2.1 将800 mL水样置于1000 mL分液漏斗中，加入50 g氯化钠（见6.2），摇荡使之溶解，然后依次用30 mL、20 mL和20 mL三氯甲烷（见6.4）逐次萃取，每次强烈振摇2 min。用适量三氯甲烷（见6.4）洗涤保存水样的玻璃容器。
- 8.2.2 合并3次三氯甲烷萃取溶液和玻璃容器三氯甲烷洗涤液，置于125 mL分液漏斗中，加入20 mL氯化钠溶液（见6.3），振摇荡涤2 min，静置分层，弃去水相。

8.3 消解四乙基铅

将经过氯化钠溶液洗涤后的三氯甲烷萃取溶液置于150 mL聚四氟乙烯消解杯中，加入3 mL溴-硝酸溶液（见6.10），混匀，在通风橱内搅拌、加热消解处理样品，蒸发除去三氯甲烷。继续加热至近干，出现湿盐状态时，加入10 mL硝酸溶液（见6.6），加热溶解消解残留物，冷却后，转入50 mL容量瓶，用硝酸溶液（见6.6）定容，得到待测试样。

8.4 空白试样的制备

用实验用水代替样品，按照与试样制备（见8.2和8.3）的相同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

- 9.1.1 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：石墨炉吹扫气体为实验室用高纯氩气；进样体积为20 μ L；分析波长283.3 nm，狭缝0.4 nm；干燥温度80 $^{\circ}$ C~120 $^{\circ}$ C，保持40 s；灰化温度250 $^{\circ}$ C，保持10 s；原子化温度2100 $^{\circ}$ C，保持时间4 s；净化温度2400 $^{\circ}$ C，保持3 s；测量原子吸收信号峰面积。
- 9.1.2 在样品干燥和灰化处理步骤，保持石墨管内氩气流开通，将水分和基体物质吹出；在原子化测量步骤，关停石墨管内氩气流，以便获得较高测量灵敏度；铅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

分别吸取0 mL、0.50 mL、1.00 mL、5.00 mL、10.0 mL和20.0 mL铅标准使用溶液（见6.15）于6个100 mL容量瓶中，用硝酸溶液（见6.6）稀释至刻度，摇匀。铅标准溶液系列浓度分别为0 μ g/L、

0.50 μg/L、1.00 μg/L、5.00 μg/L、10.0 μg/L、20.0 μg/L。按照参考测量条件（见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（μg/L）为横坐标，以其对应吸收信号的峰面积（或峰高）为纵坐标，建立标准曲线。

按公式（1）对铅标准溶液系列的测量结果进行线性回归处理：

$$Y = a + bX \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中：

Y —— 铅原子吸收信号峰面积的测量值；

a —— 回归方程的截距；

b —— 回归方程的斜率；

X —— 试样中铅的浓度（ Pb ，μg/L）。

9.3 试样测定

按照与标准曲线的建立（见9.2）相同条件和操作步骤进行试样的测定。如果测定结果超出标准曲线范围，应将试样用硝酸溶液（见6.6）稀释后重新测定。

9.4 空白试验

按照与试样测定（见9.3）相同条件和操作步骤进行空白试样的测定。

10 结果计算与表示

10.1 结果计算

依据待测试样的仪器响应信号测量值，按公式（1）计算待测试样中铅的含量（ Pb ，μg/L）。

按公式（2）对原水样中四乙基铅的含量进行换算：

$$C_S = C \times 1.56 \times 50 / 800 \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中：

C_S —— 原水样中四乙基铅的含量 [$Pb(C_2H_5)_4$ ，μg/L]；

C —— 待测试样中铅的含量（ Pb ，μg/L）；

1.56 —— 四乙基铅与铅的摩尔质量比值（换算系数）；

50 —— 待测试样的体积（mL）；

800 —— 原水样的体积（mL）。

10.2 结果表示

当测定结果小于1.00 μg/L时，保留小数点后两位；当测定结果大于或等于1.00 μg/L时，保留三位有效数字。

11 精密度和准确度

11.1 精密度

三家实验室对四乙基铅质量浓度范围为0.40 μg/L~0.70 μg/L的三个地表水分别进行2组（每组6次）重复测量，实验室内相对标准偏差范围为2.5%~4.2%。

11.2 准确度

11.2.1 三家实验室对四乙基铅质量浓度为 (1.0016 ± 0.0004) $\mu\text{g}/\text{L}$ 的有证标准样品进行6次重复测定,测定值与标准值之间的相对误差范围为 $-10.3\% \sim 10.6\%$ 。

11.2.2 三家实验室对四乙基铅质量浓度为 $0.40 \mu\text{g}/\text{L} \sim 0.70 \mu\text{g}/\text{L}$ 的三个地表水分别做了加标回收测定,加标回收率范围为 $91\% \sim 112\%$ 。

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 $\pm 15\%$ 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 $80\% \sim 120\%$ 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)
化学改进剂的使用

A.1 地表水、生活饮用水及地下水样品，经过萃取分离（见8.2）和消解处理（见8.3）后，所得待测试样的基体如果对石墨炉原子吸收测定铅产生显著干扰，则在铅标准溶液系列和待测试样中同时加入等量磷酸二氢铵作为化学改进剂，消除基体干扰。

A.2 加入化学改进剂的铅标准溶液系列配制方法：分别吸取0 mL、0.50 mL、1.00 mL、5.00 mL、10.0 mL和20.0 mL铅标准使用溶液（6.15）于6个100 mL容量瓶中，分别加入10.0 mL磷酸二氢铵溶液（见6.16），用硝酸溶液（见6.6）稀释至刻度，摇匀，得到铅标准溶液系列浓度分别为0 $\mu\text{g/L}$ 、0.50 $\mu\text{g/L}$ 、1.00 $\mu\text{g/L}$ 、5.00 $\mu\text{g/L}$ 、10.0 $\mu\text{g/L}$ 、20.0 $\mu\text{g/L}$ 。

A.3 加入化学改进剂的待测试样制备方法：水样经萃取分离（见8.2）和溴-硝酸消解处理（见8.3）后，定容前加入5.0 mL磷酸二氢铵溶液（见6.16），再用硝酸溶液（见6.6）稀释至50.0 mL，摇匀，得到待测试样。

A.4 对于加入化学改进剂的铅标准溶液和待测试样，仪器工作条件（见9.1）中的灰化温度调整为700 $^{\circ}\text{C}$ ，灰化处理时间调整为15 s，以便充分发挥化学改进剂的作用。
