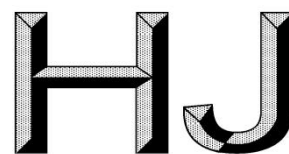


附件8



中华人民共和国国家生态环境标准

HJ □□□□-202□

水质 银的测定

火焰原子吸收分光光度法

Water quality—Determination of silver

—Flame atomic absorption spectrophotometry

(征求意见稿)

202□-□□-□□发布

202□-□□-□□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	2
6 试剂和材料	2
7 仪器和设备	2
8 样品	3
9 分析步骤	4
10 结果计算与表示	5
11 准确度	5
12 质量保证和质量控制	7
13 废物处置	7
附录 A（资料性附录） 标准加入法	8

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》，防治生态环境污染，改善生态环境质量，规范水中银的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定地表水、地下水、生活污水和工业废水中可溶性银和总银的火焰原子吸收分光光度法。

本标准附录 A 为资料性附录。

本标准与《水质 银的测定 火焰原子吸收分光光度法》（GB 11907—1989）相比，主要差异如下：

——扩展了标准的适用范围；

——优化了方法检出限；

——完善了可溶性银和总银的制备方法、干扰和消除、标准溶液保质期和样品保存条件等相关内容；

——增加了可溶性银和总银的术语及定义、质量保证与质量控制以及废物处置等相关内容。

自本标准实施之日起，原国家环境保护总局 1989 年 12 月 25 日批准发布的《水质 银的测定 火焰原子吸收分光光度法》（GB 11907—1989）在相应的国家污染物排放标准实施中停止执行。

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。

本标准主要起草单位：江苏省常州环境监测中心。

本标准验证单位：江苏省环境监测中心、江苏省南京环境监测中心、江苏省镇江环境监测中心、江苏省泰州环境监测中心、辽宁省大连生态环境监测中心、常州市疾病预防控制中心。

本标准生态环境部 202□年□□月□□日批准。

本标准自 202□年□□月□□日起实施。

本标准由生态环境部解释。

水质 银的测定 火焰原子吸收分光光度法

警告：实验过程中使用的浓硝酸和浓盐酸具有强烈的腐蚀性和刺激性，试剂配制和样品前处理过程应在通风橱中操作，按要求佩戴防护器具，避免吸入呼吸道或接触皮肤和衣物。

1 适用范围

本标准规定了测定水中银的火焰原子吸收分光光度法。

本标准适用于地表水、地下水、生活污水和工业废水中可溶性银和总银的测定。

本标准可溶性银和总银的方法检出限均为 0.02 mg/L，测定下限均为 0.08 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。凡是注明日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本标准。凡是不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本标准。

HJ 91.1 污水监测技术规范

HJ 91.2 地表水环境监测技术规范

HJ 164 地下水环境监测技术规范

HJ 678 水质 金属总量的消解 微波消解法

GB/T 24793 摄影 加工废液 银含量的测定

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

3.1

可溶性银 soluble silver

未经酸化的样品经 0.45 μm 滤膜过滤后测定的银。

3.2

总银 total quantity of silver

未经过滤的样品经酸消解后测定的银。

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银基态原子对空心阴极灯或其他光源发射的 328.1 nm 特征谱线产生选择性吸收，在一定范围内其吸光度与银的质量浓度成正比。

5 干扰和消除

5.1 样品中浓度低于10000 mg/L 的 Cu、Zn、Pb、Ni、Cd、Fe、Mn、Ca、Mg、K 和浓度低于8000mg/L 的 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 对测定结果无显著影响；样品中浓度高于1 mg/L 的 Br^- 、 I^- 、 S^{2-} 和1 mg/L~5000 mg/L 的 Cl^- 对测定结果产生负干扰； S^{2-} 对测定结果产生的干扰消解后可被消除。

5.2 通过测定加标回收率判断是否存在基体干扰。当样品基体干扰严重时，可采用标准加入法进行测定，参见附录 A。

6 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准的优级纯试剂，实验用水为电导率 ≤ 0.10 mS/m (25 °C) 的纯水，同时应满足实验室空白要求。

6.1 硝酸 (HNO_3)： $\rho=1.4$ g/ml， $w \in [65\%, 68\%]$ 。

6.2 盐酸 (HCl)： $\rho=1.18$ g/ml， $w \in [36\%, 38\%]$ 。

6.3 硝酸银 (AgNO_3)。

6.4 硝酸溶液 I。

硝酸 (6.1) 和水以 1:1 的体积比混合。

6.5 硝酸溶液 II。

硝酸 (6.1) 和水以 1:99 的体积比混合。

6.6 银标准贮备液： $\rho(\text{Ag})=1000$ mg/L。

准确称取硝酸银 (6.3) 0.157 g (精确至 0.1 mg)，溶于适量水中，加入 2 ml 硝酸溶液 I (6.4)，溶解完全后转移至 100 ml 棕色容量瓶中，用水稀释至标线，摇匀。转入聚全氟乙丙烯瓶中避光保存，4 °C 以下可冷藏保存 2 a。也可使用市售有证标准溶液，参照说明书要求保存。

6.7 银标准中间液： $\rho(\text{Ag})=100$ mg/L。

准确移取 10.00 ml 银标准贮备液 (6.6) 于 100 ml 棕色容量瓶中，用硝酸溶液 II (6.5) 稀释至标线，摇匀。转入聚全氟乙丙烯瓶中避光保存，4 °C 以下可冷藏保存 1 a。

6.8 银标准使用液： $\rho(\text{Ag})=10.0$ mg/L。

准确移取 10.00 ml 银标准中间液 (6.7) 于 100 ml 棕色容量瓶中，用硝酸溶液 II (6.5) 稀释至标线，摇匀。转入聚全氟乙丙烯瓶中避光保存，4 °C 以下可冷藏保存 180 d。

6.9 燃气：乙炔，纯度 $\geq 99.6\%$ 。

6.10 滤膜：孔径为 0.45 μm 的醋酸纤维、聚乙烯等水系微孔滤膜。

7 仪器和设备

7.1 样品瓶：250 ml，聚乙烯、聚丙烯或聚全氟乙丙烯等材质。

7.2 火焰原子吸收分光光度计。

- 7.3 光源：银空心阴极灯或具有 328.1 nm 波长的其他光源。
- 7.4 温控电热板：具有温控功能，温控范围为室温~300 °C，温控精度±5 °C。
- 7.5 微波消解仪：具有程序化功率设定功能，功率≥600 W，温控精度为±2.5 °C，配有聚四氟乙烯或其他耐高温高压耐腐蚀材质的微波消解罐。
- 7.6 离心机：转速可达到 3000 r/min 以上。
- 7.7 一般实验室常用仪器和设备。

8 样品

8.1 样品的采集

按照 HJ 91.1、HJ 91.2 和 HJ 164 的相关规定采集样品。测定可溶性银和总银的样品应分别采集。

8.2 样品的保存

8.2.1 可溶性银

样品采集后，用滤膜（6.10）过滤，弃去初始滤液，收集所需体积的滤液于样品瓶（7.1）中，加入适量硝酸（6.1）将酸度调节至 pH 值≤2，避光保存，14 d 内测定。

8.2.2 总银

样品采集后，加入适量硝酸（6.1）将酸度调节至 pH 值≤2，储存于样品瓶（7.1）中，避光保存，14 d 内测定。

注：感光材料生产和镀银等行业含氰化物的废水采集后不加酸保存应尽快分析。

8.3 试样的制备

8.3.1 可溶性银

样品制备方法见 8.2.1。

8.3.2 总银

8.3.2.1 电热板消解法

准确量取 50.0 ml 混合均匀的样品（8.2.2）于 150 ml 烧杯中，加入 6 ml 硝酸（6.1）和 2 ml 盐酸（6.2），置于温控电热板（7.4）上，盖上表面皿，微沸状态下加热至样品均匀清澈，移去表面皿，蒸发至 15 ml 左右。取下，冷却至室温后，用水淋洗烧杯内壁和表面皿至少 3 次，全量移入 50 ml 容量瓶中，用水定容至标线，摇匀，待测。

注 1：样品消解时，不宜蒸干，避免银损失。

注 2：可根据实际需要等比例调整消解液的用量。

注 3：若样品成分复杂，含有沉淀或有机质较多时，应反复消解多次，直至溶液澄清为止。

注 4：感光材料生产废水样品前处理也可参照 GB/T 24793 进行样品制备。

8.3.2.2 微波消解法

准确量取 25.0 ml 混合均匀的样品（8.2.2）于微波消解罐中，加入 3 ml 硝酸（6.1）和 1 ml 盐酸（6.2），观察溶液，如有大量气泡产生，置于通风橱中静置，待反应平稳后加盖旋紧。放入微波消解仪（7.5）中，按照表 1 推荐的升温程序进行消解。程序运行完毕后取出消解罐置于通风橱内冷却，待罐内温度与室温平衡后，放气，开盖，移出罐内消解液，用水荡洗消解罐内壁至少 2 次，收集所有溶液，转移至 50 ml 容量瓶中，用水定容至标线，摇匀，待测。也可用电热板在亚沸状态下，保持溶液温度（95 °C ± 5 °C），加热浓缩，定容至 25 ml 容量瓶中。

注 1：微波消解也可按照 HJ 678 执行。

注 2：若样品消解后仍有颗粒物，采用离心机（7.6）在 2000 r/min~3000 r/min 的转速下离心分离 10 min 或采用 0.45 μm 滤膜（6.10）过滤。

表1 微波消解仪参考条件

步骤	消解功率 (W)	温度 (°C)	保持时间 (min)
1	800	120	5
2	800	150	5
3	800	180	15

8.4 空白试样的制备

以同批次实验用水代替样品，按照与试样制备（8.3）相同的步骤制备实验室空白试样。

9 分析步骤

9.1 仪器参考测量条件

不同型号仪器的最佳工作条件不同，各实验室可根据仪器使用说明书调整仪器至最佳工作状态，仪器参考测量条件见表 2。

表2 仪器参考测量条件

测定元素	Ag
光源	银空心阴极灯
测定波长 (nm)	328.1
灯电流 (mA)	5
通带宽度 (nm)	0.4
燃烧器高度 (mm)	6
火焰类型	空气-乙炔火焰，贫燃

9.2 标准曲线的建立

分别移取 0 ml、1.00 ml、2.00 ml、4.00 ml、5.00 ml、10.0 ml 银标准使用液（6.8）于 100 ml 容量瓶中，用硝酸溶液 II（6.5）稀释至标线，摇匀。标准系列溶液浓度分别为 0.00 mg/L、0.10 mg/L、0.20 mg/L、0.40 mg/L、0.50 mg/L、1.00 mg/L（此为参考浓度）。按照仪器参考测量条件（9.1），依次由低浓度到高浓度测定吸光度，以银质量浓度为横坐标，吸光度为纵坐标，建立标准曲线。

9.3 试样的测定

按照与标准曲线建立相同的测量条件（9.1）测定试样（8.3）。若测定结果超出标准曲线范围，应将试样用硝酸溶液 II（6.5）稀释后重新测定。

9.4 空白试验

按照与标准曲线建立相同的测量条件（9.1）测定空白试样（8.4）。

10 结果计算与表示

10.1 结果计算

样品中可溶性银或总银的质量浓度，按照公式（1）计算：

$$\rho = (\rho_1 - \rho_0) \times D \quad (1)$$

式中： ρ ——样品中可溶性银或总银的质量浓度，mg/L；

ρ_1 ——稀释后由标准曲线查得试样中可溶性银或总银的质量浓度，mg/L；

ρ_0 ——稀释后由标准曲线查得空白试样中可溶性银或总银的质量浓度，mg/L；

D ——试样稀释倍数。

10.2 结果表示

测定结果小于 1.00 mg/L 时，保留小数点后 2 位；测定结果大于或等于 1.00 mg/L 时，保留 3 位有效数字。

11 准确度

11.1 精密度

6 家实验室对可溶性银质量浓度分别为 0.10 mg/L、0.90 mg/L 和 2.50 mg/L 的统一标准溶液重复测定 6 次：实验室内相对标准偏差分别为 1.3%~2.6%、1.4%~2.3%和 0.9%~2.1%，实验室间相对标准偏差分别为 3.0%、2.6%和 2.5%；重复性限分别为 0.01 mg/L、0.05 mg/L 和 0.10 mg/L，再现性限分别为 0.01 mg/L、0.08 mg/L 和 0.19 mg/L。

6 家实验室对可溶性银平均测定浓度为 0.10 mg/L 的地表水和地下水统一加标样品重复

测定 6 次：实验室内相对标准偏差分别为 2.2%~5.1%和 0.7%~4.4%，实验室间相对标准偏差分别为 3.2%和 5.8%；重复性限分别为 0.01 mg/L 和 0.01 mg/L，再现性限分别为 0.01 mg/L 和 0.02 mg/L。

6 家实验室采用电热板消解法分别对总银平均测定浓度为 0.10 mg/L 的生活污水统一加标样品和总银平均测定浓度分别为 0.10 mg/L、0.29 mg/L 和 0.68 mg/L 的电镀工业废水统一实际样品及总银平均测定浓度分别为 0.30 mg/L 和 0.70 mg/L 的感光行业废水统一实际样品重复测定 6 次：实验室内相对标准偏差分别为 1.9%~8.0%、1.0%~5.8%、0.8%~3.6%、1.4%~6.4%、1.2%~9.9%和 1.2%~5.8%，实验室间相对标准偏差分别为 4.4%、1.9%、1.1%、1.9%、3.4%和 1.6%；重复性限分别为 0.01 mg/L、0.01 mg/L、0.02 mg/L、0.08 mg/L、0.06 mg/L 和 0.06 mg/L，再现性限分别为 0.02 mg/L、0.02 mg/L、0.03 mg/L、0.10 mg/L、0.09 mg/L 和 0.08 mg/L。

6 家实验室采用微波消解法分别对总银平均测定浓度为 0.10 mg/L 的生活污水统一加标样品和总银平均测定浓度分别为 0.10 mg/L、0.29 mg/L 和 0.68 mg/L 的电镀工业废水统一实际样品及总银平均测定浓度分别为 0.30 mg/L 和 0.70 mg/L 的感光行业废水统一实际样品重复测定 6 次：实验室内相对标准偏差分别为 1.3%~4.4%、2.0%~8.5%、1.7%~8.5%、0.9%~4.3%、2.3%~8.0%和 2.5%~6.7%，实验室间相对标准偏差分别为 5.2%、2.6%、2.6%、1.0%、2.2%和 1.3%；重复性限分别为 0.01 mg/L、0.01 mg/L、0.04 mg/L、0.06 mg/L、0.04 mg/L 和 0.08 mg/L，再现性限分别为 0.02 mg/L、0.02 mg/L、0.05 mg/L、0.09 mg/L、0.06 mg/L 和 0.08 mg/L。

11.2 正确度

6 家实验室对银质量浓度分别为 $0.348 \text{ mg/L} \pm 0.18 \text{ mg/L}$ 和 $0.496 \text{ mg/L} \pm 0.024 \text{ mg/L}$ 的有证标准物质重复测定 6 次：相对误差分别为 -2.0%~3.1%和 -2.2%~3.3%，相对误差的最终值分别为 $0.7\% \pm 3.8\%$ 和 $1.0\% \pm 4.4\%$ 。

6 家实验室分别对 2 种可溶性银未检出，加标浓度为 0.10 mg/L 的地表水和地下水统一加标样品重复测定 6 次：加标回收率分别为 99.0%~109%和 87.7%~101%，加标回收率最终值分别为 $104\% \pm 6.6\%$ 和 $94.3\% \pm 11.2\%$ 。

6 家实验室采用电热板消解法分别对总银未检出，加标浓度为 0.10 mg/L 的生活污水统一加标样品和 2 种总银平均测定浓度分别为 0.29 mg/L 和 0.81 mg/L，加标浓度分别为 0.30 mg/L 和 0.40 mg/L 的电镀工业废水统一加标样品及 2 种总银平均测定浓度分别为 0.30 mg/L 和 0.50 mg/L，加标浓度分别为 0.30 mg/L 和 0.40 mg/L 的感光行业废水统一加标样品重复测定 6 次：加标回收率分别为 89.0%~102%、97.1%~114%、91.3%~105%、89.3%~102%和 86.6%~96.8%，加标回收率最终值分别为 $95.6\% \pm 8.4\%$ 、 $105\% \pm 11.4\%$ 、 $98.7\% \pm 9.6\%$ 、 $95.7\% \pm 8.2\%$ 和 $94.0\% \pm 8.0\%$ 。

6 家实验室采用微波消解法分别对总银未检出，加标浓度为 0.10 mg/L 的生活污水统一加标样品和 2 种总银平均测定浓度分别为 0.29 mg/L 和 0.81 mg/L，加标浓度分别为 0.30 mg/L 和 0.40 mg/L 的电镀工业废水统一加标样品及 2 种总银平均测定浓度分别为 0.30 mg/L 和 0.50 mg/L，加标浓度分别为 0.30 mg/L 和 0.40 mg/L 的感光行业废水统一加标样品重复

测定 6 次：加标回收率分别为 89.2%~102%、96.4%~110%、93.4%~105%、89.2%~98.3%和 88.3%~99.4%，加标回收率最终值分别为 97.3%±10.0%、103%±11.8%、99.8%±9.2%、94.4%±6.2%和 93.6%±9.6%。

12 质量保证和质量控制

12.1 每批样品应至少测定 1 个实验室空白试样，其测定结果应低于方法检出限。

12.2 每批样品应建立标准曲线，标准曲线至少包含 6 个浓度点（含零点），标准曲线的相关系数应不小于 0.999。

12.3 每测定 20 个样品或每批次（少于 20 个）应分析 1 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±10%之内。否则，需重新建立标准曲线。

12.4 每批样品至少测定 5%的平行样，样品数量少于 20 个时，应至少测定 1 个平行样，平行样测定的相对偏差应在±20%以内。

12.5 每 20 个样品或每批次（少于 20 个）应分析 1 个有证标准物质，其测定值应在标准值要求的范围内；也可以测定基体加标样品，加标回收率应在 80%~120%之间。

13 废物处置

实验中产生的废液应分类收集，集中保管，并做好相应标识，依法处置。

附录 A
(资料性附录)
标准加入法

A.1 校准曲线的建立

分别量取等量待测样品 4 份（浓度为 ρ ），配制总体积相同的 4 份溶液，1 份不加标准溶液，其余 3 份分别按比例加入不同浓度标准溶液，溶液浓度通常分别为： ρ 、 $\rho+\rho_0$ 、 $\rho+2\rho_0$ 、 $\rho+3\rho_0$ ；加入标准溶液 ρ_0 的浓度约等于 0.5 倍量的样品浓度，即 $\rho_0\approx 0.5\rho$ 。

用空白溶液调零，在相同条件下依次测定 4 份溶液的吸光度，以加入标准溶液的浓度为横坐标，吸光度为纵坐标，建立校准曲线，曲线反向延伸与横坐标的交点即为待测样品的浓度。待测样品浓度与对应吸光度的关系见图 A.1。

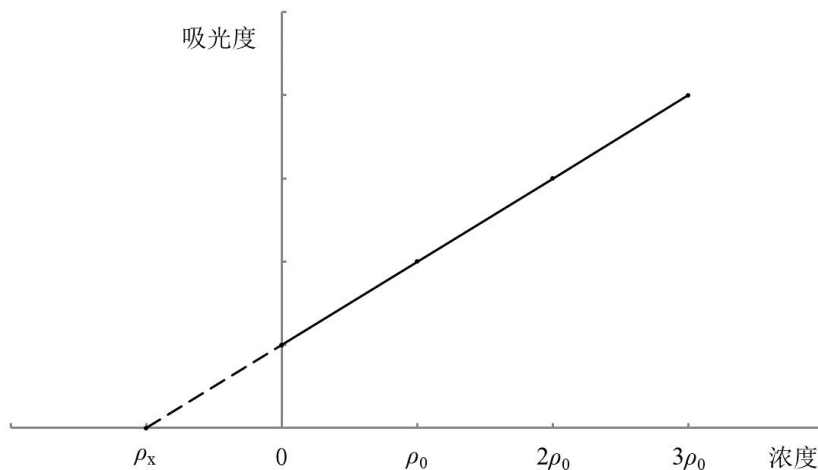


图 A.1 待测样品浓度与对应吸光度的关系

A.2 注意事项

- A.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。
- A.2.2 加入标准溶液所引起的体积误差应在 $\pm 0.5\%$ 以内。
- A.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。背景吸收可用氘灯扣背景方式进行背景校正。
- A.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。

A.3 标准加入法的适用性判断

样品中可溶性银或总银的浓度，按照公式（A.1）计算：

$$\rho = \frac{\rho_3}{\rho_2 - \rho_1} \times \rho_1 \quad (\text{A.1})$$

式中： ρ ——样品中可溶性银或总银的浓度，mg/L；

ρ_3 ——待测试样中加入的银标准溶液浓度，mg/L；

ρ_2 ——由标准曲线查得加标浓度为 ρ_3 的待测试样中银的浓度，mg/L；

ρ_1 ——由标准曲线查得试样中可溶性银或总银的浓度，mg/L。

存在基体效应时， $\rho_3/(\rho_2 - \rho_1)$ 在 0.5~1.5 之间，适用于标准加入法； $\rho_3/(\rho_2 - \rho_1)$ 超出此范围时，标准加入法不适用。
