

附件 2

HJ

中华人民共和国国家环境保护标准

HJ□□□-201□

---

水质 钼和钛的测定  
石墨炉原子吸收分光光度法

Water quality—Determination of molybdenum and titanium

—graphite furnace atomic absorption spectrometry

（征求意见稿）

201□-□□-□□发布

201□-□□-□□实施

---

环 境 保 护 部 发 布

# 目 次

|                    |   |
|--------------------|---|
| 前 言 .....          | I |
| 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 干扰及消除 .....      | 2 |
| 6 试剂和材料 .....      | 2 |
| 7 仪器和设备 .....      | 3 |
| 8 样品 .....         | 3 |
| 9 分析步骤 .....       | 5 |
| 10 结果计算与表示 .....   | 6 |
| 11 精密度和准确度 .....   | 6 |
| 12 质量保证和质量控制 ..... | 7 |
| 13 废弃物的处理 .....    | 7 |
| 14 注意事项 .....      | 8 |

# 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》，保护环境，保障人体健康，规范水中钼和钛的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定水中钼和钛的石墨炉原子吸收分光光度法。

本方法适用于地表水、地下水、工业废水和生活污水中可溶性钼、可溶性钛、总钼和总钛的测定。

本标准首次发布。

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。

本标准由环境保护部科技标准司组织制订。

本标准主要起草单位：南京市环境监测中心站。

本标准验证单位：江苏省环境监测中心、江苏省理化测试中心、南京市自来水公司水质监测中心、常州市环境监测中心、镇江市环境监测中心站、泰州市环境监测中心站。

本标准环境保护部 201□年□□月□□日批准。

本标准自 201□年□□月□□日起实施。

本标准由环境保护部解释。

# 水质 钼和钛的测定 石墨炉原子吸收分光光度法

警告：硝酸和盐酸具有强腐蚀性和强氧化性，操作时应佩戴防护器具，避免接触皮肤和衣服。  
所有样品的预处理过程应在通风橱中操作。

## 1 适用范围

本标准规定了测定水中钼和钛的石墨炉原子吸收分光光度法。

本方法适用于地表水、地下水、工业废水和生活污水中可溶性钼、可溶性钛、总钼和总钛的测定。

当进样量为 20 $\mu$ l 时，本标准的检出限：钼为 1 $\mu$ g/L、钛为 10 $\mu$ g/L；测定下限：钼为 4 $\mu$ g/L、钛为 40 $\mu$ g/L。

## 2 规范性引用文件

本标准内容引用了下列文件或其中的条款。凡是不注明日期的引用文件，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    |
| HJ/T 164 | 地下水环境监测技术规范     |
| HJ 493   | 水质 样品的保存和管理技术规定 |

## 3 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

### 3.1 可溶性钼 soluble molybdenum

指未经酸化的样品经 0.45 $\mu$ m 孔径滤膜过滤后测定的钼。

### 3.2 可溶性钛 soluble titanium

指未经酸化的样品经 0.45 $\mu$ m 孔径滤膜过滤后测定的钛。

### 3.3 总钼 total quantity of molybdenum

指未经过滤的样品经消解后测定的钼。

### 3.4 总钛 total quantity of titanium

指未经过滤的样品经消解后测定的钛。

## 4 方法原理

样品经过滤或消解后注入石墨炉原子化器中，钼离子或钛离子在石墨管内经高温原子

化，其基态原子对钼或钛空心阴极灯发射的特征谱线 313.3nm 或 365.4nm 产生选择性吸收，其吸光度与待测物的质量浓度成正比。

## 5 干扰及消除

5.1 在所选测定条件下，浓度为 10mg/L 的 Ag、Al、As、B、Ba、Be、Bi、Ca、Cd、Co、Cr、Cs、Cu、Fe、Hg、K、Mg、Mn、Na、Ni、Pb、Sb、Se、Sn、Sr、Tl、Zn 对钼和钛的测定无显著影响。

5.2 不同基体的样品，其粘度、表面张力和成分难与标准溶液匹配，或共存离子浓度较高，经干扰检查证实影响测定时，可采用稀释、基体改进剂或标准加入法消除干扰。

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

6.2 硝酸溶液：1+1，用硝酸(6.1)配制。

6.3 硝酸溶液：0.5%(V/V)，用硝酸(6.1)配制。

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

6.5 盐酸溶液：1+1，用盐酸(6.4)配制。

6.6 过氧化氢溶液： $\Phi(\text{H}_2\text{O}_2)=30\%$ 。

### 6.7 钼标准溶液

6.7.1 钼标准贮备液： $\rho(\text{Mo})=1000\text{mg/L}$ 。

准确称取 1.8398g 优级纯钼酸铵 $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ ，溶于少量水中，转入 1000ml 容量瓶，用水稀释定容。或使用国家有证标准物质。

6.7.2 钼标准中间液： $\rho(\text{Mo})=50.0\text{mg/l}$ 。

准确移取 5.00ml 钼标准贮备液(6.7.1)于 100ml 容量瓶中，用硝酸溶液(6.3)稀释定容。

6.7.3 钼标准使用液： $\rho(\text{Mo})=500\mu\text{g/L}$ 。

准确移取 1.00ml 钼标准中间液(6.7.2)于 100ml 容量瓶中，用硝酸溶液(6.3)稀释定容。

### 6.8 钛标准溶液

6.8.1 钛标准贮备液： $\rho(\text{Ti})=1000\text{mg/L}$ 。

准确称取 1.0000g 钛（粉末或小片），加入 200ml 盐酸溶液（6.5），加热至接近 100℃使其溶解。冷却，转入 1000ml 容量瓶，用水稀释定容。或使用国家有证标准物质。

6.8.2 钛标准中间液： $\rho(\text{Ti})=50.0\text{mg/L}$ 。

准确移取 5.00ml 钛标准贮备液(6.8.1)于 100ml 容量瓶中，用硝酸溶液(6.3)稀释定容。

6.8.3 钛标准使用液： $\rho(\text{Ti})=2.50\text{mg/L}$ 。

准确移取 5.00ml 钛标准中间液(6.8.2)于 100ml 容量瓶中，用硝酸溶液(6.3)稀释定容。

6.9 氯化钯-硝酸镁混合溶液：称取 0.25g 氯化钯( $\text{PdCl}_2$ )，加入少量水和 1ml 硝酸(6.1)，加热至 50℃使其溶解。称取 0.30g 优级纯硝酸镁( $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )，溶于少量水中。将两种溶液混合，用水稀释定容至 100ml。

## 7 仪器和设备

7.1 石墨炉原子吸收分光光度计。

7.2 钨空心阴极灯。钛空心阴极灯。

7.3 热解涂层石墨管。

7.4 高纯氩气钢瓶。

7.5 温控电热板：耐酸腐蚀；能维持温度  $95 \pm 5^\circ\text{C}$ 。

7.6 微波消解仪：一般功率 600~1500W；感应温度达到  $\pm 2.5^\circ\text{C}$ ，在感应后 2 秒钟之内自动调节微波输出功率；耐酸性塑料材质（如 PFA）消解罐。

7.7 过滤装置，0.45 $\mu\text{m}$  孔径有机滤膜。

7.8 离心分离机：转速到达 2000rpm。

7.9 采样瓶：500ml，材质为硼硅酸盐玻璃、聚乙烯或聚四氟乙烯。

7.10 实验器皿：符合国家标准的 A 级玻璃量器。

## 8 样品

8.1 样品的采集

样品采集参照 HJ/T 91 和 HJ/T 164 的相关规定进行。可溶性样品和总量样品分别采集。

8.2 样品的保存

样品保存参照 HJ 493 和 HJ/T 164 的相关规定进行。

8.2.1 可溶性金属

样品采集后尽快用过滤装置过滤，弃去初始滤液 50~100ml，用少量滤液清洗采样瓶，收集滤液于采样瓶中，立即加入硝酸溶液(6.2)酸化滤液至 pH1~2，14d 内测定。

## 8.2.2 金属总量

样品采集后用硝酸溶液(6.2)酸化至 pH1~2, 14d 内测定。

## 8.3 试样的制备

### 8.3.1 可溶性金属

取适量水样(8.2.1)直接测量。

### 8.3.2 金属总量

#### 8.3.2.1 电热板消解

量取 50.0ml 混匀后的水样(8.2.2)于硼硅酸盐玻璃或聚四氟乙烯烧杯中, 如果水样有机质含量低, 加入 5ml 硝酸(6.1), 盖上表面皿, 于电热板上  $95\pm 5^{\circ}\text{C}$  加热蒸发至剩余 5ml, 取下冷却, 加入 3ml 硝酸(6.1), 盖上表面皿, 继续加热蒸发至近干, 如有需要继续补加硝酸(6.1), 直至消解完全(消解液颜色清亮或外观不再发生变化), 冷却; 如果水样有机质含量高, 继续加入 3ml  $\text{H}_2\text{O}_2$  溶液(6.6), 盖上表面皿, 加热并保持温度  $95\pm 5^{\circ}\text{C}$ , 直至不再有大量气泡产生, 冷却, 继续加入  $\text{H}_2\text{O}_2$  溶液(6.6), 每次 1ml, 盖上表面皿, 加热并保持温度  $95\pm 5^{\circ}\text{C}$ , 直至只有细微气泡产生或外观不再发生变化, 继续蒸发至近干, 冷却。加入适量硝酸溶液(6.2) (硝酸最终浓度为 0.5%(V/V)) 加热溶解残渣。用少量水清洗烧杯内壁和表面皿, 全部移入 50ml 容量瓶, 用水稀释定容至刻度。混匀。如有沉淀, 可静置、或用  $0.45\mu\text{m}$  滤膜过滤、或在 2000~3000rpm 转速下离心分离 10min, 取上清液待测。

#### 8.3.2.2 微波消解

量取适量混匀后的水样(8.2.2)于微波消解罐中(取样量+消解溶剂用量应不大于消解罐规定的体积), 如果样品中有机质含量低, 加入 5ml 硝酸(6.1); 如果样品中有机质含量高, 加入 4ml 硝酸(6.1)、1ml 盐酸(6.4)和 1ml 过氧化氢溶液(6.6), 放置, 待反应平稳后加盖密闭, 放入微波消解仪中, 按照选定的升温程序(推荐升温程序见表 1)进行消解。消解完毕, 待罐内温度与室温平衡后, 将消解罐取出, 置于电热板上加热蒸发至近干, 冷却。加入适量硝酸溶液(6.2) (硝酸最终浓度为 0.5%(V/V)) 加热溶解残渣。用少量水清洗消解罐内壁和盖子, 全部移入容量瓶中, 根据样品浓度用水稀释至相应体积, 混匀。如有沉淀, 可静置、或用  $0.45\mu\text{m}$  滤膜过滤、或在 2000~3000rpm 转速下离心分离 10min, 取上清液待测。

表 1 微波消解仪推荐升温程序

| 消解温度( $^{\circ}\text{C}$ ) | 升温时间(min) | 温度保持时间(min) |
|----------------------------|-----------|-------------|
| 室温 $\rightarrow$ 180       | 10        | 15          |

#### 8.4 空白样品的制备

以水代替样品，按照 8.3.1 制备可溶性空白，按照 8.3.2 制备总量空白。

### 9 分析步骤

#### 9.1 仪器调试与校准

##### 9.1.1 参考测量条件

根据仪器使用说明书和样品浓度调节仪器至最佳工作状态，参考测量条件见表 2。

表 2 参考测量条件

| 测定元素               | Mo              | Ti           |
|--------------------|-----------------|--------------|
| 光源                 | 钼空心阴极灯          | 钛空心阴极灯       |
| 灯电流 (mA)           | 7               | 20           |
| 测定波长 (nm)          | 313.3           | 365.4        |
| 通带宽度 (nm)          | 0.5             | 0.2          |
| 干燥温度(°C)/干燥时间(s)   | 85~125/55       | 85~125/55    |
| 灰化温度(°C)/灰化时间(s)   | 1200~1400/15~20 | 1400~1500/20 |
| 原子化温度(°C)/原子化时间(s) | 2800/3.0        | 2800/5.5     |
| 清除温度(°C)/清除时间(s)   | 2850/2          | 2850/2       |
| 氩气流速 (ml/min)      | 300             | 300          |
| 进样量 (μl)           | 20              | 20           |
| 背景校正方式             | 塞曼背景校正          | 塞曼背景校正       |

##### 9.1.2 校准曲线

###### 9.1.2.1 钼标准曲线的绘制

分别移取 0.00、0.50、1.00、2.00、3.00、4.00、5.00ml 钼标准使用液(6.7.3)于 50ml 容量瓶中，用硝酸溶液(6.3)稀释定容。标准系列浓度分别为 0.00、5.00、10.0、20.0、30.0、40.0、50.0μg/L。按照参考测量条件(9.1.1)，由低浓度到高浓度依次测定标准系列的吸光度。以吸光度为纵坐标，待测物质量浓度为横坐标，建立校准曲线。

###### 9.1.2.2 钛标准曲线的绘制

分别移取 0.00、1.00、2.00、3.00、4.00、5.00、6.00ml 钛标准使用液(6.8.3)于 50ml 容量瓶中，用硝酸溶液(6.3)稀释定容。标准系列浓度分别为 0.00、50.0、100、150、200、250、



300 $\mu\text{g/L}$ 。按照参考测量条件(9.1.1)，由低浓度到高浓度依次测定标准系列的吸光度。以吸光度为纵坐标，待测物质量浓度为横坐标，建立校准曲线。

## 9.2 试样的测定

按照与绘制校准曲线相同条件测定试样和空白的吸光度。

## 10 结果计算与表示

### 10.1 结果计算

样品中待测元素的质量浓度  $\rho$  按公式 (1) 计算：

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

式中： $\rho$ ——样品中待测元素的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

$\rho_1$ ——由校准曲线计算待测元素的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

$V_1$ ——试样定容体积，ml；

$V$ ——取样体积，ml。

### 10.2 结果表示

测定结果小于 100 $\mu\text{g/L}$  时，保留整数位；测定结果大于 100 $\mu\text{g/L}$  时，保留三位有效数字。

## 11 精密度和准确度

### 11.1 精密度

六家实验室对钼质量浓度为 5.0 $\mu\text{g/L}$ 、10.0 $\mu\text{g/L}$  和 20.0 $\mu\text{g/L}$  的标准溶液进行了测定，实验室内相对标准偏差分别为 6.1%~10.2%、3.0%~4.2%和 1.5%~2.5%；实验室间相对标准偏差分别为 4.0%、4.0%和 1.0%，重复性限分别为 1.2 $\mu\text{g/L}$ 、1.1 $\mu\text{g/L}$  和 1.1 $\mu\text{g/L}$ ，再现性限分别 1.2 $\mu\text{g/L}$ 、1.4 $\mu\text{g/L}$  和 1.1 $\mu\text{g/L}$ 。对可溶性钼质量浓度为 1.4 $\mu\text{g/L}$  和总钼质量浓度为 2.4 $\mu\text{g/L}$  的统一实际样品进行了测定，实验室内相对标准偏差分别为 8.3%~18.8%和 8.3%~12.5%；实验室间相对标准偏差分别为 14.3%和 8.3%，重复性限分别为 0.6 $\mu\text{g/L}$  和 0.8 $\mu\text{g/L}$ ，再现性限分别为 0.8 $\mu\text{g/L}$  和 0.9 $\mu\text{g/L}$ 。

六家实验室对钛质量浓度为 50.0 $\mu\text{g/L}$ 、100 $\mu\text{g/L}$  和 200 $\mu\text{g/L}$  的标准溶液进行了测定，实验室内相对标准偏差分别为 5.1%~9.1%、3.4%~7.6%和 2.0%~3.1%；实验室间相对标准偏差分别为 7.6%、2.2%和 0.7%，重复性限分别为 10.4 $\mu\text{g/L}$ 、13.9 $\mu\text{g/L}$  和 14.8 $\mu\text{g/L}$ ，再现性限分别 14.2 $\mu\text{g/L}$ 、14.1 $\mu\text{g/L}$  和 14.8 $\mu\text{g/L}$ 。对可溶性钛质量浓度为 50.8 $\mu\text{g/L}$  和总钛质量浓度为

29.6 $\mu\text{g/L}$  的统一样品进行了测定，实验室内相对标准偏差分别为 4.3%~7.6%和 5.8%~8.7%；实验室间相对标准偏差均为 4.7%，重复性限分别为 8.3 $\mu\text{g/L}$  和 6.5 $\mu\text{g/L}$ ，再现性限分别为 8.7 $\mu\text{g/L}$  和 7.1 $\mu\text{g/L}$ 。

## 11.2 准确度

六家实验室对钼质量浓度为 161 $\pm$ 18 $\mu\text{g/L}$  和钛质量浓度为 503 $\pm$ 49 $\mu\text{g/L}$  的标准物质进行了测定，相对误差分别为 -6.2%~0%和 -3.4%~2.4%，相对误差最终值分别为 -3.1 $\pm$ 4.8%和 -1.0 $\pm$ 4.0%。

六家实验室对统一实际样品进行了加标回收测定，钼加标量分别为 5.0 $\mu\text{g/L}$ 、10.0 $\mu\text{g/L}$  和 20.0 $\mu\text{g/L}$ ，回收率分别为 90.0%~106%、95.0%~108%和 98.0%~105%，加标回收率最终值分别为 97.7% $\pm$ 11.2%、101% $\pm$ 8.2%和 101% $\pm$ 5.8%；钛加标量分别为 50.0 $\mu\text{g/L}$ 、100 $\mu\text{g/L}$  和 200 $\mu\text{g/L}$ ，回收率分别为 97.2%~105%、95.0%~101%和 93.4%~99.0%，加标回收率最终值分别为 101% $\pm$ 5.8%、98.8% $\pm$ 4.4%和 97.1% $\pm$ 4.2%。

## 12 质量保证和质量控制

12.1 每批样品最少测定 2 个空白。空白的测试结果应小于方法检出限。

12.2 每次测定应绘制校准曲线。校准曲线相关系数  $\gamma \geq 0.999$  时，可用回归方程处理数据；若  $\gamma < 0.999$ ，可用比例法计算结果。

12.3 每批样品至少测定 10%的平行样，样品数少于 10 时，应至少测定一个平行样，测试结果的相对偏差应符合质控指标规定。

12.4 地表水和地下水监测，每批样品带一个质控样品（国家标准物质或实验室自行配制的质控样）。标准物质测试结果应控制在 95%~105%范围。自配质控样为来源于另一体系的标准溶液，浓度为校准曲线的中间点，测试结果应控制在 90%~110%范围。

12.5 污水监测，每批样品至少测定 10%的加标样，样品数少于 10 时，应至少测定一个加标样。加标量一般为样品浓度的 0.5~2 倍，最多不超过 5 倍。加标后测定值不得超过方法测定上限的 0.9 倍。测试结果的回收率应符合质控指标规定。一般清洁水样加标回收率控制在 80%~120%之间，污水加标回收率在 70%~130%之间。加标物和待测物应形态相同，并且加入同一样品的子样中，加标样与原样应同步处理和测定。

## 13 废弃物的处理

实验中产生的废弃标准溶液、危险样品、废酸等废料应当回收，并用适当方法处理。

## 14 注意事项

14.1 所用试剂应做空白检查。每批分析，样品消解、标准溶液配制和样品稀释各步骤所用试剂应保证同一来源。

14.2 测量高浓度试样后，石墨管增加空烧步骤以消除记忆效应。

14.3 基体复杂的样品需做干扰检查。采用稀释、标准加入法和基体改进剂消除干扰。推荐氯化钡-硝酸镁基体改进剂，用量 5 $\mu$ l。

## 附录 A

### （规范性附录）

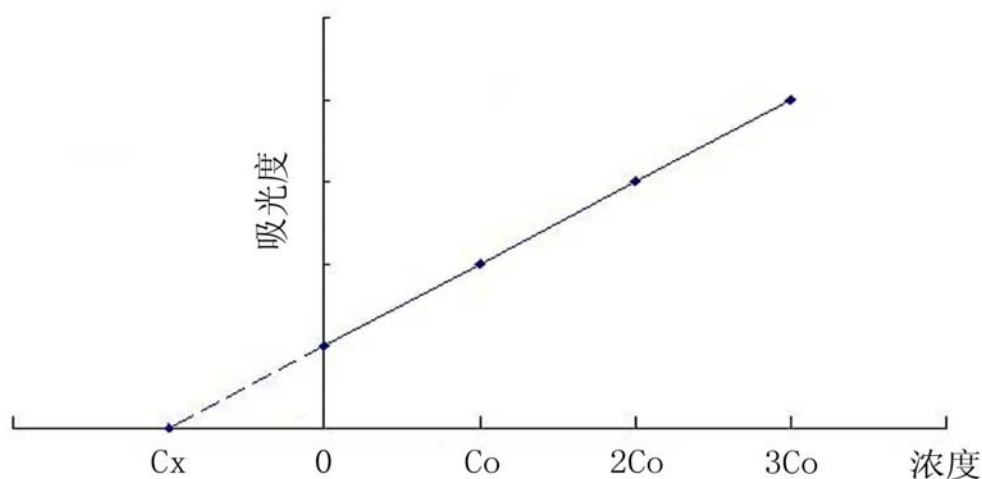
#### 基体干扰检查方法

此方法适用于有一定浓度的样品。取两份相同水样，其中一份稀释5倍(1+4)，稀释样品的测定值（不得小于检出限的10倍）乘以稀释倍数与未稀释样品测定值作比较，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、基体改进剂或标准加入法消除。

附录 B  
(规范性附录)  
标准加入法

B.1 校准曲线绘制方法

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, 以吸光度为纵坐标, 加入标准溶液的浓度为横坐标, 绘制校准曲线, 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附图 B.1。



附图 B.1 待测样品浓度与对应吸光度的关系

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 本方法只能消除基体效应造成的影响, 不能消除背景吸收的影响。
- B.2.4 干扰效应须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

绘制标准溶液的校准曲线。测定待测样品，吸光度为  $A$ ，从校准曲线上查得浓度为  $x$ 。向待测样品中加入标准溶液，加标浓度为  $s$ ，测定吸光度为  $B$ ，从校准曲线上查得浓度为  $y$ 。按照公式 (C.1) 计算待测样品的含量  $c$ ：

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

当不存在基体效应时， $\frac{s}{y-x}$  应为 1，即  $c=x$ ，此时可用标准溶液校准曲线法。当基体

效应存在时， $\frac{s}{y-x}$  不等于 1。 $\frac{s}{y-x}$  在 0.5~1.5 之间，可用标准加入法。当基体效应非常

明显时， $\frac{s}{y-x}$  超出 0.5~1.5 范围，标准加入法也不适用，必须预先分离基体后才能进行测

定。