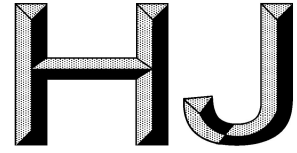


附件 2



中华人民共和国国家环境保护标准

HJ □□□-20□□

土壤和沉积物 钴的测定 火焰原子吸收分光光度法

Soil and sediment — Determination of cobalt
— Flame atomic absorption spectrometry

(征求意见稿)

201□-□□-□□发布

201□-□□-□□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 方法原理.....	1
4 干扰及消除.....	1
5 试剂和材料.....	1
6 仪器和设备.....	2
7 样品.....	2
8 分析步骤.....	3
9 结果计算与表示.....	4
10 精密度和准确度.....	5
11 质量保证和质量控制.....	6
12 废物处理.....	6
13 注意事项.....	6
附录 A（资料性附录）标准加入法.....	7

前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》，保护生态环境，保障人体健康，规范土壤和沉积物中总量钴的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定土壤和沉积物中钴的火焰原子吸收分光光度法。

本标准的附录A为资料性附录。

本标准首次发布。

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：湖南省环境监测中心站。

本标准验证单位：天津市生态环境监测中心、广西壮族自治区环境监测中心站、长沙市环境监测中心站、湘潭市环境保护监测站、郴州市环境监测站和广电计量检测（湖南）有限公司。

本标准生态环境部20□□年□□月□□日批准。

本标准自20□□年□□月□□日起实施。

本标准由生态环境部解释。

土壤和沉积物 钴的测定 火焰原子吸收分光光度法

警告：硝酸、高氯酸、氢氟酸等具有强氧化性和强腐蚀性，试剂配制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

本标准规定了测定土壤和沉积物中钴的火焰原子吸收分光光度法。

本标准适用于土壤和沉积物中总钴的测定。

当取样量为 0.5 g，定容体积为 50 ml 时，方法检出限为 1.8 mg/kg，测定下限为 7.2 mg/kg。

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。

GB 17378.3 海洋监测规范 第 3 部分：样品采集、贮存与运输

GB 17378.5 海洋监测规范 第 5 部分：沉积物分析

HJ 494 水质 采样技术指导

HJ 613 土壤 干物质和水分的测定 重量法

HJ 832 土壤和沉积物 金属元素总量的消解 微波消解法

HJ/T 91 地表水和污水监测技术规范

HJ/T 166 土壤环境监测技术规范

3 方法原理

土壤或沉积物样品经酸消解后，试样中钴在火焰原子化器中被离解为基态原子，该基态原子对钴锐线光源发射的 240.7 nm 特征谱线产生选择性吸收，在一定浓度范围内，其吸光度与钴的质量浓度成正比。

4 干扰及消除

10%以上的 H_3PO_4 对钴的测定产生负干扰，可通过在消解时避免使用或者将水样稀释后测定的方法来消除干扰。

5 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，实验用水为新制备的纯水或蒸馏水。

5.1 盐酸： $\rho(HCl) = 1.19 \text{ g/ml}$ 。

5.2 硝酸： $\rho(\text{HNO}_3) = 1.42 \text{ g/ml}$ 。

5.3 氢氟酸： $\rho(\text{HF}) = 1.49 \text{ g/ml}$ 。

5.4 高氯酸： $\rho(\text{HClO}_4) = 1.68 \text{ g/ml}$ 。

5.5 金属钴：光谱纯。

5.6 硝酸溶液：1+1。

5.7 硝酸溶液：1+99。

5.8 钴标准贮备液： $\rho(\text{Co}) = 500 \text{ mg/L}$ 。

准确称取 0.5 g（精确至 0.1 mg）金属钴（5.5），用 30 ml 硝酸溶液（5.6）加热溶解，冷却，用水定容至 1 L。也可直接购买市售有证标准溶液。

5.9 钴标准使用液： $\rho(\text{Co}) = 100 \text{ mg/L}$ 。

准确吸取 20.0 ml 钴标准贮备液（5.8）于 100 ml 容量瓶中，加入硝酸溶液（5.7）定容至标线，摇匀。

5.10 燃气：乙炔，纯度 $\geq 99.6\%$ 。

5.11 助燃气：空气。

6 仪器和设备

6.1 火焰原子吸收分光光度计。

6.2 钴元素锐线光源。

6.3 微波消解仪：功率为 600 W~1500 W，温度精度为 $\pm 2.5^\circ\text{C}$ ，具微波消解罐。

6.4 电热板：具温控功能，温度精度为 $\pm 5^\circ\text{C}$ ，可控温度大于 180°C 。

6.5 聚四氟乙烯烧杯：50 ml。

6.6 尼龙筛：孔径 0.15 mm（100 目）。

6.7 一般实验室常用仪器和设备。

7 样品

7.1 样品采集和保存

按照 HJ/T 166 的相关要求采集和保存土壤样品；按照 GB 17378.3 的相关要求采集和保存海洋沉积物样品；按照 HJ/T 91 和 HJ 494 的相关要求采集地表水沉积物样品，按照 HJ/T 166 的相关要求保存地表水沉积物样品。

7.2 样品制备

按照 HJ/T 166 和 GB 17378.3 的要求，将采集的样品进行风干、粗磨、细磨至过筛（6.6）。

7.3 水分的测定

土壤样品干物质含量的测定按照 HJ 613 执行，沉积物样品含水率的测定按照 GB 17378.5 执行。

7.4 试样的制备

7.4.1 电热板消解

称取 0.5 g (精确至 0.1mg) 样品, 置于聚四氟乙烯烧杯 (6.5) 内, 加 2~3 滴水湿润后, 先后加入 2.0 ml 盐酸 (5.1)、10.0 ml 硝酸 (5.2)、2.0 ml 氢氟酸 (5.3) 和 1.0 ml 高氯酸 (5.4), 180℃ 加盖消解, 揭盖飞硅、赶酸, 温度控制在 210℃ 以内, 蒸至近干。取下聚四氟乙烯烧杯稍冷, 加入 0.5 ml 硝酸 (5.2), 温热溶解可溶性残渣, 转移至 50.0 ml 比色管中, 冷却后用水定容至标线, 摇匀, 待测。

7.4.2 微波消解

称取 0.5 g (精确至 0.1 mg) 样品, 置于微波消解罐内, 加 2~3 滴水湿润后, 加入 1.0 ml 盐酸 (5.1)、5.0 ml 硝酸 (5.2)、2.0 ml 氢氟酸 (5.3) 和 1.0 ml 高氯酸 (5.4), 按照一定消解条件 (见表 1) 进行消解, 消解完后冷却至室温, 将消解液转移至聚四氟乙烯烧杯 (6.5) 中, 在电热板加热赶酸 (温度控制在 180℃, 为达到良好的飞硅效果, 应经常摇动坩锅), 赶至溶液至近干。取下聚四氟乙烯烧杯稍冷, 加入 0.5 ml 硝酸 (5.2), 温热溶解可溶性残渣, 转移至 50.0 ml 比色管中, 冷却后用水定容至标线, 摇匀, 待测。

表 1 微波消解升温程序参考表

步骤	温度 (°C)	升温时间 (min)	保持时间 (min)
1	室温~150	7	3
2	150~210	5	20

注 1: HJ 832 使用的消解方法也可应用于本标准。

注 2: 对于有机质含量特别高的样品, 不适合直接将高氯酸加入消解罐, 可以选择在赶酸前加入高氯酸。

7.5 空白试样的制备

用水代替试样, 按照与试样制备 (7.4) 相同的步骤进行空白试样的制备。

8 分析步骤

8.1 仪器参考工作条件

各实验室仪器型号不尽相同, 最佳测定条件也会有所不同, 可根据仪器使用说明书调至最佳工作状态。本方法推荐的仪器工作参数如表 2 所示。

表 2 仪器工作参数

名称	参数
测定波长 (nm)	240.7
通带宽度 (nm)	0.2
灯电流 (mA)	7.0
火焰类型	贫燃

8.2 标准曲线的建立

分别准确移取 0.00 ml、0.10 ml、0.50 ml、1.00 ml、2.00 ml、3.00 ml、5.00 ml 钴标准使用液 (5.9) 于 50 ml 容量瓶中, 用硝酸溶液 (5.7) 定容至标线, 摇匀, 使钴的质量浓度分别为 0.00 mg/L、0.10 mg/L、0.50 mg/L、1.00 mg/L、2.00 mg/L、3.00 mg/L、5.00 mg/L。按仪器测量条件由低到高质量浓度顺序测定标准溶液的吸光度。以钴标准系列质量浓度为横坐标, 以减去空白的吸光度为纵坐标, 建立标准曲线。

注: 当出现污染事故或者需仲裁的情况, 建议采用标准加入法进行测定, 见附录 A。

8.3 试样测定

按照与标准曲线建立 (8.2) 相同的仪器条件进行试样 (7.4) 的测定。

8.4 空白试验

按照与试样测定 (8.3) 相同的步骤进行空白试样 (7.5) 的测定。

9 结果计算与表示

9.1 结果计算

9.1.1 土壤样品的计算

土壤样品中钴的含量 w_1 (mg/kg), 按照式 (1) 进行计算。

$$w_1 = \frac{(\rho - \rho_0) \times V \times f}{m \times W_{dm}} \quad (1)$$

式中: w_1 ——土壤样品中钴的含量, mg/kg;

ρ ——由标准曲线计算所得试样中钴的质量浓度, mg/L;

ρ_0 ——实验室空白中钴的质量浓度, mg/L;

V ——试样的定容体积, ml;

f ——试样的稀释倍数;

m ——称取样品的质量, g;

W_{dm} ——土壤样品干物质含量, %。

9.1.2 沉积物样品的计算

沉积物样品中钴的含量 w_2 (mg/kg), 按照式 (2) 进行计算。

$$w_2 = \frac{(\rho - \rho_0) \times V \times f}{m \times (1 - W_{H_2O})} \quad (2)$$

式中: w_2 ——沉积物样品中钴的含量, mg/kg;

ρ ——由标准曲线计算所得试样中钴的质量浓度, mg/L;

ρ_0 ——实验室空白中钴的质量浓度, mg/L;

V ——试样的定容体积, ml;

f ——试样的稀释倍数;

m ——称取样品的质量, g;

W_{H_2O} ——沉积物样品含水率, %。

9.2 结果表示

测定结果小数位数与方法检出限保持一致, 最多保留 3 位有效数字。

10 精密度和准确度

10.1 精密度

6 家实验室分别对含钴浓度为 11.6 mg/kg、22.8 mg/kg、8.1 mg/kg 的 3 种土壤实际样品进行 6 次重复测定, 电热板法实验室内相对标准偏差范围分别为 1.9%~4.1%、1.7%~4.5%、3.2%~9.1%, 实验室间相对标准偏差为 9.3%、7.1%、18.6%, 重复性限分别为 1.1 mg/kg、2.1 mg/kg、1.2 mg/kg, 再现性限分别为 3.2 mg/kg、4.9 mg/kg、4.3 mg/kg; 微波法实验室内相对标准偏差范围分别为 2.3%~4.7%、1.5%~5.4%、3.2%~5.0%, 实验室间相对标准偏差分别为 8.2%、9.4%、16.9%, 重复性限分别为 1.1 mg/kg、2.2 mg/kg、1.0 mg/kg, 再现性限分别为 2.8 mg/kg、6.3 mg/kg、3.9 mg/kg。

6 家实验室分别对含钴浓度为 24.0 mg/kg、12.0 mg/kg、17.4 mg/kg 的 3 种沉积物实际样品进行 6 次重复测定, 电热板法实验室内相对标准偏差范围分别为 1.2%~4.0%、1.2%~5.7%、1.7%~5.5%, 实验室间相对标准偏差分别为 5.8%、11.7%、9.6%, 重复性限分别为 2.0 mg/kg、1.3 mg/kg、1.6 mg/kg, 再现性限分别为 4.4 mg/kg、4.1 mg/kg、4.7 mg/kg; 微波法实验室内相对标准偏差范围分别为 1.6%~4.9%、2.6%~5.5%、1.3%~6.4%, 实验室间相对标准偏差分别为 7.3%、11.4%、10.7%, 重复性限分别为 1.8 mg/kg、1.2 mg/kg、2.0 mg/kg, 再现性限分别为 5.2 mg/kg、4.0 mg/kg、5.5 mg/kg。

10.2 准确度

6 家实验室分别对 GSS-9 和 GSS-5 两种土壤有证标准物质进行 6 次重复测定, 电热板法相对误差范围分别为 -9.3%~8.6%、-10.8%~4.2%, 相对误差最终值分别为 -1.8%±14.8%、-0.1%±12.2%; 微波法相对误差范围分别为 -7.1%~6.4%、-7.9%~6.7%, 相对误差最终值分别为 -0.2%±9.2%、-1.6%±10.4%。

6 家实验室分别对 GSD-7a 和 GSD-11 两种沉积物有证标准物质进行 6 次重复测定, 电热

板法相对误差范围分别为-2.6%~0.7%、-4.7%~4.8%，相对误差最终值分别为-1.1%±2.6%、-1.6%±9.0%；微波法相对误差范围分别为-2.6%~2.7%、-4.7%~5.9%，相对误差最终值分别为0.03%±3.6%、-1.8%±9.0%。

6家实验室对含钴浓度为8.1 mg/kg、22.8 mg/kg的土壤统一样品进行了加标分析测定，电热板法加标回收率范围分别为：92.5%~102%、85.0%~111%，加标回收率的最终值分别为：97.1%±7.6%、97.4%±16.6%；微波法加标回收率范围分别为91.0%~105%、86.7%~109%，加标回收率的最终值分别为：97.3%±9.0%、98.1%±15.0%。

6家实验室对含钴浓度为24.0 mg/kg、12.0 mg/kg的沉积物统一样品进行了加标分析测定，电热板法加标回收率范围分别为：86.5%~108%、91.0%~102%，加标回收率的最终值分别为：98.9%±16.4%、95.3%±8.2%；微波法加标回收率范围分别为：93.5%~101%、83.0%~111%，加标回收率的最终值分别为：95.6%±7.4%、96.8%±19.0%。

11 质量保证和质量控制

11.1 每批样品至少做2个全程序空白，空白值应低于方法测定下限。

11.2 每次测定应绘制标准曲线，其线性相关系数应 ≥ 0.999 。每20个样品或每批次（少于20个样品/批）分析结束后，需进行标准系列零浓度点和中间浓度点核查。零浓度点测定值应低于方法检出限，中间浓度测定值与该点浓度的相对偏差应 $\leq 10\%$ ，否则应重新绘制标准曲线。

11.3 每20个样品或每批次（少于20个样品/批）应至少随机进行1次平行双样测定，单次平行样测定结果的相对偏差一般应 $\leq 20\%$ 。

11.4 每20个样品或每批次（少于20个样品/批）应至少随机进行1个实际样品加标测定，加标回收率应在70%~120%之间。或每批样品同时测定1个有证标准质控样品，其测定结果应在保证值范围内。

12 废物处理

实验中产生的废物应分类收集，并做好相应标识，委托有资质的单位进行处理。

13 注意事项

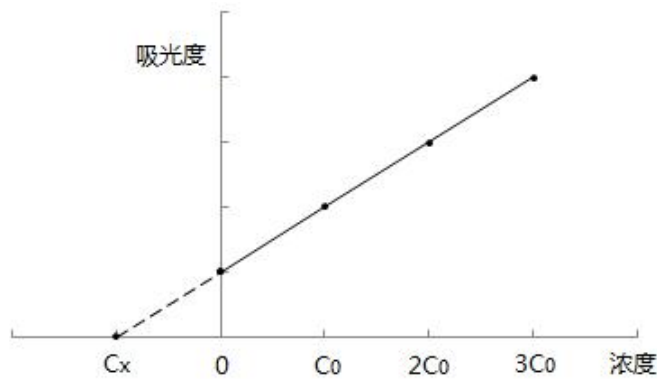
13.1 所有试剂在使用前需进行空白检验；配制标准溶液与样品消解应使用同一批试剂。

13.2 避免使用不锈钢、电镀器具。

附录A
(资料性附录)
标准加入法

A.1 校准曲线绘制方法

分别量取四份等量待测试样（浓度为 C_X ），配制总体积相同的四份溶液。第一份不加标准溶液，第二、三、四份分别按比例加入不同浓度的标准溶液，四份溶液的浓度分别为： C_X 、 C_X+C_0 、 C_X+2C_0 、 C_X+3C_0 。用空白试剂调零，在相同条件下依次测定四份溶液的吸光度。以吸光度为纵坐标，加入标准溶液的浓度为横坐标，绘制标准加入曲线，曲线延伸与横坐标的交点即为待测试样的浓度。待测试样浓度与对应吸光度的关系见图 A.1。



附图 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 建议对污染事故或者仲裁样品的分析采用标准加入法。
 - A.2.2 本方法只适用于待测样品浓度与吸光度呈线性的区域。
 - A.2.3 加入标准溶液所引起的体积变化不应超过 0.5%。
 - A.2.4 本方法只能补偿基体效应造成的影响，不能消除背景吸收的影响。
-