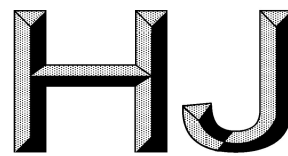


附件 6



中华人民共和国国家环境保护标准

HJ □□□-20□□

土壤和沉积物 铊的测定

石墨炉原子吸收分光光度法

Soil and sediment—Determination of thallium

—Graphite furnace 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 干扰和消除.....	1
5 试剂和材料.....	1
6 仪器和设备.....	2
7 样品.....	2
8 分析步骤.....	4
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

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铊的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定土壤和沉积物中铊的石墨炉原子吸收分光光度法。

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、湖南大学。

本标准验证单位：北京市环境保护监测中心、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、生态环境部华南环境科学研究所、长沙市环境监测中心站、济源市环境监测站、广电计量检测（湖南）有限公司和湖南正信检测技术有限公司。

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 铊的测定 石墨炉原子吸收分光光度法

警告：实验中所使用的铊标准溶液为剧毒化学品；硝酸具有强氧化性和腐蚀性，氢氟酸具有挥发性和强腐蚀性，溶液配制及样品前处理过程应在通风橱中进行，操作时应按要求佩戴防护器具，避免直接接触皮肤和衣物。

1 适用范围

本标准规定了测定土壤和沉积物中铊的石墨炉原子吸收分光光度法。

本标准适用于土壤和沉积物中铊总量的测定。

当取样量为 0.5 g，定容体积为 50 ml 时，本标准的方法检出限为 0.10 mg/kg，测定下限为 0.40 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/T 166 土壤环境监测技术规范

3 方法原理

土壤和沉积物样品经消解后，注入石墨炉原子化器中，铊化合物形成基态原子，并对锐线光源发射的特征谱线（276.8 nm）产生选择性吸收，其吸收强度在一定范围内与铊含量成正比。

4 干扰和消除

氯离子对铊的测定产生负干扰，当氯离子的浓度为 50 mg/L 时，20.0 μg/L 浓度铊的吸光度下降 50%；加入硝酸钡、抗坏血酸基体改进剂，氯离子的共存浓度可达 1000 mg/L，同时方法灵敏度明显提高。

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分析纯试剂，实验用水为超纯水、蒸馏水或同等纯度的水。

5.1 硝酸： ρ (HNO₃) =1.42 g/ml，优级纯。

5.2 氢氟酸： ρ (HF) =1.49 g/ml，优级纯。

5.3 硝酸溶液：1+99。

5.4 硝酸溶液：1+1。

5.5 硝酸钡：优级纯。

5.6 硝酸钡溶液： ρ =200 mg/L。

称取 0.02 g 硝酸钡 (5.5)，加 1 ml 硝酸 (5.1) 溶解，用水定容至 100 ml 容量瓶中。

5.7 抗坏血酸：优级纯。

5.8 抗坏血酸溶液： ρ =30 g/L。

称取 3 g 抗坏血酸 (5.7)，用水定容至 100 ml 棕色容量瓶中。临用现配。

5.9 金属铊： w (Tl) \geq 99.9%。

5.10 铊标准贮备液： ρ =100 μ g/ml。

准确称取 0.1 g (精确至 0.1 mg) 金属铊 (5.9) 加热溶解于 20 ml 硝酸溶液 (5.4) 中，冷却后用水稀释至 1000 ml。也可直接购买市售有证标准溶液。

5.11 铊标准中间液： ρ =1.0 μ g/ml。

准确量取 1.00 ml 铊标准贮备液 (5.10) 于 100 ml 容量瓶中，用硝酸溶液 (5.3) 稀释至标线，摇匀。

5.12 铊标准使用液： ρ =100 μ g/L。

准确量取 10.00 ml 铊标准中间液 (5.11) 于 100 ml 容量瓶中，用硝酸溶液 (5.3) 稀释至标线，摇匀。

5.13 氩气：纯度 \geq 99.9%。

6 仪器和设备

6.1 石墨炉原子吸收分光光度计。

6.2 铊锐线光源。

6.3 热解涂层石墨管。

6.4 微波消解装置。

6.5 电热板：具有温控功能。

6.6 玛瑙研钵或球磨机。

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 的相关规定进行土壤样品的采集和保存；按照 GB 17378.3 的相关规定进行海洋沉积物样品的采集和保存；按照 HJ 494 的相关规定进行水体沉积物样品的采集。

7.2 试样的制备

将土壤或沉积物样品置于风干盘中，平摊成 2 cm~3 cm 厚的薄层，先剔除异物，用木棒压碎土块，每天翻动几次，自然风干。

按四分法取混匀的风干样品，研磨，过 2 mm（10 目）尼龙筛。取粗磨样品研磨，过 0.149 mm（100 目）尼龙筛，装入样品袋或聚乙烯样品瓶中。

7.3 水分测定

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 电热板消解法

准确称取 0.1 g~0.5 g（精确至 0.1 mg）样品于 50 ml 聚四氟乙烯坩埚中，加 2~3 滴水湿润样品后加 10.0 ml 硝酸（5.1）、3.0 ml 氢氟酸（5.2），180℃ 加盖消解后，开盖飞硅赶酸（为达到良好的飞硅效果，应经常摇动坩埚），此时温度仍控制在 180℃，蒸至近干。取下烧杯稍冷，加入 0.5 ml 硝酸（5.1），温热溶解可溶性残渣，转移至 50 ml 容量瓶中，冷却后用水定容至标线，摇匀，待测。

7.4.2 微波消解法

准确称取 0.1 g~0.5 g（精确至 0.1 mg）样品于微波消解罐中，加 5.0 ml 硝酸（5.1）、3.0 ml 氢氟酸（5.2），按照一定消解条件（表 1）进行消解，消解完后冷却至室温，将消解液转移至 50 ml 聚四氟乙烯烧杯中电热板加热赶酸（为达到良好的飞硅效果，应经常摇动坩埚），温度控制在 180℃，蒸至近干。取下烧杯稍冷，加入 0.5 ml 硝酸（5.1），温热溶解可溶性残渣，转移至 50 ml 容量瓶中，冷却至室温后用水定容至标线，摇匀，待测。

表 1 微波消解升温程序参考表

	温度（℃）	升温时间（min）	保持时间（min）
1	室温~120	6	3
2	120~150	8	10
3	150~180	8	30

注：若土壤和沉积物样品中有机质含量高，也可视情况酌量加入双氧水辅助消解。

7.5 空白试样的制备

用实验用水代替样品，按照与试样的制备（7.4）相同的步骤进行空白试样的制备。

8 分析步骤

8.1 仪器工作条件

不同型号仪器的最佳测定条件不同，可根据仪器使用说明书自行选择；参考测量条件见表 2。

表 2 仪器参考测量条件

元素	铊 (Tl)
测定波长 (nm)	276.8
灯电流 (mA)	10.0
通带宽度 (nm)	0.5
干燥温度 (°C) / 时间 (s)	85~120/55
灰化温度 (°C) / 时间 (s)	600/14
原子化温度 (°C) / 时间 (s)	2100/3
清除温度 (°C) / 时间 (s)	2200/2
原子化阶段是否停气	是
氙气流速 (L/min)	3.0
进样量 (μl)	10
基体改进剂 (μl)	抗坏血酸 5 μl+硝酸钼 5 μl
扣背景方式	塞曼

8.2 标准曲线的建立

分别移取 0.00 ml、1.00 ml、2.00 ml、3.00 ml、4.00 ml、5.00 ml 铊标准使用液 (5.12) 于 10 ml 容量瓶中，用硝酸溶液 (5.3) 定容后摇匀。此标准系列中铊的浓度分别为：0.00 μg/L、10.0 μg/L、20.0 μg/L、30.0 μg/L、40.0 μg/L、50.0 μg/L。或者按照以上浓度由仪器自动配制。按照仪器参考测量条件 (8.1)，基体改进剂采取先进硝酸钼溶液 (5.6)，后进抗坏血酸溶液 (5.8) 的方式，由低浓度到高浓度依次进样分析。以标准系列溶液中铊的质量浓度为横坐标，以其对应的吸光度值为纵坐标，建立铊的标准曲线。

8.3 试样测定

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

8.4 空白试验

按照与试样测定 (8.3) 相同的仪器分析条件进行空白试样 (7.5) 的测定。

9 结果计算与表示

9.1 结果计算

土壤样品中金属铊元素的含量 w_1 (mg/kg)，按照式 (1) 进行计算。

$$w_1 = \frac{(\rho - \rho_0) \times V \times f}{m \times W_{dm} \times 1000} \quad (1)$$

式中： w_1 —— 土壤样品中金属铊元素的含量，mg/kg；

ρ —— 由标准曲线计算所得试样中金属铊元素的质量浓度, $\mu\text{g/L}$;

ρ_0 —— 实验室空白试样中金属铊元素的质量浓度, $\mu\text{g/L}$;

V —— 消解后试样的定容体积, ml ;

f —— 试样的稀释倍数;

m —— 称取土壤样品的质量, g ;

W_{dm} —— 土壤样品干物质的含量, %。

沉积物样品中金属铊元素的含量 w_2 (mg/kg), 按照式 (2) 进行计算。

$$w_2 = \frac{(\rho - \rho_0) \times V \times f}{m \times (1 - W_{H_2O}) \times 1000} \quad (2)$$

式中: w_2 —— 沉积物样品中金属铊元素的含量, mg/kg ;

ρ —— 由标准曲线计算所得试样中金属铊元素的质量浓度, $\mu\text{g/L}$;

ρ_0 —— 实验室空白试样中金属铊元素的质量浓度, $\mu\text{g/L}$;

V —— 消解后试样的定容体积, ml ;

f —— 试样的稀释倍数;

m —— 称取沉积物样品的质量, 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

八家实验室采用微波消解法对 GSS-2、GSS-28、衡阳土壤 (1.37 mg/kg)、GSD-17、GSD-19 和辽宁渤海湾沉积物 (0.75 mg/kg) 样品进行了 6 次重复测定: 实验室内相对标准偏差范围分别为 0.06%~12%、0.80%~9.2%、2.2%~5.9%、2.4%~6.6%、1.6%~7.9%和 3.2%~9.5%; 实验室间相对标准偏差分别为 14%、5.7%、17%、4.2%、5.5%和 14%; 重复性限 (r) 分别为 0.14 mg/kg 、0.11 mg/kg 、0.08 mg/kg 、0.08 mg/kg 、0.07 mg/kg 和 0.08 mg/kg ; 再现性限 (R) 分别为 0.29 mg/kg 、0.21 mg/kg 、0.65 mg/kg 、0.17 mg/kg 、0.13 mg/kg 和 0.31 mg/kg 。

八家实验室采用电热板消解法对 GSS-2、GSS-28、衡阳土壤 (1.34 mg/kg)、GSD-17、GSD-19 和辽宁渤海湾沉积物 (0.77 mg/kg) 样品进行了 6 次重复测定: 实验室内相对标准偏差范围分别为 0.06%~14%、2.1%~11%、2.3%~7.1%、0.04%~8.5%、1.6%~7.4%和 3.2%~11%; 实验室间相对标准偏差分别为 12%、4.9%、11%、4.8%、4.2%和 13%; 重复性限 (r) 分别为 0.13 mg/kg 、0.08 mg/kg 、0.12 mg/kg 、0.16 mg/kg 、0.06 mg/kg 和 0.08 mg/kg ; 再现性限 (R) 分别为 0.25 mg/kg 、0.18 mg/kg 、0.44 mg/kg 、0.23 mg/kg 、0.11 mg/kg 和 0.29 mg/kg 。

10.2 准确度

八家实验室采用微波消解分别对 GSS-2、GSS-28、GSD-17 和 GSD-19 标准样品进行了

6次重复测定：实验室内相对误差范围分别为-18%~23%、-12%~7.5%、-10%~0.72%和-9.1%~6.5%；实验室间相对误差均值分别为1.4%、-2.5%、-4.1%和-0.80%；相对误差最终值分别为1.4%±30%、-2.5%±11%、-4.1%±7.8%和-0.80%±11%。

八家实验室采用电热板消解分别对GSS-2、GSS-28、GSD-17和GSD-19标准样品进行了6次重复测定：实验室内相对误差范围分别为-19%~18%、-10%~2.5%、-5.8%~5.8%和-5.2%~5.2%；实验室间相对误差均值分别为0.43%、-3.4%、-2.4%和0.32%；相对误差最终值分别为0.43%±26%、-3.4%±7.6%、-2.4%±10%和0.32%±8.6%。

八家实验室采用微波消解对含铊浓度为1.37 mg/kg和0.75 mg/kg的土壤和沉积物实际样品进行加标分析测定：加标回收率范围分别为85.0%~113%和80.0%~122%，加标回收率最终值分别为97.8%±17.4%和95.9%±32.6%。

八家实验室采用电热板消解对含铊浓度为1.34 mg/kg和0.77 mg/kg的土壤和沉积物实际样品进行加标分析测定：加标回收率范围分别为90.0%~109%和83.0%~122%，加标回收率最终值分别为100%±14.3%和100%±29.4%。

11 质量保证和质量控制

11.1 每批样品至少要做2个实验室空白，其测定结果应不超过方法检出限。

11.2 每次分析应建立标准曲线，标准曲线相关系数 ≥ 0.995 。

每分析20个样品，应分析一次标准曲线中间浓度点，其测定结果与实际浓度值相对偏差 $\leq 10\%$ 。

11.3 每20个样品或每批样品（少于20个/批）测定1个平行样，平行样测定结果的相对偏差 $\leq 20\%$ 。

11.4 每20个样品或每批样品（少于20个/批）测定1个土壤/沉积物标准样品，其测定值应在保证值范围内。或测定1个基体加标样品，加标回收率应在75%~130%。

12 废物处理

实验中产生的废物应集中收集，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 实验所用的器皿需认真清洗。对于新器皿，应作相应的空白检查后方可使用。

13.2 对所有试剂均应做空白检查。配制标准溶液与样品消解应使用同一瓶试剂。

13.3 实验中试样的消解、保存和标准溶液的配制过程中应避免使用盐酸。