

附件二：

HJ

中华人民共和国国家环境保护标准

HJ□□□-201□

土壤和沉积物 汞、砷、硒、铋、锑的测定

微波酸溶/氢化物发生原子荧光光谱法

Soil and Sediment-Determination of mercury, arsenic, selenium,
bismuth and antimony-Microwave acid dissolution/Hydride generation-
atomic fluorescence spectrometric method

（征求意见稿）

201□-□□-□□发布

201□-□□-□□实施

环 境 保 护 部 发布

目 次

前 言	II
1 适用范围.....	1
2 规范性引用文件.....	1
2 方法原理.....	1
3 试剂和材料.....	1
4 仪器和设备.....	4
5 样品	4
6 分析步骤.....	6
7 结果计算与表示.....	7
8 精密度和准确度.....	7
9 质量保证和质量控制.....	8
10 废物处理.....	8
附录A（资料性附录）精密度和准确度汇总数据	9

前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》，保护环境，保障人体健康，规范土壤和沉积物中汞、砷、硒、铋、锑的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定土壤和沉积物中汞、砷、硒、铋、锑的微波酸溶/氢化物发生原子荧光光谱法。

本标准首次发布。

本标准附录 A 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：宁波市环境监测中心。

本标准方法验证单位：宁波市商品进出口检验检疫局、宁波市疾病预防控制中心、杭州市环境监测中心站、慈溪市环境监测站和宁波市农业环境与农产品质量监督总站。

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。

土壤和沉积物 汞、砷、硒、铋、锑的测定

微波酸溶/氢化物发生原子荧光光谱法

警告：硝酸和盐酸具有强腐蚀性和强氧化性，操作时应按规定要求佩带防护器具，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

本标准规定了测定土壤和沉积物中汞、砷、硒、铋、锑的微波酸溶/氢化物发生原子荧光光谱法。

本标准适用于土壤和沉积物中汞、砷、硒、铋、锑的测定。

当取样量为 0.5g 时，本方法测定汞的检出限为 0.002mg/kg，测定下限为 0.008mg/kg；测定砷、硒、铋和锑的检出限为 0.02mg/kg，测定下限为 0.08mg/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：样品采集储存与运输
GB 17378.5	海洋监测规范 第 5 部分：沉积物分析
HJ/T 166	土壤环境监测技术规范

3 方法原理

土壤和沉积物样品中加入适量的盐酸和硝酸，利用微波消解仪在高温、加压、密闭的环境下进行微波酸溶后过滤定容。在盐酸介质中将硒（VI）还原为硒（IV），加入硫脲+抗坏血酸混合溶液将砷（V）还原为砷（III）、铋（V）还原为铋（III）、锑（V）还原为锑（III）。

在氢化物发生器中，以盐酸溶液为载流，用硼氢化钾溶液作为还原剂，分别还原生成砷化氢、硒化氢、铋化氢和锑化氢气体；汞被还原成原子态，由载气带入石英原子化器中，并在氩氢火焰中原子化。基态原子受元素灯（汞、砷、硒、铋、锑）的发射光激发产生原子荧光，通过原子荧光光度计测量其原子荧光的相对强度。在一定元素含量范围内，原子荧光强度与试样中元素含量呈线性关系。

4 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化学试剂，实验用水为新制备的去

离子水或蒸馏水。

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

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

4.3 盐酸: 1+19

移取 25 ml 盐酸 (4.1) 稀释至 500ml。

4.4 硼氢化钾溶液 A: $\rho(\text{KBH}_4) = 0.01 \text{ g/ml}$

称取 0.5g 氢氧化钠放入盛有 100 ml 蒸馏水的烧杯中, 玻璃棒搅拌待完全溶解后再加入称好的 1.0g 硼氢化钾, 搅拌溶解, 用时现配。

4.5 硼氢化钾溶液 B, $\rho(\text{KBH}_4) = 0.02 \text{ g/ml}$

称取 0.5g 氢氧化钠放入盛有 100 ml 蒸馏水的烧杯中, 玻璃棒搅拌待完全溶解后再加入称好的 2.0g 硼氢化钾, 搅拌溶解, 用时现配。

4.6 硫脲+抗坏血酸混合溶液

称取硫脲、抗坏血酸各 10g, 用 100ml 蒸馏水溶解, 混匀。

4.7 汞标准固定液 (简称固定液)

将 0.5g 重铬酸钾溶于 950ml 蒸馏水中, 再加入 50ml 硝酸 (4.2), 混匀。

4.8 汞标准贮备溶液: $\rho = 100 \text{ mg/L}$

称取在硅胶干燥器中放置过夜的 0.1354g 氯化汞 (HgCl_2), 用适量固定液 (4.7) 溶解后移至 1000ml 容量瓶中, 再用固定液 (4.7) 定容至标线, 混匀。也可购买市售有证标准物质。

4.9 汞标准溶液 A: $\rho = 1.0 \text{ mg/L}$

吸取汞标准贮备溶液 (4.8) 10.00ml, 移入 1000ml 容量瓶中, 用固定液 (4.7) 定容至标线, 混匀。

4.10 汞标准溶液 B: $\rho = 100.0 \mu\text{g/L}$

吸取汞标准溶液 A (4.9) 10.00ml, 移入 100ml 容量瓶, 加入 5ml 盐酸 (4.1), 用蒸馏水定容至标线, 混匀。

4.11 汞标准溶液 C: $\rho = 10.0 \mu\text{g/L}$

吸取汞标准溶液 B (4.10) 10.00ml, 移入 100ml 容量瓶, 加入 5 ml 盐酸 (4.1), 用蒸馏水定容至标线, 混匀。

4.12 砷标准贮备溶液: $\rho = 100 \text{ mg/L}$

称取 0.1320g 经过 105℃干燥 2h 的优级纯三氧化二砷 (As_2O_3 , 质量分数为 99.99%以上), 溶解于 5ml 1mol/L 氢氧化钠溶液中, 用 1mol/L 的盐酸溶液中和至酚酞红色褪去, 用蒸馏水定容至 1000ml, 混匀。也可购买市售有证标准物质。

4.13 砷标准溶液: $\rho = 1.0 \text{ mg/L}$

移取砷标准贮备溶液 (4.12) 5.00ml 于 500ml 的容量瓶中, 加入 50ml 盐酸 (4.1), 混匀, 再加入 100ml 硫脲+抗坏血酸混合溶液 (4.6), 用蒸馏水定容至标线, 混匀。

4.14 硒标准贮备液: $\rho=100\text{mg/L}$

准确称取 0.1000g 高纯硒粉 (质量分数为 99.99%以上), 用 10ml 硝酸 (4.2) 水浴加热溶解后, 冷却至室温, 移入 1000ml 容量瓶中, 用蒸馏水定容至标线, 混匀。也可购买市售有证标准物质。

4.15 硒标准溶液 A: $\rho=1.0\text{mg/L}$

移取硒标准贮备溶液 (4.14) 5.00ml 于 500ml 的容量瓶中, 加入 100ml 盐酸 (4.1), 用蒸馏水定容至标线, 混匀。

4.16 硒标准溶液 B: $\rho=100.0\mu\text{g/L}$

吸取硒标准溶液 A (4.15) 10.00ml, 移入 100ml 容量瓶中, 加入 20ml 盐酸 (4.1), 用蒸馏水定容至标线, 混匀。

4.17 硒标准溶液 C: $\rho=10.0\mu\text{g/L}$

吸取硒标准溶液 B (4.16) 10.00ml, 移入 100ml 容量瓶中, 加入 20ml 盐酸 (4.1), 用蒸馏水定容至标线, 混匀。

4.18 铊标准贮备溶液: $\rho=100\text{mg/L}$

称取高纯金属铊 0.1000g, 用 40ml 1: 1 (V/V) 硝酸溶液溶解后, 移入 1000ml 容量瓶中, 用蒸馏水定容至标线, 混匀。也可购买市售有证标准物质。

4.19 铊标准溶液 A: $\rho=1.0\text{mg/L}$

移取铊标准贮备溶液 (4.18) 5.00ml 于 500ml 的容量瓶中, 加入 50ml 盐酸 (4.1), 混匀, 加 100ml 硫脲+抗坏血酸混合溶液 (4.6), 用蒸馏水定容至标线, 混匀。

4.20 铊标准溶液 B: $\rho=100.0\mu\text{g/L}$

吸取铊标准溶液 A (4.19) 10.00ml, 移入 100ml 容量瓶中, 加入 10ml 盐酸 (4.1), 混匀, 加 20ml 硫脲+抗坏血酸混合溶液 (4.6), 用蒸馏水定容至标线, 混匀。

4.21 铊标准溶液 C: $\rho=10.0\mu\text{g/L}$

吸取铊标准溶液 B (4.20) 10.00ml, 移入 100ml 容量瓶中, 加入 10ml 盐酸 (4.1), 混匀, 加 20ml 硫脲+抗坏血酸混合溶液 (4.6), 用蒸馏水定容至标线, 混匀。

4.22 铋标准贮备液: $\rho=100\text{mg/L}$

称取 0.1197g 经过 105℃干燥 2h 的三氧化二铋 (Sb_2O_3 , 质量分数为 99.99%以上) 溶解于 80ml 盐酸 (4.1) 中, 转入 1000ml 容量瓶中, 再加入 120ml 盐酸 (4.1), 用蒸馏水定容至刻度, 混匀。也可购买市售有证标准物质。

4.23 铋标准溶液 A: $\rho=1.0\text{mg/L}$

移取铋标准贮备溶液 (4.22) 5.00ml 于 500ml 的容量瓶中, 加入 100ml 盐酸 (4.1), 混匀, 加 100ml 硫脲+抗坏血酸混合溶液 (4.6), 用蒸馏水定容至标线, 混匀。

4.24 铋标准溶液 B: $\rho=100.0\mu\text{g/L}$

吸取 10.00ml 铋标准溶液 A (4.23), 移入 100ml 容量瓶中, 加入 20ml 盐酸 (4.1), 混

匀，加 20ml 硫脲+抗坏血酸混合溶液（4.6），用蒸馏水定容至标线，混匀。

4.25 铈标准溶液 C: $\rho=10.0\mu\text{g/L}$

吸取 10.00ml 铈标准溶液 B（4.24），移入 100ml 容量瓶中，加入 20ml 盐酸（4.1），混匀，加 20ml 硫脲+抗坏血酸混合溶液（4.6），用蒸馏水定容至标线，混匀。

4.26 载气和屏蔽气：氩气（纯度 $\geq 99.99\%$ ）。

5 仪器和设备

实验所用的玻璃器皿均需用（1+1）硝酸溶液浸泡 24h 后，依次用自来水、蒸馏水洗净。

5.1 微波消解仪：最大输出功率 1000~1600 W，可对温度、压力和时间（升温时间、保持时间）进行全程监控，具有安全防护机制；消解罐，由碳氟化合物（可溶性聚四氟乙烯 PFA 或改性聚四氟乙烯 TFM 溶样杯）制成的封闭罐体，可抗压、耐酸和耐腐蚀，具有泄压功能。

5.2 氢化物发生原子荧光光度计。

5.3 元素灯（汞、砷、硒、铋、铈）

5.4 高纯氩气钢瓶（带氧气减压表）

5.5 恒温水浴：或等效加热装置。

5.6 分析天平：精度为 0.0001g。

5.7 木棒或玛瑙棒。

5.8 尼龙筛：孔径 0.149mm 和 2mm。

5.9 玛瑙研钵。

5.10 一般实验室常用仪器和设备。

6 样品

6.1 样品的采集与保存

参照 HJ/T166 的相关要求进行土壤样品的采集和保存。参照 GB17378.3 和 GB17378.5 的相关要求进行沉积物样品的采集和保存。

将采集好的样品（一般不少于 500g）混匀后用四分法缩分至约 100g，自然风干或冷冻干燥，除去石子和动植物残体等异物，用木棒或玛瑙棒研压，通过 2mm 尼龙筛除去砂砾。再用玛瑙研钵将其研磨至全部通过 100 目（孔径 0.149mm）尼龙筛，混匀后备用。

6.2 试样的制备

6.2.1 微波酸溶处理

称取待测样品 0.1~1.0 g（精确至 0.0001g）置于溶样杯中，用少量蒸馏水润湿。在通风橱中，加入 6ml 盐酸（4.1）和 2ml 硝酸（4.2）。若有剧烈的化学反应，待反应结束后再将溶样杯置于消解罐中密封。将消解罐装入消解罐支架后放入微波消解仪中，参照仪器说明书，设置合适的功率（w），安全限压（bar、psi）、压力速度（bar/秒）等参数，按表 1 中推

荐的升温程序进行微波酸溶，结束后冷却至室温。

表 1 推荐升温程序

步骤	目标温度 (°C)	升温时间 (min)	保持时间 (min)
第 1 步	100	5	2
第 2 步	150	5	3
第 3 步	180	5	10
第 4 步	210	5	10

注：由于土壤、沉积物样品种类繁多，所含有机质差异较大，微波酸溶加入的盐酸（4.1）、硝酸（4.2）用量可视实际情况酌情增减。

在通风厨中打开溶样杯盖子，释放杯子里的气体。将微波酸溶后的消解液过滤、转移至 50ml 容量瓶中，并用蒸馏水洗涤溶样杯、杯盖、滤渣数次，同时将所有洗涤液并入容量瓶中，最后用蒸馏水定容至标线，混匀，待测汞的含量。

注：如果待测试样中汞的含量较高时，应按照 6.2.2 的步骤进行试样的分取、试剂加入操作之后测定汞的含量。

6.2.2 试样溶液的分取及试剂的加入

移取一定量（如 10.0 ml）上述制备好的试液（6.2.1）置于 50ml 容量瓶中，按照表 2 规定加入适量的盐酸（4.1）、硫脲+抗坏血酸混合溶液（4.6），用蒸馏水定容至标线，混匀。室温放置 30min；当室温低于 15℃时，应置于 30℃水浴中保温 20min。待测各元素的含量。

表 2 定容 50ml 时试剂加入量

单位：ml

名称	汞	砷、铋	硒	锑
盐酸	2.5	5.0	10.0	10.0
硫脲+抗坏血酸混合溶液	—	10.0	—	10.0

注：试液（6.2.1）分取后，定容体积（容器）也可选用 25ml 或 10ml 比色管等，加入试剂的量成比例减少。

6.3 空白试样的制备

在溶样杯中加入少量蒸馏水、6ml 盐酸（4.1）和 2ml 硝酸（4.2），按照与试样制备相同的微波酸溶步骤和定容方法，制备全程序空白试样。

6.4 样品的含水率

称取 5g 以上的土壤及沉积物样品，在 105℃±3℃的条件下烘 4h，然后放入干燥器冷却至室温后，称量。含水率 w （%）按照公式（1）进行计算。

$$w = \frac{\text{干燥前样品重量} - \text{干燥后样品重量}}{\text{干燥前样品重量}} \times 100\% \quad (1)$$

7 分析步骤

7.1 仪器调试

开机后预热至少 20min，不同型号氢化物发生原子荧光光度计的最佳工作条件不同，应按照仪器使用说明书进行操作。本标准给出的仪器参考条件，见表 3。

表 3 原子荧光光度计的参考条件

元素	灯电流 (mA)	负高压 (V)	原子化器温度 (℃)
汞	15~40	230~300	200
砷	40~80	230~300	200
硒	40~80	230~300	200
铋	40~80	230~300	200
锑	40~80	230~300	200

7.2 校准

7.2.1 校准系列的制备

7.2.1.1 分别移取 0、0.50、1.00、2.00、4.00、5.00ml 汞标准溶液（4.10 或 4.11）于 6 个 50ml 容量瓶中，分别加入 2.5ml 盐酸（4.1），用蒸馏水定容至标线，混匀。

6.2.1.2 分别移取 0、0.50、1.00、2.00、4.00、5.00ml 砷标准溶液（4.13）于 6 个 50ml 容量瓶中，分别加入 5ml 盐酸（4.1）、10ml 硫脲+抗坏血酸混合溶液（4.6），用蒸馏水定容至标线，混匀。

7.2.1.3 分别移取 0、0.50、1.00、2.00、4.00、5.00ml 硒标准溶液（4.16 或 4.17）于 6 个 50ml 容量瓶中，分别加入 10ml 盐酸（4.1），用蒸馏水定容至标线，混匀。

7.2.1.4 分别移取 0、0.50、1.00、2.00、4.00、5.00ml 铋标准溶液（4.20 或 4.21）于 6 个 50ml 容量瓶中，分别加入 5ml 盐酸（4.1）、10ml 硫脲+抗坏血酸混合溶液（4.6），用蒸馏水定容至标线，混匀。

7.2.1.5 分别移取 0、0.50、1.00、2.00、4.00、5.00ml 锑标准溶液（4.24 或 4.25）于 6 个 50ml 容量瓶中，分别加入 10ml 盐酸（4.1）、10ml 硫脲+抗坏血酸混合溶液（4.6），用蒸馏水定容至标线，混匀。

注：根据测试液中待测金属的含量，选择合适浓度的待测金属标准溶液。

7.2.2 绘制校准曲线

按照仪器参考条件，以硼氢化钾溶液（4.4 或 4.5）为还原剂、盐酸溶液（4.3）为载流，

由低浓度到高浓度顺次测定校准系列标准溶液的原子荧光强度。用扣除空白的校准系列的原子荧光强度为纵坐标，溶液中相对应的元素含量（ $\mu\text{g/L}$ ）为横坐标，绘制校准曲线。

注：硼氢化钾溶液 A（4.4）适用于测定汞含量，硼氢化钾溶液 B（4.5）适用于测定砷、硒、铋、锑的含量。

7.4 测定

将制备好的试样导入氢化物发生原子荧光光度计中，按照与绘制校准曲线相同仪器分析条件进行测定。

7.5 空白试验

将制备好的空白试样导入氢化物发生原子荧光光度计中，按照与绘制校准曲线相同仪器分析条件进行测定。

8 结果计算与表示

8.1 结果计算

土壤和沉积物样品中待测元素（汞、砷、硒、铋、锑）含量 W （ mg/kg ）按照公式（2）进行计算。

$$W = \frac{C \times V_0 \times V_2}{m \times (1 - \omega) \times V_1} \times 10^{-3} \quad (2)$$

式中：

W ——样品中待测元素的含量， mg/kg ；

C ——校准曲线上查得元素的含量， $\mu\text{g/L}$ ；

V_0 ——微波酸溶后试液的定容体积， ml ；

V_1 ——分取试液的体积， ml ；

V_2 ——测定试液的定容体积， ml ；

m ——称取样品的质量， g ；

ω ——含水率， $\%$ 。

8.2 结果表示

计算结果保留 3 位有效数字。

9 精密度和准确度

五家实验室分别对汞、砷、硒、锑三种不同浓度的统一标准样品进行了测定，对铋的两种不同浓度的统一标准样品进行了测定，实验室内相对标准偏差为 0.67%~19.4%，实验室

间相对标准偏差为 1.37%~7.09%，重复性限为 0.003 mg/kg ~2.839mg/kg，再现性限为 0.003 mg/kg~3.245mg/kg；相对误差均值为 2.64%~7.58%。精密度和准确度数据详见附录 A。

10 质量保证和质量控制

10.1 对所用的每一瓶试剂都应作相应的空白实验，尤其是盐酸要仔细检查。配制标准溶液与样品应尽可能使用同一瓶试剂。

10.2 应用标准样品每月或每两月校核一次本分析方法标准的有效性。当过程失控时，应找出原因，纠正错误后，重新进行校准。

10.3 本标准规定校准曲线的相关系数应不小于 0.999。

11 废物处理

实验过程中产生的废液，不可随意倾倒，应按照相关废物管理规定进行处理处置。

附录 A

(资料性附录)

精密度和准确度汇总数据

5 家实验室分别测定的精密度和准确度试验汇总结果，见附表 1。

附表 1 方法的精密度和准确度

元素 名称	平均值 mg/kg	实验室内 相对标准 偏差 (%)	实验室间 相对标准 偏差 (%)	重复性 限 r (mg/kg)	再现性 限 R (mg/kg)	相对误差 均值 (%)	相对误差最终 值 (%)
汞	0.012	4.56~11.67	2.50	0.003	0.003	5.46	5.46±9.96
	0.038	1.44~11.10	3.68	0.007	0.007	3.24	3.24±2.41
	0.015	5.56~10.99	2.67	0.004	0.006	6.49	6.49±11.91
砷	2.0	2.58~7.42	2.14	0.291	0.319	2.70	2.70±6.77
	18	1.33~8.91	3.95	2.839	3.245	2.64	2.64±5.40
	10.8	0.67~4.42	1.50	0.832	1.215	2.79	2.79±2.66
硒	0.037	2.56~17.27	5.68	0.012	0.016	7.50	7.50±19.68
	0.15	3.23~8.96	2.50	0.026	0.082	3.74	3.74±5.78
	0.091	0.79~8.30	2.86	0.012	0.021	6.46	6.46±6.60
铋	0.055	2.69~19.4	7.09	0.019	0.020	6.31	6.31±4.74
	2.9	1.47~5.05	1.37	0.308	0.501	4.81	4.81±4.20
锑	0.18	6.50~11.67	2.68	0.047	0.055	7.58	7.58±12.32
	2.7	1.83~8.07	2.50	0.386	0.637	5.78	5.78±6.48
	1.0	2.28~8.20	2.11	0.137	0.150	3.68	3.68±5.94