



中华人民共和国国家环境保护标准

HJ 680-2013

土壤和沉积物 汞、砷、硒、铋、锑的测定 微波消解/原子荧光法

Soil and sedimen — Determination of mercury,arsenic,selenium,

bismuth,antimony — Microwave dissolution/Atomic Fluorescence Spectrometry

(发布稿)

本电子版为发布稿。请以中国环境科学出版社出版的正式标准文本为准。

2013-11-21发布

2014-02-01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
3 方法原理	1
4 试剂和材料	1
5 仪器和设备	3
6 样品	4
7 分析步骤	4
8 结果计算与表示	6
9 精密度和准确度	7
10 质量保证和质量控制.....	7
11 废物处理.....	7
12 注意事项	7
附录 A（资料性附录）精密度和准确度汇总数据	8

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、铊、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、铊、锑的微波消解/原子荧光法。

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。

本标准验证单位：宁波市商品进出口检验检疫局技术中心、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、宁波市农业环境与农产品质量监督总站和宁波市环境监测中心。

本标准环境保护部 2013 年 11 月 21 日批准。

本标准自 2014 年 2 月 1 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 微波消解/原子荧光法

1 适用范围

本标准规定了测定土壤和沉积物中汞、砷、硒、铋、锑的微波消解/原子荧光法。

本标准适用于土壤和沉积物中汞、砷、硒、铋、锑的测定。

当取样品量为 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 0.01mg/kg，测定下限为 0.04mg/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

GB/T 21191 原子荧光光谱仪

HJ/T 166 土壤环境监测技术规范

HJ 613 土壤 干物质和水分的测定 重量法

3 方法原理

样品经微波消解后试液进入原子荧光光度计，在硼氢化钾溶液还原作用下，生成砷化氢、铋化氢、锑化氢和硒化氢气体，汞被还原成原子态。在氩氢火焰中形成基态原子，在元素灯（汞、砷、硒、铋、锑）发射光的激发下产生原子荧光，原子荧光强度与试液中元素含量成正比。

4 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蒸馏水。

4.1 盐酸（HCl）， $\rho=1.19$ g/mL。

4.2 硝酸（HNO₃）， $\rho=1.42$ g/mL。

4.3 氢氧化钾（KOH）

4.4 硼氢化钾（KBH₄）

4.5 盐酸溶液：5+95

移取 25mL 盐酸（4.1）用实验用水稀释至 500mL。

4.6 盐酸溶液：1+1

移取 500mL 盐酸（4.1）用实验用水稀释至 1000mL。

4.7 硫脲(CH₄N₂S)：分析纯。

4.8 抗坏血酸(C₆H₈O₆)：分析纯。

4.9 还原剂

4.9.1 硼氢化钾溶液 A: $\rho = 10\text{g/L}$

称取 0.5g 氢氧化钾 (4.3) 放入盛有 100 ml 实验用水的烧杯中, 玻璃棒搅拌待完全溶解后再加入称好的 1.0g 硼氢化钾 (4.4), 搅拌溶解。此溶液当日配制, 用于测定汞。

4.9.2 硼氢化钾溶液 B: $\rho = 20\text{g/L}$

称取 0.5g 氢氧化钾 (4.3) 放入盛有 100 ml 实验用水的烧杯中, 玻璃棒搅拌待完全溶解后再加入称好的 2.0g 硼氢化钾 (4.4), 搅拌溶解。此溶液当日配制, 用于测定砷、硒、铋、锑。

注: 也可以用氢氧化钠、硼氢化钠配置硼氢化钠溶液。

4.10 硫脲和抗坏血酸混合溶液

称取硫脲、抗坏血酸各 10g, 用 100mL 实验用水溶解, 混匀, 使用当日配制。

4.11 汞标准固定液 (简称固定液)

将 0.5g 重铬酸钾溶于 950mL 实验用水中, 再加入 50mL 硝酸 (4.2), 混匀。

4.12 汞 (Hg) 标准溶液

4.12.1 汞标准贮备液: $\rho = 100.0\text{mg/L}$

购买市售有证标准物质/有证标准样品, 或称取在硅胶干燥器中放置过夜的氯化汞 (HgCl_2) 0.1354g, 用适量实验用水溶解后移至 1000ml 容量瓶中, 最后用固定液 (4.11) 定容至标线, 混匀。

4.12.2 汞标准中间液: $\rho = 1.00\text{mg/L}$

移取汞标准贮备液 (4.12.1) 5.00ml, 置于 500ml 容量瓶中, 用固定液 (4.11) 定容至标线, 混匀。

4.12.3 汞标准使用液: $\rho = 10.0\mu\text{g/L}$

移取汞标准中间液 (4.12.2) 5.00ml, 置于 500ml 容量瓶中, 用固定液 (4.11) 定容至标线, 混匀。用时现配。

4.13 砷 (As) 标准溶液

4.13.1 砷标准贮备液: $\rho = 100.0\text{mg/L}$

购买市售有证标准物质/有证标准样品, 或称取 0.1320g 经过 105°C 干燥 2h 的优级纯三氧化二砷 (As_2O_3) 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, 实验用水定容至 1000ml, 混匀。

4.13.2 砷标准中间液: $\rho = 1.00\text{mg/L}$

移取砷标准贮备液 (4.13.1) 5.00ml, 置于 500ml 的容量瓶中, 加入 100ml 盐酸溶液 (4.6), 用实验用水定容至标线, 混匀。

4.13.3 砷标准使用液: $\rho = 100.0\mu\text{g/L}$

移取砷标准中间液 (4.13.2) 10.00ml, 置于 100ml 容量瓶中, 加入 20ml 盐酸溶液 (4.6), 用实验用水定容至标线, 混匀。用时现配。

4.14 硒 (Se) 标准溶液

4.14.1 硒标准贮备液: $\rho = 100.0\text{mg/L}$

购买市售有证标准物质/有证标准样品, 或称取 0.1000g 高纯硒粉, 置于 100ml 烧杯中, 加 20ml 硝酸 (4.2) 低温加热溶解后冷却至温室, 移入 1000ml 容量瓶中, 用实验用水定容

至标线，混匀。

4.14.2 硒标准中间液： $\rho = 1.00\text{mg/L}$

移取硒标准贮备液（4.14.1）5.00ml，置于 500ml 的容量瓶中，用实验用水定容至标线，混匀。

4.14.3 硒标准使用液： $\rho = 100.0\mu\text{g/L}$

移取硒标准中间液（4.14.2）10.00ml，置于 100ml 容量瓶中，用实验用水定容至标线，混匀。用时现配。

4.15 铋（Bi）标准溶液

4.15.1 铋标准贮备液： $\rho = 100.0\text{mg/L}$

购买市售有证标准物质/有证标准样品，或称取高纯金属铋 0.1000g，置于 100 ml 烧杯中，加 20ml 硝酸（4.2），低温加热至溶解完全，冷却，移入 1000ml 容量瓶中，用实验用水定容至标线，混匀。

4.15.2 铋标准中间液： $\rho = 1.00\text{mg/L}$

移取铋标准贮备液（4.15.1）5.00ml，置于 500ml 的容量瓶中，加入 100ml 盐酸溶液（4.6），用实验用水定容至标线，混匀。

4.15.3 铋标准使用液： $\rho = 100.0\mu\text{g/L}$

移取铋标准中间液（4.15.2）10.00ml，置于 100ml 容量瓶中，加入 20ml 盐酸溶液（4.6），用实验用水定容至标线，混匀。用时现配。

4.16 锑（Sb）标准溶液

4.16.1 锑标准贮备液： $\rho = 100.0\text{mg/L}$

购买市售有证标准物质/有证标准样品，或称取 0.1197g 经过 105℃干燥 2h 的三氧化二锑（ Sb_2O_3 ）溶解于 80ml 盐酸（4.1）中，转入 1000ml 容量瓶中，补加 120ml 盐酸（4.1），用实验用水定容至标线，混匀。

4.16.2 锑标准中间液： $\rho = 1.00\text{mg/L}$

移取锑标准贮备液（4.16.1）5.00ml，置于 500ml 的容量瓶中，加入 100ml 盐酸溶液（4.6），用实验用水定容至标线，混匀。

4.16.3 锑标准使用液： $\rho = 100.0\mu\text{g/L}$

移取 10.00ml 锑标准中间液（4.16.2），置于 100ml 容量瓶中，加入 20ml 盐酸溶液（4.6），用实验用水定容至标线，混匀。用时现配。

4.17 载气和屏蔽气：氩气（纯度 $\geq 99.99\%$ ）。

4.18 慢速定量滤纸

5 仪器和设备

5.1 具有温度控制和程序升温功能的微波消解仪，温度精度可达 $\pm 2.5^\circ\text{C}$ 。

5.2 原子荧光光度计应符合 GB/T 21191 的规定，具汞、砷、硒、铋、锑的元素灯。

5.3 恒温水浴装置

5.4 分析天平：精度为 0.0001g。

5.5 实验室常用设备。

6 样品

6.1 样品的采集

按照 HJ/T166 的相关规定进行土壤样品的采集；按照 GB17378.3 的相关规定进行沉积物样品的采集。

6.2 样品的制备

按照 HJ/T 166 和 GB 17378.3 要求，将采集后样品在实验室中风干、破碎、过筛、保存。样品采集、运输、制备和保存过程应避免沾污和待测元素损失。

6.3 试样的制备

称取风干、过筛的样品 0.1~0.5g（精确至 0.0001g。样品中元素含量低时，可将样品称取量提高至 1.0g）置于溶样杯中，用少量实验用水润湿。在通风橱中，先加入 6mL 盐酸（4.1），再慢慢加入 2mL 硝酸（4.2），混匀使样品与消解液充分接触。若有剧烈化学反应，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的炉腔中，确认主控消解罐上的温度传感器及压力传感器均已与系统连接好。按照表 1 推荐的升温程序进行微波消解，程序结束后冷却。待罐内温度降至室温后在通风橱中取出，缓慢泄压放气，打开消解罐盖。

表 1 微波消解升温程序

步骤	升温时间 (min)	目标温度 (°C)	保持时间 (min)
1	5	100	2
2	5	150	3
3	5	180	25

把玻璃小漏斗插于 50mL 容量瓶的瓶口，用慢速定量滤纸将消解后溶液过滤、转移入容量瓶中，实验用水洗涤溶样杯及沉淀，将所有洗涤液并入容量瓶中，最后用实验用水定容至标线，混匀。

6.4 试料的制备

分取 10.0mL 试液（6.3）置于 50mL 容量瓶中，按照表 2 加入盐酸（4.1）、硫脲和抗坏血酸混合溶液（4.10），混匀。室温放置 30min，用实验用水定容至标线，混匀。

表 2 定容 50mL 时试剂加入量

单位：mL

名称	汞	砷、铋、锑	硒
盐酸（4.1）	2.5	5.0	10.0
硫脲和抗坏血酸混合溶液（4.10）	—	10.0	—

注：室温低于 15°C 时，置于 30°C 水浴中保温 20min。

6.5 样品干物质含量和含水率的测定

按照 HJ 613 测定土壤样品的干物质含量，按照 GB17378.5 测定沉积物样品的含水率。

7 分析步骤

7.1 原子荧光光度计的调试

原子荧光光度计开机预热，按照仪器使用说明书设定灯电流、负高压、载气流量、屏蔽气流量等工作参数，参考条件见表 3。

表 3 原子荧光光度计的工作参数

元素名称	灯电流 (mA)	负高压 (V)	原子化器温度 (°C)	载气流量 (mL/min)	屏蔽气流量 (mL/min)	灵敏线波长 (nm)
汞	15~40	230~300	200	400	800~1000	253.7
砷	40~80	230~300	200	300~400	800	193.7
硒	40~80	230~300	200	350~400	600~1000	196.0
铋	40~80	230~300	200	300~400	800~1000	306.8
锑	40~80	230~300	200	200~400	400~700	217.6

7.2 校准

7.2.1 校准系列的制备

7.2.1.1 汞的校准系列

分别移取 0.50、1.00、2.00、3.00、4.00、5.00ml 汞标准使用液 (4.12.3) 于 50ml 容量瓶中, 分别加入 2.5ml 盐酸 (4.1), 用实验用水定容至标线, 混匀。

7.2.1.2 砷的校准系列

分别移取 0.50、1.00、2.00、3.00、4.00、5.00ml 砷标准使用液 (4.13.3) 于 50ml 容量瓶中, 分别加入 5.0ml 盐酸 (4.1)、10.0ml 硫脲和抗坏血酸混合溶液 (4.10), 室温放置 30min (室温低于 15°C 时, 置于 30°C 水浴中保温 20min), 用实验用水定容至标线, 混匀。

7.2.1.3 硒的校准系列

分别移取 0.50、1.00、2.00、3.00、4.00、5.00ml 硒标准使用液 (4.14.3) 于 50ml 容量瓶中, 分别加入 10.0ml 盐酸 (4.1), 室温放置 30min (室温低于 15°C 时, 置于 30°C 水浴中保温 20min), 用实验用水定容至标线, 混匀。

7.2.1.4 铋的校准系列

分别移取 0.50、1.00、2.00、3.00、4.00、5.00ml 铋标准使用液 (4.15.3) 于 50ml 容量瓶中, 分别加入 5.0ml 盐酸 (4.1)、10.0ml 硫脲和抗坏血酸混合溶液 (4.10), 用实验用水定容至标线, 混匀。

7.2.1.5 锑的校准系列

分别移取 0.50、1.00、2.00、3.00、4.00、5.00ml 锑标准使用液 (4.16.3) 于 50ml 容量瓶中, 分别加入 5.0ml 盐酸 (4.1)、10.0ml 硫脲和抗坏血酸混合溶液 (4.10), 室温放置 30min (室温低于 15°C 时, 置于 30°C 水浴中保温 20min), 用实验用水定容至标线, 混匀。

汞、砷、硒、铋、锑的校准系列溶液浓度见表 4。

表 4 各元素校准系列溶液浓度

单位: $\mu\text{g/L}$

元素	标准系列						
汞	0.00	0.10	0.20	0.40	0.60	0.80	1.00
砷	0.00	1.00	2.00	4.00	6.00	8.00	10.00
硒	0.00	1.00	2.00	4.00	6.00	8.00	10.00
铋	0.00	1.00	2.00	4.00	6.00	8.00	10.00
锑	0.00	1.00	2.00	4.00	6.00	8.00	10.00

7.3 绘制校准曲线

以硼氢化钾溶液 (4.9.1 或 4.9.2) 为还原剂、5+95 盐酸溶液 (4.5) 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。用扣除零浓度空白的校准系列原子荧光强度为纵坐标，溶液中相对应的元素浓度（ $\mu\text{g/L}$ ）为横坐标，绘制校准曲线。

7.4 空白试验

按照 6.3、6.4 和 7.5 相同的试剂和步骤进行空白试验。

7.5 测定

将制备好的试料导入原子荧光光度计中，按照与绘制校准曲线相同仪器工作条件进行测定。如果被测元素浓度超过校准曲线浓度范围，应稀释后重新进行测定。

同时将制备好的空白试料导入原子荧光光度计中，按照与绘制校准曲线相同仪器工作条件进行测定。

8 结果计算与表示

8.1 结果计算

8.1.1 土壤样品的结果计算

土壤中元素（汞、砷、硒、铋、锑）含量 ω_1 （ mg/kg ）按照公式（1）进行计算：

$$\omega_1 = \frac{(\rho - \rho_0) \times V_0 \times V_2}{m \times w_{dm} \times V_1} \times 10^{-3} \quad (1)$$

式中： ω_1 ——土壤中元素的含量， mg/kg ；

ρ ——由校准曲线查得测定试液中元素的浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

ρ_0 ——空白溶液中元素的测定浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

V_0 ——微波消解后试液的定容体积；

V_1 ——分取试液的体积， mL ；

V_2 ——分取后测定试液的定容体积， mL ；

m ——称取样品的质量， g ；

w_{dm} ——样品的干物质含量， $\%$ 。

8.1.2 沉积物样品的结果计算

沉积物中元素（汞、砷、硒、铋、锑）含量（ mg/kg ）按照公式（2）进行计算：

$$\omega_2 = \frac{(\rho - \rho_0) \times V_0 \times V_2}{m \times (1 - f) \times V_1} \times 10^{-3} \quad (2)$$

式中： ω_2 ——沉积物中元素的含量， mg/kg ；

ρ ——由校准曲线查得测定试液中元素的浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

ρ_0 ——空白溶液中元素的测定浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

V_0 ——微波消解后试液的定容体积；

V_1 ——分取试液的体积， mL ；

V_2 ——分取后测定试液的定容体积， mL ；

m ——称取样品的质量， g ；

f ——样品的含水率， $\%$ 。

8.2 结果表示

当测定结果小于1mg/kg时，小数点后数字最多保留至三位；当测定结果大于1mg/kg时，保留三位有效数字。

9 精密度和准确度

9.1 精密度

由六家实验室对汞、砷、硒、铋、锑的标准样品进行测定，实验室内相对标准偏差（%）分别为汞 1.44~11.7、砷 0.67~8.91、硒 0.79~23.1、铋 1.47~19.4、锑 1.83~11.7；实验室间相对标准偏差（%）分别为汞 3.42~11.2、砷 3.14~4.44、硒 3.92~9.46、铋 4.92~7.59、锑 3.35~9.95；重复性限（mg/kg）分别为汞 0.003~0.006、砷 0.298~3.03、硒 0.013~0.025、铋 0.019~0.299、锑 0.049~0.363；再现性限（mg/kg）分别为汞 0.003~0.007、砷 0.320~3.55、硒 0.017~0.029、铋 0.019~0.485、锑 0.068~0.655。精密度试验汇总结果详见附录 A。

9.2 准确度

由六家实验室对汞、砷、硒、铋、锑的标准样品进行测定，相对误差（%）分别为汞-12.5~12.5、砷-7.5~4.7、硒-25.0~8.6、铋-12.7~8.8、锑-15.8~11.1。准确度试验汇总结果详见附录 A。

10 质量保证和质量控制

- 10.1 每批样品至少测定 2 个全程空白，空白样品需使用和样品完全一致的消解程序，测定结果应低于方法测定下限。
- 10.2 根据批量大小，每批样品需测定 1~2 个含目标元素的标准物质，测定结果必须在可以控制的范围内。
- 10.3 在每批次（小于 10 个）或每 10 个样品中，应至少做 10%样品的重复消解。
- 10.4 若样品消解过程产生压力过大造成泄压而破坏其密闭系统，则此样品数据不应采用。
- 10.5 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，应按照规定委托有资质的单位进行处置。

12 注意事项

- 12.1 硝酸和盐酸具有强腐蚀性，样品消解过程应在通风橱内进行，实验人员应注意佩戴防护器具。
- 12.2 实验所用的玻璃器皿均需用（1+1）硝酸溶液浸泡24小时后，依次用自来水、实验用水洗净。
- 12.3 消解罐的日常清洗和维护步骤：先进行一次空白消解（加入6mL盐酸（4.1），再慢慢加入2mL硝酸（4.2），混匀。），以去除内衬管和密封盖上的残留；用水和软刷仔细清洗内衬管和压力套管；将内衬管和陶瓷外套管放入烘箱，在200~250 °C温度下加热至少4小时，然后在室温下自然冷却。

附录 A

(资料性附录)

精密度和准确度汇总数据

六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	平均值 (mg/kg)	保证值 (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 (%)	相对误差 最终值 (%)
汞	0.012	0.011±0.002	4.56~11.7	5.00	0.003	0.003	0~10.6	6.3±9.9
	0.038	0.037±0.004	1.44~11.1	3.42	0.006	0.007	-2.7~7.2	3.0±6.7
	0.016	0.016±0.003	5.56~11.0	11.2	0.004	0.006	-12.5~12.5	0.3±18.8
砷	1.90	2.0±0.2	2.58~7.42	3.14	0.298	0.320	-7.5~0	-3.0±6.2
	18.0	18±2	1.33~8.91	4.44	3.03	3.55	-6.1~3.7	-0.7±7.8
	10.6	10.7±0.8	0.67~4.42	3.79	0.789	1.34	-5.3~4.7	-0.7±7.5
硒	0.037	0.040±0.011	2.56~23.1	9.46	0.015	0.017	-25.0~-2.5	-7.5±17.6
	0.15	0.15	3.23~8.96	3.92	0.025	0.029	-6.7~6.7	0.9±10.2
	0.091	0.093±0.012	0.79~8.30	6.15	0.013	0.020	-8.6~8.6	-3.3±12.9
铋	0.054	0.057±0.010	2.69~19.4	7.59	0.019	0.019	-12.7~8.8	-4.4±14.6
	2.90	3.0±0.3	1.47~5.05	4.92	0.299	0.485	-7.8~6.3	-3.2±10.3
锑	0.18	0.19±0.05	6.50~11.7	9.95	0.049	0.068	-15.8~5.3	-2.8±20.1
	2.60	2.7±0.4	1.83~8.07	7.69	0.363	0.655	-11.7~11.1	-1.8±16.2
	0.96	1.0	2.28~8.20	3.35	0.137	0.154	-7.7~0	-4.4±6.2