

团 体 标 准

T/HNAEPI 006-2022

土壤和沉积物 砷、汞、硒、锑、铋的测 定 水浴/原子荧光法

Soil and Sediment–Determination of arsenic, mercury, selenium, bismuth,
antimony–Water bath / Atomic Fluorescence Spectrophotometry

（征集意见稿）

2022-XX-XX 发布

2022-XX-XX 实施

湖南省环境保护产业协会 发布

目 次

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.....	2
6 仪器和设备.....	2
7 样品.....	3
8 分析步骤.....	3
9 结果计算与表示.....	5
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

本文件按照 GB/T 1.1-2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

本文件由湖南省环境保护产业协会提出并归口。

本文件主要起草单位：湖南省生态环境监测中心、湖南省岳阳生态环境监测中心、湖南品标华测检测技术有限公司。

本文件主要起草人：吴丁、林海兰、黄钟霆、李照全、庄琼华、黄卫、朱丹丹、张州、黎智煌、吴娟、李怡、夏亮、陈超、张康。

本文件为首次发布。

土壤和沉积物 砷、汞、硒、锑、铋的测定 水浴/原子荧光法

警告：配制砷和汞等剧毒物质的标准溶液时，应避免与皮肤直接接触。实验中使用的硝酸具有腐蚀性和强氧化性，盐酸具有强挥发性和腐蚀性，操作时应按规定要求佩戴防护用品；试剂配制和试样制备过程须在通风橱中进行操作，避免酸雾吸入呼吸道和接触皮肤或衣物。

1 适用范围

本文件规定了测定土壤和沉积物中砷、汞、硒、锑、铋的水浴/原子荧光法。

本文件适用于土壤和沉积物中的砷、汞、硒、锑、铋的测定，但不包括海洋沉积物中砷、汞、硒、锑、铋的测定。

当土壤和沉积物样品的称样量为 0.5000 g 时，5 种金属元素的方法检出限为 0.005 mg/kg~0.04 mg/kg，测定下限为 0.02 mg/kg~0.16 mg/kg。各元素的方法检出限和测定下限详见附录 A。

2 规范性引用文件

本文件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文件。

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
HJ 494	水质 采样技术指导
HJ 613	土壤 干物质和水分的测定

3 方法原理

土壤和沉积物样品经王水沸水浴消解，在盐酸介质中将硒（VI）还原为硒（IV）、铋（V）还原为铋（III），加入硫脲+抗坏血酸混合溶液将砷（V）还原为砷（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，砷、硒、锑和铋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（砷、汞、硒、锑、铋）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 干扰和消除

4.1 酸性介质中能与硼氢化钾反应生成氢化物的元素会相互影响产生干扰，加入硫脲和抗坏血酸基本可以消除干扰。

4.2 物理干扰消除。选用双层结构石英管原子化器，内外两层均通氩气，外面形成保护层隔绝空气，使待测元素的基态原子不与空气中的氧和氮碰撞，降低荧光猝灭对测定的影响。

5 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。

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

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

5.3 氢氧化钠或氢氧化钾。

5.4 硼氢化钾。

5.5 金属砷、汞、硒、锑、铋(99.9%以上)。

5.6 硫脲。

5.7 抗坏血酸, 分析纯。

5.8 硝酸(1+1)

5.9 王水(1+1)

量取3体积盐酸(5.2)和1体积硝酸(5.1)混合后,加入4体积水,摇匀。

5.10 砷、汞、硒、锑、铋标准贮备液: $\rho=100 \text{ mg/L}$

使用市售的标准溶液;或分别准确称取1.0000 g 金属汞、砷、硒、锑、铋(5.5),用30 ml 硝酸(1+1)(5.8)加热溶解,冷却,用水定容至1 L。

5.11 砷、汞、硒、锑、铋标准中间液: $\rho=1.0 \text{ mg/L}$

准确吸取1.00 ml 砷、汞、硒、锑、铋标准贮备液(5.10)于100 ml 容量瓶中,加入3 ml 盐酸(5.2),用水定容至标线,摇匀。

5.12 砷、汞、硒、铋、锑标准使用液: $\rho=100.0 \mu\text{g/L}$

准确吸取10.0 ml 汞、砷、硒、铋、锑标准中间液(5.11)于100 ml 容量瓶中,加入3 ml 盐酸(5.2),用水定容至标线,摇匀。

5.13 硫脲+抗坏血酸溶液

称取10 g 硫脲(5.6)、5 g 抗坏血酸(5.7),用100 ml 水溶解,混匀。

5.14 硼氢化钾溶液 A

称取2.5 g 氢氧化钠(或氢氧化钾)(5.3)放入盛有500 ml 水的烧杯中,玻璃棒搅拌待完全溶解后再加入称好的5.0 g 硼氢化钾(5.4),搅拌溶解,现配现用。

5.15 硼氢化钾溶液 B

称取0.25 g 氢氧化钠(或氢氧化钾)(5.3)放入盛有500 ml 水的烧杯中,玻璃棒搅拌待完全溶解后再加入称好的0.5 g 硼氢化钾(5.4),搅拌溶解,现配现用。

5.16 载气和屏蔽气: 氩气(纯度>99.99%)。

6 仪器和设备

6.1 原子荧光光度计: 仪器性能指标应符合 GB/T 21191 的规定

6.2 元素灯(砷、汞、硒、锑、铋)

6.3 恒温水浴锅(可控温)

6.4 分析天平: 精度为0.0001 g

6.5 尼龙筛: 10 目和100 目

6.6 其他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 HJ 494 的相关规定进行水体沉积物样品的采集，按照 HJ/T 166 中土壤的保存方式进行水体沉积物样品保存。

7.2 样品的制备

将样品置于风干盘中，平摊成 2 cm~3 cm 厚的薄层，先剔除异物，适时压碎和翻动，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

按照 HJ 613 进行土壤样品干物质含量的测定；按照 GB 17378.5 进行沉积物样品含水率的测定。

7.4 试样的制备

准确称取 0.2~0.5 g（精确至 0.0001 g）样品（7.2），置于 50 ml 具塞比色管中，加入 10 ml 王水(1+1)，加塞于水浴锅中煮沸 2 h，期间摇动 3~4 次。取下冷却，用水定容至刻度，摇匀静置，取上清液经适当稀释后再进行测试。试样制备后尽快上机测试。

7.5 空白试样的制备

不称取样品，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 仪器工作条件

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，推荐参考条件如下见表 1。

表 1 仪器参考测试条件

元素	灯电流 (mA)	负高压 (V)	原子化温度 (°C)	载气流量 (ml/min)	屏蔽气流量 (ml/min)	波长 (nm)
砷	60	270	200	400	800	193.7
汞	30	270	200	550	800	253.7
硒	100	270	200	400	800	196.0
锑	80	270	200	400	800	217.6
铋	60	270	200	400	800	306.8

仪器条件优化原则：对于砷、硒、锑和铋元素，以 1.0 µg/L 的标准溶液，能产生 100 左右荧光强度为宜；对于汞元素，0.10 µg/L 的标准溶液，产生 100 左右荧光强度为宜。对于测定低浓度含量的汞、砷、硒、锑和铋，应适当调高仪器灵敏度，并采用低浓度标准曲线测量。

8.2 标准曲线的建立

8.2.1 标准曲线的制备

(1) 砷、锑标准曲线的制备

准确移取标准使用液 (5.12) 0.00、0.50、1.00、2.50、5.00、10.0 ml 于 50.0 ml 容量瓶中, 加入 5 ml 盐酸, 5 ml 硫脲+抗坏血酸混合溶液 (5.13), 用超纯水定容至标线, 摇匀, 其浓度为 0.00、1.00、2.00、5.00、10.0 和 20.0 $\mu\text{g/L}$ 。砷、锑的标准曲线现配现用。

(2) 硒、铋标准曲线的制备

准确移取标准使用液 (5.12) 0.00、0.25、0.50、1.25、2.50、5.00 ml 于 50.0 ml 容量瓶中, 加入 10 ml 王水 (1+1) (5.9), 用超纯水定容至标线, 摇匀, 其浓度为 0.00、0.50、1.00、2.00、5.00 和 10.0 $\mu\text{g/L}$ 。硒、铋的标准曲线可以放置一个月。

(3) 汞标准曲线的制备

准确移取标准使用液 (5.12) 0.00、0.10、0.20、0.50、1.00 ml 于 100.0 ml 容量瓶中, 加入 10 ml 王水 (1+1) (5.9), 用超纯水定容至标线, 摇匀, 其浓度为 0.00、0.10、0.20、0.50、1.00 和 2.00 $\mu\text{g/L}$ 。汞的标准曲线现配现用。

注: 可根据仪器灵敏度或试样的浓度范围配制成其他浓度水平的标准系列, 至少配制 6 个浓度点 (含零浓度点)。

8.2.2 绘制标准曲线

按照仪器参考条件, 以硼氢化钾溶液 (5.14 或 5.15) 为还原剂、5%盐酸为载流, 由低浓度到高浓度顺次测定标准系列标准溶液的原子荧光强度。用扣除空白的标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, 绘制标准曲线。

注: 硼氢化钾溶液 A (5.14) 适用于测定砷、硒、铋、锑的含量, 硼氢化钾溶液 B (5.15) 适用于测定汞的含量。

8.3 试样测定

(1) 汞、铋、硒: 取王水 (1+1) 水浴消解后的上清液 (7.4) 直接上机测定, 如果超出曲线则取适量上清液, 用 20%王水 (1+1) 稀释后按照与绘制标准曲线相同仪器分析条件测定。

(2) 砷、锑: 移取一定量 (如 5.0 ml) 水浴消解后的上清液 (7.4) 置于 10.0 ml 比色管中, 加入 1 ml 盐酸 (5.2)、1 ml 硫脲+抗坏血酸混合溶液 (5.13), 用超纯水定容至标线, 混匀。室温放置 30 min; 当室温低于 15 $^{\circ}\text{C}$ 时, 应置于 30 $^{\circ}\text{C}$ 水浴中保温 20 min。然后按照与绘制标准曲线相同仪器分析条件测定。

8.4 空白试样测定

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 土壤样品中待测元素的含量 w_1 (mg/kg), 按照式 (1) 进行计算。

$$w_1 = \frac{(\rho \times f - \rho_0) \times V}{m \times w_{dm}} \times 10^{-3} \quad (1)$$

式中： w_1 ——土壤样品中待测元素的含量，mg/kg；

ρ ——由标准曲线查得的试样中元素的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

ρ_0 ——实验室空白试样中对应元素的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

V ——消解后试样的定容体积，ml；

f ——试样的稀释倍数；

m ——称取过筛后样品的质量，g；

w_{dm} ——土壤样品干物质的含量，%。

9.2 沉积物样品中待测元素的含量 w_2 (mg/kg)，按照式 (2) 进行计算。

$$w_2 = \frac{(\rho \times f - \rho_0) \times V}{m \times (1 - w_{H_2O})} \times 10^{-3} \quad (2)$$

式中： w_2 ——沉积物样品中待测元素的含量，mg/kg；

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

ρ_0 ——实验室空白试样中对应元素的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

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，%。

9.3 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 准确度

10.1 精密度

六家实验室采用水浴消解法对含 5 种元素的 GSS-13、GSS-16、衡阳土壤 1、衡阳土壤 2、GSD-8a、GSD-5a、澧县沉积物 1 和澧县沉积物 2 等 8 种统一样品进行了 6 次重复测定，各金属元素实验室内相对标准偏差范围为 0~18%，实验室间相对标准偏差范围为 2.3%~23%，重复性限范围为 0.003~6.8 mg/kg，再现性限范围为 0.005~10 mg/kg。精密度数据参见附录 B。

10.2 正确度

六家实验室采用水浴消解法对含 4 种元素的 GSS-13、GSS-16、GSD-8a、GSD-5a 等 4 种统一样品进行了 6 次重复测定，各金属元素的相对误差范围为-7.5%~8.8%，相对误差最终值为-21%~30%。正确度数据参见附录 B。

11 质量保证和质量控制

11.1 每批样品至少应分析 2 个空白试样。空白值应符合下列的情况之一才能被认为是可接受的：1) 空白值应低于方法检出限；2) 低于标准限值的 10%；3) 低于每一批样品最低测定值的 10%。

11.2 每次分析应建立标准曲线，曲线的相关系数应大于 0.999。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应 $\leq 10\%$ ，否则应查找原因或重新建立标准曲线。每批样品分析完毕后，应进行一次曲线最低点的分析，其测定结果与实际浓度值相对偏差应 $\leq 20\%$ 。

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应 $\leq 25\%$ 。

11.4 每 20 个样品或每批样品（少于 20 个/批）插入 1 个土壤或沉积物标准样品，测定结果与标准样品标准值的相对误差绝对值应 $\leq 25\%$ 。

12 废物处理

实验过程中产生的废液和废物，应置于密闭容器中分类保管，委托有资质的单位进行处理。

13 注意事项

13.1 在盐酸、硝酸等酸中常含有杂质（砷、汞等），因此实验中必须采用较高纯度的酸。在实验之前必须认真挑选，可将待使用的酸按标准空白的酸度在仪器上进行测试，选用荧光强度较低的酸。如果空白值过高，将影响工作曲线的线性、方法的检出限和测量的准确度。一批样品中，配制标准溶液和样品消解应使用同一瓶试剂。

13.2 分析过程中，样品酸度、标准曲线酸度及全程序空白酸度应保持一致。

13.3 实验所有器皿都需要用 10%硝酸浸泡 24 小时后使用，用去离子水洗净后方可使用。对于汞分析，消解用比色管可以先采用王水水浴煮 1 小时后，分别用纯水、超纯水清洗，自然晾干后直接使用，可有效消除汞的残留。

13.4 当向比色管中加入酸溶液时，应观察比色管内的反应情况，若有剧烈的化学反应，待反应结束后再将比色管塞子塞住。

附录 A
(规范性附录)
方法检出限和测定下限

表 A.1 为本文件的方法检出限和测定下限。

表 A.1 方法检出限和测定下限

单位: mg/kg

元素	检出限	测定下限
As	0.02	0.08
Hg	0.005	0.02
Se	0.01	0.04
Sb	0.04	0.16
Bi	0.02	0.08

附录 B
(资料性附录)
方法的精密度和正确度

表 B.1~B.2 为本文件的精密度和正确度汇总表。

表 B.1 精密度汇总

元素	样品	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 (mg/kg)	再现性限 (mg/kg)
As	GSS-13	10.5	0.94~6.8	4.6	1.0	1.6
	GSS-16	16.9	0.43~7.0	2.3	1.7	1.9
	土壤 1	14.9	1.1~3.4	7.4	0.89	3.2
	土壤 2	9.15	1.2~4.2	12	0.65	3.0
	GSD-8a	7.10	0.86~4.0	3.2	0.55	0.81
	GSD-5a	75.2	0.69~5.7	3.2	6.8	9.1
	沉积物 1	34.6	1.4~3.9	10	2.5	10
	沉积物 2	16.7	1.1~4.0	9.0	1.4	4.4
Hg	GSS-13	0.052	1.5~6.9	4.7	0.004	0.008
	GSS-16	0.492	0~7.7	12	0.053	0.17
	土壤 1	0.273	0.69~9.5	9.1	0.040	0.079
	土壤 2	0.145	1.6~6.6	6.2	0.018	0.030
	GSD-8a	0.024	1.6~7.3	5.6	0.003	0.005
	GSD-5a	0.288	1.6~5.5	4.9	0.031	0.049
	沉积物 1	0.189	2.5~12	17	0.037	0.095
	沉积物 2	0.133	1.5~18	11	0.033	0.052
Se	GSS-13	0.156	1.1~5.6	9.0	0.02	0.04
	GSS-16	0.472	1.0~4.0	7.2	0.03	0.10
	土壤 1	0.694	1.4~4.3	18	0.07	0.36
	土壤 2	0.391	0.78~4.9	14	0.04	0.16
	GSD-8a	0.135	0.67~12	7.5	0.03	0.04
	GSD-5a	0.366	0.64~5.7	6.0	0.04	0.07
	沉积物 1	4.60	0.34~17	8.6	1.1	1.5
	沉积物 2	0.642	0.68~6.8	16	0.06	0.29
Sb	GSS-13	0.859	0.83~7.0	4.4	0.09	0.14
	GSS-16	1.67	0.66~5.2	4.4	0.20	0.28
	土壤 1	1.86	0.19~7.1	4.6	0.22	0.34
	土壤 2	2.03	0.14~4.7	12	0.19	0.69
	GSD-8a	1.41	0.83~11	8.2	0.07	0.10
	GSD-5a	8.82	0.80~10	8.9	1.1	2.4
	沉积物 1	1.84	0.30~8.7	4.8	0.22	0.32
	沉积物 2	0.963	0.48~5.1	13	0.10	0.35
Bi	GSS-13	0.285	1.0~5.5	2.8	0.03	0.03
	GSS-16	1.42	0.76~4.0	5.2	0.09	0.22
	土壤 1	1.02	0.53~4.7	12	0.09	0.35
	土壤 2	1.49	0.70~1.4	11	0.05	0.47
	GSD-8a	0.177	0.51~6.2	5.8	0.01	0.03
	GSD-5a	3.07	0.81~4.0	2.9	0.21	0.31
	沉积物 1	0.462	0.54~2.8	21	0.02	0.28
	沉积物 2	0.486	0.28~2.3	8.0	0.02	0.11

表 B.2 正确度汇总

元素	样品	平均值 (mg/kg)	相对误差%	相对误差最终值%
As	GSS-13	10.5	-1.3	-10~7.7
	GSS-16	16.9	-5.9	-10~-1.7
	GSD-8a	7.12	-2.5	-9.2~4.3
	GSD-5a	75.1	1.5	-4.8~7.8
Hg	GSS-13	0.052	-0.33	-9.6~9.0
	GSS-16	0.492	8.8	-13~30
	GSD-8a	0.024	1.5	-9.0~12
	GSD-5a	0.288	-0.59	-10~9.2
Se	GSS-13	0.16	-2.9	-21~15
	GSS-16	0.47	-7.5	-21~5.9
	GSD-8a	0.14	-3.7	-18±10
	GSD-5a	0.37	-1.1	-13~11
Sb	GSS-13	0.85	-1.1	-7.6~5.4
	GSS-16	1.66	-0.14	-9.7~9.4
	GSD-8a	0.37	-1.6	-18~15
	GSD-5a	8.86	-0.49	-16~15
Bi	GSS-13	0.29	-1.7	-7.2~3.8
	GSS-16	1.44	-0.63	-12~11
	GSD-8a	0.18	-1.5	-13~9.9
	GSD-5a	3.05	2.1	-3.6~7.9