



中华人民共和国国家环境保护标准

HJ 491-2019
代替 HJ 491-2009

土壤和沉积物 铜、锌、铅、镍、铬的测定 火焰原子吸收分光光度法

**Soil and sediment—Determination of copper, zinc, lead, nickel and
chromium—Flame atomic absorption spectrophotometry**

(发布稿)

本电子版为发布稿。请以中国环境出版集团出版的正式标准文本为准。

2019-05-12 发布

2019-09-01 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.....	2
6 仪器和设备.....	3
7 样品.....	3
8 分析步骤.....	5
9 结果计算与表示.....	6
10 精密度和准确度.....	6
11 质量保证和质量控制.....	8
12 废物处理.....	9
13 注意事项.....	9
附录 A（资料性附录） 方法精密度和准确度	10

前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》和《中华人民共和国土壤污染防治法》，保护生态环境，保障人体健康，规范土壤和沉积物中铜、锌、铅、镍和铬的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定土壤和沉积物中铜、锌、铅、镍和铬的火焰原子吸收分光光度法。

本标准是对《土壤质量 铜、锌的测定 火焰原子吸收分光光度法》(GB/T 17138-1997)和《土壤质量 镍的测定 火焰原子吸收分光光度法》(GB/T 17139-1997)的第一次修订，是对《土壤 总铬的测定 火焰原子吸收分光光度法》(HJ 491-2009)的第二次修订。

主要修订内容如下：

——整合了以上三个标准，同时增加了铅的测定；

——适用范围增加了沉积物；

——增加了微波消解和石墨电热消解两种前处理方法；

——规范了精密度和准确度的表达；

——增加了质量保证和质量控制要求。

本标准的附录A为资料性附录。

自本标准实施之日起，《土壤 总铬的测定 火焰原子吸收分光光度法》(HJ 491-2009)废止；《土壤质量 铜、锌的测定 火焰原子吸收分光光度法》(GB/T 17138-1997)和《土壤质量 镍的测定 火焰原子吸收分光光度法》(GB/T 17139-1997)在相应的环境质量标准和污染物排放(控制)标准实施中停止执行。

本标准由生态环境部生态环境监测司、法规与标准司组织修订。

本标准起草单位：南京市环境监测中心站。

本标准验证单位：江苏省环境监测中心、江苏省理化测试中心、国土资源部南京矿产资源监督检测中心、镇江市环境监测中心站、苏州市环境监测中心和连云港市环境监测中心站。

本标准生态环境部2019年5月12日批准。

本标准自2019年9月1日起实施。

本标准由生态环境部解释。

土壤和沉积物 铜、锌、铅、镍、铬的测定

火焰原子吸收分光光度法

警告：实验中使用的高氯酸、硝酸具有强氧化性和腐蚀性，盐酸、氢氟酸具有强挥发性和强腐蚀性，试剂配制和样品消解应在通风橱内进行；操作时应按要求佩戴防护器具，避免吸入呼吸道或接触皮肤和衣物。

1 适用范围

本标准规定了测定土壤和沉积物中铜、锌、铅、镍和铬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铜、锌、铅、镍和铬的测定。

当取样量为 0.2 g、消解后定容体积为 25 ml 时，铜、锌、铅、镍和铬的方法检出限分别为 1 mg/kg、1 mg/kg、10 mg/kg、3 mg/kg 和 4 mg/kg，测定下限分别为 4 mg/kg、4 mg/kg、40 mg/kg、12 mg/kg 和 16 mg/kg。

2 规范性引用文件

本标准引用了下列文件或其中的条款。凡是不注日期的引用文件，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 166 土壤环境监测技术规范

3 方法原理

土壤和沉积物经酸消解后，试样中铜、锌、铅、镍和铬在空气-乙炔火焰中原子化，其基态原子分别对铜、锌、铅、镍和铬的特征谱线产生选择性吸收，其吸收强度在一定范围内与铜、锌、铅、镍和铬的浓度成正比。

4 干扰和消除

4.1 低于 1000 mg/L 的铁对锌的测定无干扰。

4.2 低于 2000 mg/L 的钾、钠、镁、铁、铝和低于 1000 mg/L 的钙对铅的测定无干扰。

4.3 使用 232.0 nm 作测定镍的吸收线时，存在波长相近的镍三线光谱影响，选择 0.2 nm 的光谱通带可减少影响。

4.4 本标准条件下，使用还原性火焰，土壤和沉积物中共存的常见元素对铬的测定无干扰。

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去离子水。

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

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 金属铜：光谱纯。

5.6 金属锌：光谱纯。

5.7 金属铅：光谱纯。

5.8 金属镍：光谱纯。

5.9 金属铬：光谱纯。

5.10 盐酸溶液：1+1。

5.11 硝酸溶液：1+1。

5.12 硝酸溶液：1+99。

5.13 铜标准贮备液： $\rho(\text{Cu}) = 1000 \text{ mg/L}$ 。

称取 1 g（精确到 0.1 mg）金属铜（5.5），用 30 ml 硝酸溶液（5.11）加热溶解，冷却后用水定容至 1 L。贮存于聚乙烯瓶中，4℃以下冷藏保存，有效期两年。也可直接购买市售有证标准溶液。

5.14 锌标准贮备液： $\rho(\text{Zn}) = 1000 \text{ mg/L}$ 。

称取 1 g（精确到 0.1 mg）金属锌（5.6），用 40 ml 盐酸（5.1）加热溶解，冷却后用水定容至 1 L。贮存于聚乙烯瓶中，4℃以下冷藏保存，有效期两年。也可直接购买市售有证标准溶液。

5.15 铅标准贮备液： $\rho(\text{Pb}) = 1000 \text{ mg/L}$ 。

称取 1 g（精确到 0.1 mg）金属铅（5.7），用 30 ml 硝酸溶液（5.11）加热溶解，冷却后用水定容至 1 L。贮存于聚乙烯瓶中，4℃以下冷藏保存，有效期两年。也可直接购买市售有证标准溶液。

5.16 镍标准贮备液： $\rho(\text{Ni}) = 1000 \text{ mg/L}$ 。

称取 1 g（精确到 0.1 mg）金属镍（5.8），用 30 ml 硝酸溶液（5.11）加热溶解，冷却后用水定容至 1 L。贮存于聚乙烯瓶中，4℃以下冷藏保存，有效期两年。也可直接购买市售有证标准溶液。

5.17 铬标准贮备液： $\rho(\text{Cr}) = 1000 \text{ mg/L}$ 。

称取 1 g（精确到 0.1 mg）金属铬（5.9），用 30 ml 盐酸溶液（5.10）加热溶解，冷却后用水定容至 1 L。贮存于聚乙烯瓶中，4℃以下冷藏保存，有效期两年。也可直接购买市售有证标准溶液。

5.18 铜标准使用液： $\rho(\text{Cu})=100\text{ mg/L}$ 。

准确移取铜标准贮备液（5.13）10.00 ml 于 100 ml 容量瓶中，用硝酸溶液（5.12）定容至标线，摇匀。贮存于聚乙烯瓶中，4℃以下冷藏保存，有效期一年。

5.19 锌标准使用液： $\rho(\text{Zn})=100\text{ mg/L}$ 。

准确移取锌标准贮备液（5.14）10.00 ml 于 100 ml 容量瓶中，用硝酸溶液（5.12）定容至标线，摇匀。贮存于聚乙烯瓶中，4℃以下冷藏保存，有效期一年。

5.20 铅标准使用液： $\rho(\text{Pb})=100\text{ mg/L}$ 。

准确移取铅标准贮备液（5.15）10.00 ml 于 100 ml 容量瓶中，用硝酸溶液（5.12）定容至标线，摇匀。贮存于聚乙烯瓶中，4℃以下冷藏保存，有效期一年。

5.21 镍标准使用液： $\rho(\text{Ni})=100\text{ mg/L}$ 。

准确移取镍标准贮备液（5.16）10.00 ml 于 100 ml 容量瓶中，用硝酸溶液（5.12）定容至标线，摇匀。贮存于聚乙烯瓶中，4℃以下冷藏保存，有效期一年。

5.22 铬标准使用液： $\rho(\text{Cr})=100\text{ mg/L}$ 。

准确移取铬标准贮备液（5.17）10.00 ml 于 100 ml 容量瓶中，用硝酸溶液（5.12）定容至标线，摇匀。贮存于聚乙烯瓶中，4℃以下冷藏保存，有效期一年。

5.23 燃气：乙炔，纯度 $\geq 99.5\%$ 。

5.24 助燃气：空气，进入燃烧器前应除去其中的水、油和其他杂质。

6 仪器和设备

6.1 火焰原子吸收分光光度计。

6.2 光源：铜、锌、铅、镍和铬元素锐线光源或连续光源。

6.3 电热消解装置：温控电热板或石墨电热消解仪，温控精度 $\pm 5^\circ\text{C}$ 。

6.4 微波消解装置：功率 600 W~1500 W，配备微波消解罐。

6.5 聚四氟乙烯坩埚或聚四氟乙烯消解管：50 ml。

6.6 分析天平：感量为 0.1 mg。

6.7 一般实验室常用器皿和设备。

7 样品

7.1 样品采集和保存

土壤样品按照 HJ/T 166 的相关要求进行采集和保存；沉积物样品按照 GB 17378.3 或 HJ 494 的相关要求进行采集和保存。

7.2 样品的制备

除去样品中的异物（枝棒、叶片、石子等），按照 HJ/T 166 和 GB 17378.3 的要求，将采集的样品在实验室中风干、破碎、过筛，保存备用。

7.3 水分的测定

土壤样品干物质含量按照 HJ 613 测定；沉积物样品含水率按照 GB 17378.5 测定。

7.4 试样的制备

7.4.1 电热消解法

7.4.1.1 电热板消解法

称取 0.2 g~0.3 g（精确至 0.1 mg）样品（7.2）于 50 ml 聚四氟乙烯坩埚（6.5）中，用水润湿后加入 10 ml 盐酸（5.1），于通风橱内电热板上 90℃~100℃加热，使样品初步分解，待消解液蒸发至剩余约 3 ml 时，加入 9 ml 硝酸（5.2），加盖加热至无明显颗粒，加入 5 ml~8 ml 氢氟酸（5.3），开盖，于 120℃加热飞硅 30 min，稍冷，加入 1 ml 高氯酸（5.4），于 150℃~170℃加热至冒白烟，加热时应经常摇动坩埚。若坩埚壁上有黑色碳化物，加入 1 ml 高氯酸（5.4）加盖继续加热至黑色碳化物消失，再开盖，加热赶酸至内容物呈不流动的液珠状（趁热观察）。加入 3 ml 硝酸溶液（5.12），温热溶解可溶性残渣，全量转移至 25 ml 容量瓶中，用硝酸溶液（5.12）定容至标线，摇匀，保存于聚乙烯瓶中，静置，取上清液待测。于 30 d 内完成分析。

7.4.1.2 石墨电热消解法

称取 0.2 g~0.3 g（精确至 0.1 mg）样品（7.2）于 50 ml 聚四氟乙烯消解管（6.5）中，用水润湿后加入 5 ml 盐酸（5.1），于通风橱内石墨电热消解仪上 100℃加热 45 min。加入 9 ml 硝酸（5.2）加热 30 min，加入 5 ml 氢氟酸（5.3）加热 30 min，稍冷，加入 1 ml 高氯酸（5.4），加盖 120℃加热 3 h；开盖，150℃加热至冒白烟，加热时需摇动消解管。若消解管内壁有黑色碳化物，加入 0.5 ml 高氯酸（5.4）加盖继续加热至黑色碳化物消失，开盖，160℃加热赶酸至内容物呈不流动的液珠状（趁热观察）。加入 3 ml 硝酸溶液（5.12），温热溶解可溶性残渣，全量转移至 25 ml 容量瓶中，用硝酸溶液（5.12）定容至标线，摇匀，保存于聚乙烯瓶中，静置，取上清液待测。于 30 d 内完成分析。

注 1：土壤和沉积物样品种类复杂，基体差异较大，在消解时视消解情况，可适当补加硝酸、高氯酸等酸，调整消解温度和时间等条件。

注 2：石墨电热消解法亦可参考仪器推荐消解程序，方法性能须满足本方法要求。

注 3：视样品实际情况，试样定容体积可适当调整。

7.4.2 微波消解法

准确称取 0.2 g~0.3 g（精确至 0.1 mg）样品（7.2）于消解罐中，用少量水润湿后加入 3 ml 盐酸（5.1）、6 ml 硝酸（5.2）、2 ml 氢氟酸（5.3），按照 HJ 832 消解方法一消解样品。试样定容后，保存于聚乙烯瓶中，静置，取上清液待测。于 30 d 内完成分析。

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 仪器测量条件

根据仪器操作说明书调节仪器至最佳工作状态。参考测量条件见表 1。

表 1 仪器参考测量条件

元素	铜	锌	铅	镍	铬
光源	锐线光源 (铜空心阴极灯)	锐线光源 (锌空心阴极灯)	锐线光源 (铅空心阴极灯)	锐线光源 (镍空心阴极灯)	锐线光源 (铬空心阴极灯)
灯电流 (mA)	5.0	5.0	8.0	4.0	9.0
测定波长(nm)	324.7	213.0	283.3	232.0	357.9
通带宽度(nm)	0.5	1.0	0.5	0.2	0.2
火焰类型	中性	中性	中性	中性	还原性

注：测定铬时，应调节燃烧器高度，使光斑通过火焰的亮蓝色部分。

8.2 标准曲线的建立

取 100 ml 容量瓶，按表 2 用硝酸溶液（5.12）分别稀释各元素标准使用液(5.18~5.22)，配制成标准系列。

按照仪器测量条件（8.1），用标准曲线零浓度点调节仪器零点，由低浓度到高浓度依次测定标准系列的吸光度，以各元素标准系列质量浓度为横坐标，相应的吸光度为纵坐标，建立标准曲线。

表 2 各元素标准系列

单位：mg/L

元素	标准系列					
铜	0.00	0.10	0.50	1.00	3.00	5.00
锌	0.00	0.10	0.20	0.30	0.50	0.80
铅	0.00	0.50	1.00	5.00	8.00	10.0
镍	0.00	0.10	0.50	1.00	3.00	5.00
铬	0.00	0.10	0.50	1.00	3.00	5.00

注：可根据仪器灵敏度或试样的浓度调整标准系列范围，至少配制 6 个浓度点（含零浓度点）。

8.3 试样测定

按照与标准曲线的建立（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）相同的仪器条件进行空白试样（7.5）的测定。

9 结果计算与表示

9.1 土壤中铜、锌、铅、镍和铬的质量分数 w_i (mg/kg), 按照公式(1)进行计算:

$$w_i = \frac{(\rho_i - \rho_{0i}) \times V}{m \times w_{dm}} \quad (1)$$

式中: w_i ——土壤中元素的质量分数, mg/kg;
 ρ_i ——试样中元素的质量浓度, mg/L;
 ρ_{0i} ——空白试样中元素的质量浓度, mg/L;
 V ——消解后试样的定容体积, ml;
 m ——土壤样品的称样量, g;
 w_{dm} ——土壤样品的干物质含量, %。

9.2 沉积物中铜、锌、铅、镍和铬的质量分数 w_i (mg/kg), 按照公式(2)进行计算:

$$w_i = \frac{(\rho_i - \rho_{0i}) \times V}{m \times (1 - w_{H_2O})} \quad (2)$$

式中: w_i ——沉积物中元素的质量分数, mg/kg;
 ρ_i ——试样中元素的质量浓度, mg/L;
 ρ_{0i} ——空白试样中元素的质量浓度, mg/L;
 V ——消解后试样的定容体积, ml;
 m ——沉积物样品的称样量, g;
 w_{H_2O} ——沉积物样品的含水率, %。

9.3 结果表示

当测定结果小于 100 mg/kg 时, 结果保留至整数位; 当测定结果大于或等于 100 mg/kg 时, 结果保留三位有效数字。

10 精密度和准确度

10.1 精密度

六家实验室分别对含铜为 22 mg/kg 的黄壤、106 mg/kg 的棕壤、16 mg/kg 的河流沉积物和 63 mg/kg 的湖泊沉积物统一样品进行了 6 次重复测定: 实验室内相对标准偏差范围分别为 1.4%~4.0%、1.6%~3.9%、1.1%~6.7% 和 1.0%~3.0%; 实验室间相对标准偏差分别为 3.7%、2.3%、4.0% 和 3.0%; 重复性限 r 分别为 2 mg/kg、8 mg/kg、2 mg/kg 和 4 mg/kg; 再现性限 R 分别为 3 mg/kg、10 mg/kg、3 mg/kg 和 7 mg/kg。

六家实验室分别对含锌为 49 mg/kg 的黄壤、165 mg/kg 的棕壤、61mg/kg 的河流沉积物和 190 mg/kg 的湖泊沉积物统一样品进行了 6 次重复测定: 实验室内相对标准偏差范围分别为 1.0%~3.5%、1.1%~3.6%、1.1%~3.8% 和 1.3%~4.5%; 实验室间相对标准偏差分别为

3.2%、4.7%、4.0%和4.3%；重复性限 r 分别为 4 mg/kg、11 mg/kg、5 mg/kg 和 15 mg/kg；再现性限 R 分别为 6 mg/kg、24 mg/kg、8 mg/kg 和 27 mg/kg。

六家实验室分别对有证标准样品 GSS-5、GSD-5a 和含铅为 116 mg/kg 的棕壤和 152 mg/kg 的河流沉积物统一样品进行了 6 次重复测定：实验室内相对标准偏差范围分别为 1.8%~4.7%、0.7%~3.1%、2.9%~6.5%和 2.1%~6.4%；实验室间相对标准偏差分别 1.3%、2.0%、5.4%和 3.1%；重复性限 r 分别为 48 mg/kg、6 mg/kg、16 mg/kg 和 16 mg/kg，再现性限 R 分别为 49 mg/kg、8 mg/kg、23 mg/kg 和 20 mg/kg。

六家实验室分别对含镍为 24 mg/kg 的黄壤、35 mg/kg 的棕壤、20 mg/kg 的河流沉积物和 36 mg/kg 的湖泊沉积物统一样品进行了 6 次重复测定：实验室内相对标准偏差范围分别为 1.8%~7.0%，1.9%~4.0%，2.2%~8.1%和 2.1%~6.7%；实验室间相对标准偏差分别为 3.4%、2.9%、4.2%和 3.7%；重复性限 r 分别为 3 mg/kg、3 mg/kg、3 mg/kg 和 4 mg/kg；再现性限 R 分别为 4 mg/kg、4 mg/kg、4 mg/kg 和 6 mg/kg。

六家实验室对分别含铬为 68 mg/kg 的黄壤、82 mg/kg 的棕壤、60 mg/kg 的河流沉积物和 82 mg/kg 的湖泊沉积物统一样品进行了 6 次重复测定：实验室内相对标准偏差范围分别为 1.6%~8.2%、1.5%~8.8%、2.3%~4.5%和 2.0%~6.1%；实验室间相对标准偏差分别为 4.5%、5.5%、4.1%和 6.8%；重复性限 r 分别为 10 mg/kg、10 mg/kg、6 mg/kg 和 9 mg/kg；再现性限 R 分别为 12 mg/kg、16 mg/kg、9 mg/kg 和 18 mg/kg。

精密度数据参见附录 A。

10.2 准确度

六家实验室分别对有证标准样品 GSS-12、GSS-5、GSS-9 和 GSD-5a 中的铜进行了 6 次重复测定：相对误差范围分别为-2.4%~2.2%、-2.8%~3.5%、-4.4%~0.4%和-2.5%~1.6%；相对误差最终值分别为-0.7%±3.4%、0.1%±4.4%、-2.7%±3.6%和-1.1%±3.4%。

六家实验室分别对有证标准样品 GSS-12、GSS-5、GSS-9 和 GSD-5a 中的锌进行了 6 次重复测定：相对误差范围分别为-4.9%~4.9%、-4.6%~4.0%、-5.7%~6.6%和-0.8%~1.1%；相对误差最终值分别为-1.3%±7.0%、0.9%±6.0%、-1.3%±8.8%和 0.0%±2.0%。

六家实验室分别对有证标准样品 GSS-5 和 GSD-5a 中的铅进行了 6 次重复测定：相对误差范围分别为-0.5%~3.0%和-1.9%~2.9%；相对误差最终值分别为 1.7%±2.8%和 0.3%±4.2%。

六家实验室分别对有证标准样品 GSS-12、GSS-5、GSS-9 和 GSD-5a 中的镍进行了 6 次重复测定：相对误差范围分别为-2.9%~1.2%、-8.9%~6.0%、-8.0%~6.1%和-2.2%~1.6%；相对误差最终值分别为-1.4%±3.0%、-4.1%±11.6%、-1.5%±11.0%和-0.6%±3.0%。

六家实验室分别对有证标准样品 GSS-12、GSS-5、GSS-9 和 GSD-5a 中的铬进行了 6 次重复测定：相对误差范围分别为-2.2%~2.8%、-4.2%~-0.8%、-4.5%~0.4%和-2.1%~2.4%；相对误差最终值分别为 0.4%±4.0%、-2.6%±2.6%、-2.3%±4.0%和 0.3%±3.8%。

六家实验室分别对加标量为 17 mg/kg 和 42 mg/kg 的含铜为 22 mg/kg 的黄壤样品进行了 6 次重复测定：加标回收率范围分别为 88.9%~105%和 92.7%~98.5%，加标回收率最终值分别为 96.9%±12.4%和 95.5%±4.2%。六家实验室分别对加标量为 17 mg/kg 和 42 mg/kg 的含

铜为 16 mg/kg 的河流沉积物样品进行了 6 次重复测定:加标回收率范围分别为 87.4%~100% 和 91.1%~102%, 加标回收率最终值分别为 94.3%±9.0% 和 96.0%±9.0%。

六家实验室分别对加标量为 17 mg/kg 和 42 mg/kg 的含锌为 49 mg/kg 的黄壤样品进行了 6 次重复测定:加标回收率范围分别为 90.5%~108% 和 86.7%~104%, 加标回收率最终值分别为 98.1%±13.8% 和 95.4%±12.6%。六家实验室分别对加标量为 17 mg/kg 和 42 mg/kg 的含锌为 61 mg/kg 的河流沉积物样品进行了 6 次重复测定:加标回收率范围分别为 88.7%~102% 和 90.0%~109%, 加标回收率最终值分别为 96.2%±9.8% 和 98.4%±14.2%。

六家实验室分别对加标量为 125 mg/kg 和 250 mg/kg 的含铅为 116 mg/kg 的棕壤样品进行了 6 次重复测定:加标回收率范围分别为 90.3%~104% 和 94.1%~99.8%, 加标回收率最终值分别为 97.5%±10.2% 和 97.5%±5.2%。六家实验室分别对加标量为 83 mg/kg 和 167 mg/kg 的含铅为 152 mg/kg 的河流沉积物样品进行了 6 次重复测定:加标回收率范围分别为 87.2%~106% 和 84.7%~101%, 加标回收率最终值分别为 92.8%±8.2% 和 92.5%±12.6%。

六家实验室分别对加标量为 17 mg/kg 和 42 mg/kg 的含镍为 24 mg/kg 的黄壤样品进行了 6 次重复测定:加标回收率范围分别为 87.6%~100% 和 93.6%~100%, 加标回收率最终值分别为 95.9%±10.4% 和 97.6%±5.0%。六家实验室分别对加标量为 17 mg/kg 和 42 mg/kg 的含镍为 20 mg/kg 的河流沉积物样品进行了 6 次重复测定:加标回收率范围分别为 91.5%~101% 和 84.9%~104%, 加标回收率最终值分别为 97.7%±7.0% 和 95.0%±13.6%。

六家实验室分别对加标量为 17 mg/kg 和 42 mg/kg 的含铬为 68 mg/kg 的黄壤样品进行了 6 次重复测定:加标回收率范围分别为 89.2%~105% 和 90.8%~104%, 加标回收率最终值分别为 96.9%±11.4% 和 96.1%±9.6%。六家实验室分别对加标量为 17 mg/kg 和 42 mg/kg 的含铬为 60 mg/kg 的河流沉积物样品进行了 6 次重复测定:加标回收率范围分别为 92.0%~102% 和 88.8%~109%, 加标回收率最终值分别为 98.5%±7.6% 和 96.2%±19.6%。

准确度数据参见附录 A。

11 质量保证和质量控制

11.1 每批样品至少做 2 个实验室空白, 空白中锌的测定结果应低于测定下限, 其余元素的测定结果应低于方法检出限。

11.2 每次分析应建立标准曲线, 其相关系数应 ≥ 0.999 。

11.3 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。零浓度点测定结果应低于方法检出限, 中间浓度测定值与标准值的相对误差应在 $\pm 10\%$ 以内。

11.4 每 20 个样品或每批次(少于 20 个样品/批)应分析一个平行样, 平行样测定结果相对偏差应 $\leq 20\%$ 。

11.5 每 20 个样品或每批次(少于 20 个样品/批)应同时测定 1 个有证标准样品, 其测定结果与保证值的相对误差应在 $\pm 15\%$ 以内; 或每 20 个样品或每批次(少于 20 个样品/批)应分析一个基体加标样品, 加标回收率应在 80%~120%之间。

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 样品消解时应注意各种酸的加入顺序。
- 13.2 空白试样制备时的加酸量要与试样制备时的加酸量保持一致。
- 13.3 若样品基体复杂，可适当提高试样酸度，同时应注意标准曲线的酸度与试样酸度保持一致。
- 13.4 对于基体复杂的土壤或沉积物样品，测定时需采用仪器背景校正功能。

附录 A
(资料性附录)
方法精密度和准确度

A.1 精密度

六家实验室对不同类型的土壤和沉积物统一样品进行了测定,方法的重复性和再现性等精密度数据见表 A.1。

表 A.1 土壤和沉积物方法精密度汇总数据

元素	样品类型	测定均值 (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)
铜	黄壤	22	1.4~4.0	3.7	2	3
	棕壤	106	1.6~3.9	2.3	8	10
	河流沉积物	16	1.1~6.7	4.0	2	3
	湖泊沉积物	63	1.0~3.0	3.0	4	7
锌	黄壤	49	1.0~3.5	3.2	4	6
	棕壤	165	1.1~3.6	4.7	11	24
	河流沉积物	61	1.1~3.8	4.0	5	8
	湖泊沉积物	190	1.3~4.5	4.3	15	27
铅	GSS-5	102	1.8~4.7	1.3	48	49
	GSD-5a	561	0.7~3.1	2.0	6	8
	棕壤	116	2.9~6.5	5.4	16	23
	河流沉积物	152	2.1~6.4	3.1	16	20
镍	黄壤	24	1.8~7.0	3.4	3	4
	棕壤	35	1.9~4.0	2.9	3	4
	河流沉积物	20	2.2~8.1	4.2	3	4
	湖泊沉积物	36	2.1~6.7	3.7	4	6
铬	黄壤	68	1.6~8.2	4.5	10	12
	棕壤	82	1.5~8.8	5.5	10	16
	河流沉积物	60	2.3~4.5	4.1	6	9
	湖泊沉积物	82	2.0~6.1	6.8	9	18

A.2 准确度

六家实验室对土壤和沉积物有证标准样品进行了测定，方法的准确度数据见表 A.2；六家实验室对土壤和沉积物的统一样品进行了加标回收测定，方法的加标回收率数据见表 A.3。

表 A.2 土壤和沉积物方法准确度汇总数据

元素	标样信息	保证值 (mg/kg)	测定平均值 (mg/kg)	相对误差范围 RE_i (%)	相对误差均值 \overline{RE} (%)	相对误差标准偏差 S_{RE} (%)	相对误差终值 $(\overline{RE} \pm 2S_{RE})$ (%)
铜	GSS-12	29±1	29	-2.4~2.2	-0.7	1.7	-0.7±3.4
	GSS-5	144±6	144	-2.8~3.5	0.1	2.2	0.1±4.4
	GSS-9	25±3	24	-4.4~0.4	-2.7	1.8	-2.7±3.6
	GSD-5a	118±4	117	-2.5~1.6	-1.1	1.7	-1.1±3.4
锌	GSS-12	78±5	77	-4.9~4.9	-1.3	3.5	-1.3±7.0
	GSS-5	494±25	498	-4.6~4.0	0.9	3.0	0.9±6.0
	GSS-9	61±5	60	-5.7~6.6	-1.3	4.4	-1.3±8.8
	GSD-5a	263±5	263	-0.8~1.1	0.0	1.0	0.0±2.0
铅	GSS-5	552±29	561	-0.5~3.0	1.7	1.4	1.7±2.8
	GSD-5a	102±4	102	-1.9~2.9	0.3	2.1	0.3±4.2
镍	GSS-12	32±1	32	-2.9~1.2	-1.4	1.5	-1.4±3.0
	GSS-5	40±4	38	-8.9~6.0	-4.1	5.8	-4.1±11.6
	GSS-9	33±3	32	-8.0~6.1	-1.5	5.5	-1.5±11.0
	GSD-5a	31±1	31	-2.2~1.6	-0.6	1.5	-0.6±3.0
铬	GSS-12	59±2	59	-2.2~2.8	0.4	2.0	0.4±4.0
	GSS-5	118±7	115	-4.2~-0.8	-2.6	1.3	-2.6±2.6
	GSS-9	75±5	73	-4.5~0.4	-2.3	2.0	-2.3±4.0
	GSD-5a	68±2	66	-2.1~2.4	-0.3	1.9	0.3±3.8

注：土壤标准样品编号 GBW07426(GSS-12)、GBW07405(GSS-5)；沉积物标准样品编号 GBW07423(GSS-9)、GBW07305a(GSD-5a)。

表 A.3 土壤和沉积物方法加标回收汇总数据

元素	样品类型	实际样品平均值 (mg/kg)	加标量 (mg/kg)	加标回收率范围 P_i (%)	加标回收率均值 \bar{P} (%)	加标回收率标准偏差 $S_{\bar{P}}$ (%)	加标回收率终值 ($\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$) (%)
铜	黄壤	22	17	88.9~105	96.9	6.2	96.9±12.4
		22	42	92.7~98.5	95.5	2.1	95.5±4.2
	河流沉积物	16	17	87.4~100	94.3	4.5	94.3±9.0
		16	42	91.1~102	96.0	4.5	96.0±9.0
锌	黄壤	49	17	90.5~108	98.1	6.9	98.1±13.8
		49	42	86.7~104	95.4	6.3	95.4±12.6
	河流沉积物	61	17	88.7~102	96.2	4.9	96.2±9.8
		61	42	90.0~109	98.4	7.1	98.4±14.2
铅	棕壤	116	125	90.3~104	97.5	5.1	97.5±10.2
		116	250	94.1~99.8	97.5	2.6	97.5±5.2
	河流沉积物	152	83	87.2~106	92.8	4.1	92.8±8.2
		152	167	84.7~101	92.5	6.3	92.5±12.6
镍	黄壤	24	17	87.6~100	95.9	5.2	95.9±10.4
		24	42	93.6~100	97.6	2.5	97.6±5.0
	河流沉积物	20	17	91.5~101	97.7	3.5	97.7±7.0
		20	42	84.9~104	95.0	6.8	95.0±13.6
铬	黄壤	68	17	89.2~105	96.9	5.7	96.9±11.4
		68	42	90.8~104	96.1	4.8	96.1±9.6
	河流沉积物	60	17	92.0~102	98.5	3.8	98.5±7.6
		60	42	88.8~109	96.2	9.8	96.2±19.6