



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



2019-05-12 发布

2019-09-01 实施

生态环境部 发布

中华人民共和国生态环境部 公 告

2019 年 第 15 号

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，规范生态环境监测工作，现批准《地块土壤和地下水中挥发性有机物采样技术导则》等六项标准为国家环境保护标准，并发布。标准名称、编号如下。

- 一、《地块土壤和地下水中挥发性有机物采样技术导则》(HJ 1019—2019)；
- 二、《土壤和沉积物 石油烃(C₆—C₉)的测定 吹扫捕集/气相色谱法》(HJ 1020—2019)；
- 三、《土壤和沉积物 石油烃(C₁₀—C₄₀)的测定 气相色谱法》(HJ 1021—2019)；
- 四、《土壤和沉积物 苯氧羧酸类农药的测定 高效液相色谱法》(HJ 1022—2019)；
- 五、《土壤和沉积物 有机磷类和拟除虫菊酯类等 47 种农药的测定 气相色谱-质谱法》(HJ 1023—2019)；

- 六、《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》(HJ 491—2019)。

以上标准自 2019 年 9 月 1 日起实施，由中国环境出版集团出版，标准内容可在生态环境部网站(kjs.mee.gov.cn/hjbhbz/) 查询。

自以上标准实施之日起，《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。

特此公告。

生态环境部
2019 年 5 月 12 日

目 次

前 言.....	iv
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.....	4
9 结果计算与表示.....	5
10 精密度和准确度.....	6
11 质量保证和质量控制.....	7
12 废物处理.....	8
13 注意事项.....	8
附录 A（资料性附录） 方法精密度和准确度.....	9

HJ 491—2019

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。凡是未注明日期的引用文件，其最新版本适用于本标准。

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 1 000 mg/L 的铁对锌的测定无干扰。

4.2 低于 2 000 mg/L 的钾、钠、镁、铁、铝和低于 1 000 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。

HJ 491—2019

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: $\rho(\text{Cu}) = 1\,000 \text{ mg/L}$ 。

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: $\rho(\text{Zn}) = 1\,000 \text{ mg/L}$ 。

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: $\rho(\text{Pb}) = 1\,000 \text{ mg/L}$ 。

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: $\rho(\text{Ni}) = 1\,000 \text{ mg/L}$ 。

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: $\rho(\text{Cr}) = 1\,000 \text{ mg/L}$ 。

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 600~1 500 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 0.2~0.3 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 5~8 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。

HJ 491—2019

7.4.1.2 石墨电热消解法

称取 0.2~0.3 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 0.2~0.3 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), 配制成本标准系列。

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)。

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。

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

按照式 (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

按照式 (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, %。

HJ 491—2019

9.3 结果表示

当测定结果 $<100\text{ mg/kg}$ 时,结果保留至整数位;当测定结果 $\geq 100\text{ mg/kg}$ 时,结果保留3位有效数字。

10 精密度和准确度

10.1 精密度

6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 $1.4\%\sim 4.0\%$ 、 $1.6\%\sim 3.9\%$ 、 $1.1\%\sim 6.7\%$ 和 $1.0\%\sim 3.0\%$;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 。

6家实验室分别对含锌为 49 mg/kg 的黄壤、 165 mg/kg 的棕壤、 61 mg/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 $1.0\%\sim 3.5\%$ 、 $1.1\%\sim 3.6\%$ 、 $1.1\%\sim 3.8\%$ 和 $1.3\%\sim 4.5\%$;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 。

6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 $1.8\%\sim 4.7\%$ 、 $0.7\%\sim 3.1\%$ 、 $2.9\%\sim 6.5\%$ 和 $2.1\%\sim 6.4\%$;实验室间相对标准偏差分别为 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 。

6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 $1.8\%\sim 7.0\%$ 、 $1.9\%\sim 4.0\%$ 、 $2.2\%\sim 8.1\%$ 和 $2.1\%\sim 6.7\%$;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 。

6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 $1.6\%\sim 8.2\%$ 、 $1.5\%\sim 8.8\%$ 、 $2.3\%\sim 4.5\%$ 和 $2.0\%\sim 6.1\%$;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

6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 $-2.4\%\sim 2.2\%$ 、 $-2.8\%\sim 3.5\%$ 、 $-4.4\%\sim 0.4\%$ 和 $-2.5\%\sim 1.6\%$;相对误差最终值分别为 $-0.7\%\pm 3.4\%$ 、 $0.1\%\pm 4.4\%$ 、 $-2.7\%\pm 3.6\%$ 和 $-1.1\%\pm 3.4\%$ 。

6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 $-4.9\%\sim 4.9\%$ 、 $-4.6\%\sim 4.0\%$ 、 $-5.7\%\sim 6.6\%$ 和 $-0.8\%\sim 1.1\%$;相对误差最终值分别为 $-1.3\%\pm 7.0\%$ 、 $0.9\%\pm 6.0\%$ 、 $-1.3\%\pm 8.8\%$ 和 $0.0\%\pm 2.0\%$ 。

6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 $1.7\% \pm 2.8\%$ 和 $0.3\% \pm 4.2\%$ 。

6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 $-1.4\% \pm 3.0\%$ 、 $-4.1\% \pm 11.6\%$ 、 $-1.5\% \pm 11.0\%$ 和 $-0.6\% \pm 3.0\%$ 。

6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 $0.4\% \pm 4.0\%$ 、 $-2.6\% \pm 2.6\%$ 、 $-2.3\% \pm 4.0\%$ 和 $0.3\% \pm 3.8\%$ 。

6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 $96.9\% \pm 12.4\%$ 和 $95.5\% \pm 4.2\%$ 。6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 $94.3\% \pm 9.0\%$ 和 $96.0\% \pm 9.0\%$ 。

6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 $98.1\% \pm 13.8\%$ 和 $95.4\% \pm 12.6\%$ 。6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 $96.2\% \pm 9.8\%$ 和 $98.4\% \pm 14.2\%$ 。

6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 $97.5\% \pm 10.2\%$ 和 $97.5\% \pm 5.2\%$ 。6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 $92.8\% \pm 8.2\%$ 和 $92.5\% \pm 12.6\%$ 。

6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 $95.9\% \pm 10.4\%$ 和 $97.6\% \pm 5.0\%$ 。6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 $97.7\% \pm 7.0\%$ 和 $95.0\% \pm 13.6\%$ 。

6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 $96.9\% \pm 11.4\%$ 和 $96.1\% \pm 9.6\%$ 。6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 $98.5\% \pm 7.6\%$ 和 $96.2\% \pm 19.6\%$ 。

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

HJ 491—2019

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，加标回收率应为 80%~120%。

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。

行业标准信息平台

附 录 A
(资料性附录)
方法精密度和准确度

A.1 精密度

6 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

HJ 491—2019

A.2 准确度

6 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; 6 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 $S_{\overline{RE}}$ /%	相对误差终值 $\overline{RE} \pm 2S_{\overline{RE}}$ /%
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

续表

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 $\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}/\%$
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

中华人民共和国国家环境保护标准
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
HJ 491—2019

*

中国环境出版集团出版发行
(100062 北京市东城区广渠门内大街16号)

网址: <http://www.cesp.com.cn>

电话: 010-67113412

010-67125803

北京市联华印刷厂

版权所有 违者必究

*

2019年9月第1版 开本 880×1230 1/16

2019年9月第1次印刷 印张 1.25

字数 40千字

统一书号: 135111·775

定价: 23.00元

*

