



# 中华人民共和国国家环境保护标准

HJ 1080-2019

## 土壤和沉积物 铊的测定 石墨炉原子吸收分光光度法

**Soil and sediment—Determination of thallium**

**—Graphite furnace 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。

2019-12-31 发布

2020-06-30 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.....	1
6 仪器和设备.....	2
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.....	6
12 废物处理.....	7
13 注意事项.....	7

# 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铊的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定土壤和沉积物中铊的石墨炉原子吸收分光光度法。

本标准为首次发布。

本标准由生态环境部生态环境监测司、法规与标准司组织制订。

本标准起草单位：湖南省生态环境监测中心、湖南大学。

本标准验证单位：北京市环境保护监测中心、天津市生态环境监测中心、广西壮族自治区生态环境监测中心、生态环境部华南环境科学研究所、湖南省长沙生态环境监测中心、河南省济源生态环境监测中心、广电计量检测（湖南）有限公司和湖南正信检测技术有限公司。

本标准生态环境部2019年12月30日批准。

本标准自2020年6月30日起实施。

本标准由生态环境部解释。

# 土壤和沉积物 铊的测定 石墨炉原子吸收分光光度法

警告：实验中所使用的铊标准溶液属于有毒化学品；实验用酸具有挥发性和腐蚀性，溶液配制及样品前处理过程应在通风橱中进行，操作时应按要求佩戴防护器具，避免直接接触皮肤和衣物。

## 1 适用范围

本标准规定了测定土壤和沉积物中铊的石墨炉原子吸收分光光度法。

本标准适用于土壤和沉积物中铊总量的测定。

当称样量为 0.5 g，定容体积为 50 ml 时，本方法检出限为 0.1 mg/kg，测定下限为 0.4 mg/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、贮存与运输

GB 17378.5 海洋监测规范 第 5 部分：沉积物分析

HJ 25.2 建设用地土壤污染风险管控和修复监测技术导则

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/T 91 地表水和污水监测技术规范

HJ/T 166 土壤环境监测技术规范

## 3 方法原理

土壤和沉积物样品经消解后，注入石墨炉原子化器中，铊及其化合物形成基态原子，对特征谱线（276.8 nm）产生选择性吸收，其吸收强度在一定范围内与铊含量成正比。

## 4 干扰和消除

氯离子对铊的测定产生负干扰，对铊浓度为 20.0  $\mu\text{g/L}$  的试样，当氯离子浓度为 50 mg/L 时，测定吸光度下降 50%。当氯离子浓度低于 1000 mg/L 时，加入硝酸钡和抗坏血酸基体改进剂可消除干扰。

## 5 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准和分析纯试剂，实验用水为超纯水。

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

5.2 氢氟酸： $\rho(\text{HF}) = 1.49 \text{ g/ml}$ ，优级纯。

5.3 双氧水： $\varphi(\text{H}_2\text{O}_2) = 30\%$ ，优级纯。

5.4 硝酸钯 $[\text{Pd}(\text{NO}_3)_2]$ ：优级纯。

5.5 抗坏血酸( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ )：优级纯。

5.6 金属铊： $w(\text{Tl}) \geq 99.9\%$ 。

5.7 硝酸溶液：1+1。

5.8 硝酸溶液：1+99。

5.9 硝酸钯溶液： $\rho[\text{Pd}(\text{NO}_3)_2] = 200 \text{ mg/L}$ 。

称取 0.02 g 硝酸钯(5.4)，加 1 ml 硝酸(5.1)溶解，用水定容至 100 ml。

5.10 抗坏血酸溶液： $\rho(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6) = 30 \text{ g/L}$ 。

称取 3 g 抗坏血酸(5.5)，用水稀释并定容至 100 ml。临用现配。

5.11 铊标准贮备液： $\rho(\text{Tl}) = 100 \mu\text{g/ml}$ 。

准确称取 0.1 g(精确至 0.1 mg)金属铊(5.6)加热溶解于 20 ml 硝酸溶液(5.7)中，冷却后用水稀释至 1000 ml。也可直接购买市售有证标准溶液。4℃下冷藏保存，有效期 2 年。

5.12 铊标准中间液： $\rho(\text{Tl}) = 1.00 \mu\text{g/ml}$ 。

准确量取 1.00 ml 铊标准贮备液(5.11)于 100 ml 容量瓶中，用硝酸溶液(5.8)稀释至标线，摇匀。4℃下冷藏保存，有效期 1 年。

5.13 铊标准使用液： $\rho(\text{Tl}) = 100 \mu\text{g/L}$ 。

准确量取 10.00 ml 铊标准中间液(5.12)于 100 ml 容量瓶中，用硝酸溶液(5.8)稀释至标线，摇匀。临用现配。

5.14 滤膜：0.45  $\mu\text{m}$  水系微孔滤膜。

5.15 氩气：纯度 $\geq 99.9\%$ 。

## 6 仪器和设备

6.1 石墨炉原子吸收分光光度计：具有背景校正功能。

6.2 光源：铊锐线光源或连续光源。

6.3 热解涂层石墨管。

6.4 微波消解装置(功率在 1200 W 以上)。

6.5 电热板：具有温控功能。

6.6 玛瑙研钵或球磨机。

6.7 分析天平：感量为 0.1 mg。

6.8 尼龙筛：孔径 0.15 mm(100 目)。

6.9 一般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 和 HJ 25.2 的相关规定进行土壤样品的采集和保存；按照 GB 17378.3 的相关规定进行海洋沉积物样品的采集和保存；按照 HJ/T 91、HJ/T 166 和 HJ 494 的相关规定进行水体沉积物样品的采集和保存。

### 7.2 样品的制备

按照 HJ/T 166 和 GB 17378.3 的要求，除去样品中的枝棒、叶片、石子等异物，将采集的样品在实验室进行风干、粗磨、细磨至过尼龙筛（6.8）。

### 7.3 水分测定

按照 HJ 613 测定土壤样品（7.2）的干物质含量，按照 GB 17378.5 测定沉积物样品（7.2）的含水率。

### 7.4 试样的制备

#### 7.4.1 电热板消解法

准确称取 0.2 g~0.5 g（精确至 0.1 mg）样品置于 50 ml 聚四氟乙烯坩埚中，加 2~3 滴水湿润试样后加 10 ml 硝酸（5.1）、3 ml 氢氟酸（5.2），160℃~180℃加盖消解至无明显黑色物质，若黑色物质较多，可补加 2 ml 硝酸（5.1）和 2 ml~3 ml 双氧水（5.3）继续加盖消解，重复上述消解过程。180℃开盖赶酸（为达到良好的赶酸效果，应经常摇动坩埚），蒸至近干（内容物呈不流动的粘稠状）。取下坩埚稍冷，加入 0.5 ml 硝酸（5.1），温热溶解可溶性残渣，冷却后转移至 50 ml 容量瓶中，用水定容至标线，摇匀，静置取上清液待测或经滤膜（5.14）过滤后待测。

#### 7.4.2 微波消解法

准确称取 0.2 g~0.5 g（精确至 0.1 mg）样品置于微波消解罐中，加 5 ml 硝酸（5.1）、3 ml 氢氟酸（5.2），按照一定消解条件（表 1）进行消解，消解完后冷却至室温，将消解液转移至 50 ml 聚四氟乙烯坩埚中，用少许水洗涤消解罐和盖子后一并倒入坩埚，将坩埚置于电热板上 180℃加热赶酸（为达到良好的赶酸效果，应经常摇动坩埚），蒸至近干（内容物呈不流动的粘稠状）。若微波消解后有黑色物质，可在坩埚中补加 2 ml 硝酸（5.1）和 2 ml~3 ml 双氧水（5.3），在 160℃~180℃加盖反应至无明显黑色物质，180℃开盖赶酸至近干。取下坩埚稍冷，加入 0.5 ml 硝酸（5.1），温热溶解可溶性残渣，冷却后转移至 50 ml 容量瓶中，用水定容至标线，摇匀，静置取上清液待测或经滤膜（5.14）过滤后待测。

注：土壤和沉积物样品种类复杂，基体差异较大，在消解时各种酸的用量、消解温度和时间可视消解情况酌情增减。

表 1 微波消解升温程序参考表

序号	温度/℃	升温时间/min	保持时间/min
1	室温~120	6	3
2	120~150	8	10
3	150~180	8	30

## 7.5 空白试样的制备

按照与试样的制备（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

不同型号仪器的最佳测定条件不同，可根据仪器使用说明书自行选择；参考测量条件见表 2。

表 2 仪器参考测量条件

元素	铊 (Tl)
测定波长 (nm)	276.8
灯电流 (mA)	10.0
通带宽度 (nm)	0.5
干燥温度 (°C) /时间 (s)	85~120/55
灰化温度 (°C) /时间 (s)	600/14
原子化温度 (°C) /时间 (s)	2100/3
消除温度 (°C) /时间 (s)	2200/2
原子化阶段是否停气	是
氩气流速 (L/min)	3.0
进样量 (μl)	10
基体改进剂 (μl)	抗坏血酸 5 μl+硝酸钼 5 μl
扣背景方式	塞曼

### 8.2 标准曲线的建立

准确移取 0 ml、2.50 ml、5.00 ml、10.00 ml、15.00 ml、20.00 ml、25.00 ml 铊标准使用液（5.13）于 50 ml 容量瓶中，用硝酸溶液（5.8）定容后摇匀。此标准系列中铊的浓度分别为：0 μg/L、5.00 μg/L、10.0 μg/L、20.0 μg/L、30.0 μg/L、40.0 μg/L、50.0 μg/L。

按照仪器参考测量条件（8.1），基体改进剂采取先进硝酸铍溶液（5.9），后进抗坏血酸溶液（5.10）的方式，由低浓度到高浓度依次进样分析。以标准系列溶液中铈的质量浓度为横坐标，对应的吸光度值为纵坐标，建立铈的标准曲线。

注：可根据仪器灵敏度或试样的浓度范围配制其他浓度水平的标准系列。

### 8.3 试样测定

按照与标准曲线建立（8.2）相同的分析条件进行试样（7.4）的测定。若试样浓度超出标准曲线范围，需用硝酸溶液（5.8）稀释后重新测定。

### 8.4 空白试样测定

按照与试样测定（8.3）相同的分析条件进行空白试样（7.5）的测定。

## 9 结果计算与表示

### 9.1 结果计算

#### 9.1.1 土壤样品的结果计算

土壤样品中铈元素的含量  $w_1$  (mg/kg)，按照式（1）进行计算。

$$w_1 = \frac{\rho \times V \times D}{m \times w_{dm} \times 1000} \quad (1)$$

式中： $w_1$ ——土壤样品中铈元素的含量，mg/kg；

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

$V$ ——消解后试样的定容体积，ml；

$D$ ——试样的稀释倍数；

$m$ ——称取土壤样品的质量，g；

$w_{dm}$ ——土壤样品干物质的含量，%。

#### 9.1.2 沉积物样品的结果计算

沉积物样品中铈元素的含量  $w_2$  (mg/kg)，按照式（2）进行计算。

$$w_2 = \frac{\rho \times V \times D}{m \times (1 - w_{H_2O}) \times 1000} \quad (2)$$

式中： $w_2$ ——沉积物样品中铈元素的含量，mg/kg；

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

$V$ ——消解后试样的定容体积，ml；

$D$ ——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，%。



## 9.2 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 精密度和准确度

### 10.1 精密度

八家实验室采用微波消解法对 GSS-2、GSS-28、水稻土土壤（1.4 mg/kg）、GSD-17、GSD-19 和海洋沉积物（0.8 mg/kg）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 0.06%~12%、0.80%~9.2%、2.2%~5.9%、2.4%~6.6%、1.6%~7.9%和 3.2%~9.5%；实验室间相对标准偏差分别为 14%、5.7%、17%、4.2%、5.5%和 14%；重复性限（r）分别为 0.2 mg/kg、0.2 mg/kg、0.1 mg/kg、0.1mg/kg、0.1 mg/kg 和 0.1 mg/kg；再现性限（R）分别为 0.3 mg/kg、0.3 mg/kg、0.7 mg/kg、0.2 mg/kg、0.2 mg/kg 和 0.4 mg/kg。

八家实验室采用电热板消解法对 GSS-2、GSS-28、水稻土土壤（1.3 mg/kg）、GSD-17、GSD-19 和海洋沉积物（0.8 mg/kg）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 0.06%~14%、2.1%~11%、2.3%~7.1%、0.04%~8.5%、1.6%~7.4%和 3.2%~11%；实验室间相对标准偏差分别为 12%、4.9%、11%、4.8%、4.2%和 13%；重复性限（r）分别为 0.2 mg/kg、0.1 mg/kg、0.2 mg/kg、0.2 mg/kg、0.1 mg/kg 和 0.1 mg/kg；再现性限（R）分别为 0.3 mg/kg、0.2 mg/kg、0.5 mg/kg、0.3 mg/kg、0.2 mg/kg 和 0.3 mg/kg。

### 10.2 准确度

八家实验室采用微波消解分别对 GSS-2、GSS-28、GSD-17 和 GSD-19 标准样品进行了 6 次重复测定：实验室内相对误差范围分别为-18%~23%、-12%~7.5%、-10%~0.72%和 -9.1%~6.5%；实验室间相对误差均值分别为 1.4%、-2.5%、-4.1%和-0.80%；相对误差最终值分别为 1.4%±30%、-2.5%±11%、-4.1%±7.8%和-0.80%±11%。

八家实验室采用电热板消解分别对 GSS-2、GSS-28、GSD-17 和 GSD-19 标准样品进行了 6 次重复测定：实验室内相对误差范围分别为-19%~18%、-10%~2.5%、-5.8%~5.8%和 -5.2%~5.2%；实验室间相对误差均值分别为 0.43%、-3.4%、-2.4%和 0.32%；相对误差最终值分别为 0.43%±26%、-3.4%±7.6%、-2.4%±10%和 0.32%±8.6%。

八家实验室采用微波消解对含铊含量为 1.4 mg/kg 和 0.8 mg/kg 的土壤和沉积物实际样品进行加标分析测定：加标回收率范围分别为 85.0%~113%和 80.0%~122%，加标回收率最终值分别为 97.8%±17.4%和 95.9%±32.6%。

八家实验室采用电热板消解对含铊含量为 1.3 mg/kg 和 0.8 mg/kg 的土壤和沉积物实际样品进行加标分析测定：加标回收率范围分别为 90.0%~109%和 83.0%~122%，加标回收率最终值分别为 100%±14.3%和 100%±29.4%。

## 11 质量保证和质量控制

11.1 每批样品至少要做 2 个空白试样，其测定结果应不超过方法检出限。

11.2 每次分析应建立标准曲线，标准曲线相关系数 $\geq 0.995$ 。每分析 20 个样品，应分析一次标准曲线中间浓度点，其测定值与标准值的相对误差应在 $\pm 10\%$ 之内。

11.3 每 20 个样品或每批样品（少于 20 个样品/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 个样品/批）测定 1 个土壤/沉积物标准样品，其测定结果与标准值的相对误差应在 $\pm 25\%$ 以内。或测定 1 个基体加标样品，加标回收率应在 $70\% \sim 140\%$ 。

## 12 废物处理

实验中产生的废物应集中收集，并做好相应标识，委托有资质的单位进行处理。

## 13 注意事项

实验中试样的消解、保存和标准溶液的配制过程中应避免引入含氯的物质。

---