



中华人民共和国国家环境保护标准

HJ 677-2013

水质 金属总量的消解 硝酸消解法

Water quality- Digestion of total metals-Nitric acid digestion method

(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 术语和定义.....	1
4 方法原理.....	1
5 试剂和材料.....	1
6 仪器和设备.....	2
7 样品.....	2
8 消解步骤.....	2
9 质量保证和质量控制.....	2
10 注意事项.....	2
附录 A（资料性附录） 方法的精密度和准确度	3

前 言

为了贯彻《中华人民共和国环境保护法》和《中华人民共和国水污染防治法》，保护环境，保障人体健康，规范水中金属总量的预处理方法，制定本标准。

本标准规定了水中金属总量的硝酸消解预处理方法。

本标准为首次发布。

本标准的附录 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：上海市环境监测中心、杭州市环境监测中心站、绍兴市环境监测中心站、台州市环境监测中心站、宁波市出入境检验检疫局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。

水质 金属总量的消解 硝酸消解法

警告：消解操作须在通风橱内进行，应按规定要求佩带防护手套等防护器具，避免接触皮肤和衣服。

1 适用范围

本标准规定了水中金属总量的硝酸消解预处理方法。

本标准适用于地表水、地下水、生活污水和工业废水中 20 种金属元素总量的硝酸消解预处理，包括银 (Ag)、铝 (Al)、砷 (As)、铍 (Be)、钡 (Ba)、钙 (Ca)、镉 (Cd)、钴 (Co)、铬 (Cr)、铜 (Cu)、铁 (Fe)、钾 (K)、镁 (Mg)、锰 (Mn)、钼 (Mo)、镍 (Ni)、铅 (Pb)、铊 (Tl)、钒 (V)、锌 (Zn)。其他金属元素通过验证后也适用于本方法。

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。

HJ/T 91 地表水和污水监测技术规范

HJ/T 164 地下水环境监测技术规范

HJ 493 水质 样品的保存和管理技术规定

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

金属总量 total metals

是指未经过滤的水样经消解后测定的金属含量。

4 方法原理

温度在 $95\pm 5^{\circ}\text{C}$ 下，水样品中的金属元素通过硝酸和过氧化氢的氧化转化为单一高价态或转化为易于分离的无机化合物，样品中有机质被破坏，样品均匀清澈。

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化学试剂，实验用水为新制备的二次去离子水或亚沸蒸馏水，电阻率 $\geq 18\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ (25°C)。

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

5.2 硝酸： $\rho(\text{HNO}_3) = 1.42 \text{ g/ml}$ ，分析纯。

5.3 盐酸： $\rho(\text{HCl}) = 1.19 \text{ g/ml}$ ，分析纯。

5.4 过氧化氢： $\omega(\text{H}_2\text{O}_2) = 30\%$ 。

5.5 硝酸溶液：1+1，用浓硝酸(5.2)配制。

5.6 盐酸溶液：1+1，用浓盐酸(5.3)配制。

5.7 $0.45\mu\text{m}$ 醋酸纤维滤膜。

用敷有聚乙烯膜的不锈钢镊子挟滤膜的边缘，逐张地竖直向下浸入盐酸溶液(5.6)中，至少浸泡 12h。用蒸馏水冲洗至中性，干燥后密封待用。

6 仪器和设备

- 6.1 温控加热设备：能将溶液温度控制在 $95\pm 5^{\circ}\text{C}$ 范围的各种加热装置
- 6.2 抽滤装置。
- 6.3 离心分离机：转速可达到 3000rpm 以上。
- 6.4 一般实验室常用仪器和设备。

7 样品

7.1 样品的采集和保存

按照 HJ/T 91、HJ/T 164、HJ 493 进行水样采集和保存。

8 消解步骤

量取 50 ml 混合均匀的水样于 150ml 烧杯或锥形瓶中，加入 5 ml 浓硝酸 (5.1)，置于温控加热设备 (6.1) 上，盖上表面皿或小漏斗，保持溶液温度 $95\pm 5^{\circ}\text{C}$ ，不沸腾加热回流 30 min，移去表面皿，蒸发至溶液为 5 ml 左右时停止加热。待冷却后，再加入 5 ml 浓硝酸 (5.1)，盖上表面皿，继续加热回流。如果有棕色的烟生成，重复这一步骤（每次加入 5 ml 浓硝酸），直到不再有棕色的烟产生，将溶液蒸发至 5 ml 左右。

待上述溶液冷却后，缓慢加入 3 ml 过氧化氢 (5.4)，继续盖上表面皿，并保持溶液温度 $95\pm 5^{\circ}\text{C}$ ，加热至不再有大量气泡产生，待溶液冷却，继续加入过氧化氢 (5.4)，每次为 1 ml，直至只有细微气泡或大致外观不发生变化，移去表面皿，继续加热，直到溶液体积蒸发至约 5ml。

溶液冷却后，用适量实验用水淋洗内壁至少 3 次，转移至 50ml 容量瓶中定容，待测。

注：若样品中还有颗粒物，用抽滤装置 (6.2) 0.45 μm 醋酸纤维滤膜 (5.7) 抽滤，或在 2000-3000 rpm 的转速下离心分离 10 min。

空白实验：用实验用水代替试样按上述步骤与样品同步进行消解。

9 质量保证和质量控制

- 9.1 空白实验的测定结果不能大于检出限。
- 9.2 每批样品应进行 10%~20%的平行测定。
- 9.3 每批样品应进行 10%~20%的加标回收测定。

10 注意事项

- 10.1 当空白实验测定结果高于方法检出限时，需对试剂进行筛选，或者对试剂进行提纯处理。
- 10.2 实验所用的器皿需先用洗涤剂洗净，再用硝酸溶液 (5.5) 浸泡 24 h，使用前再依次用自来水、实验用水洗净，自然干燥。严禁使用铬酸洗液洗涤采样瓶及玻璃器皿，避免引入铬污染。

附录 A

(资料性附录)

方法的精密度和准确度

水样按照本标准规定的预处理方法,通过电感耦合等离子体质谱法和电感耦合等离子体发射光谱法进行测定。六家实验室对 3 种实际样品中的 20 种金属元素进行了实验室间验证,附表 A.1 给出了方法的重复性、再现性和加标回收率等精密度和准确度指标。

附表A.1 实际样品的方法精密度和准确度数据

序号	金属名称	样品类型	实际样品平均值 (mg/L)	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/L)	再现性限 R (mg/L)	加标回收率终值 $\overline{p\%} \pm 2S_p$
1	Be	①	0.0018*	3.2~9.0	8.0	0.0003	0.0001	88.3±5.80
		②	0.0018*	2.5~9.4	6.0	0.0003	0.0002	90.8±5.02
		③	0.0019*	4.1~6.8	5.6	0.0003	0.0002	91.4±5.44
2	V	①	0.0018*	2.5~9.4	8.2	0.0003	0.0002	92.3±6.68
		②	0.0019*	4.2~8.9	12.6	0.0004	0.0002	91.4±4.88
		③	0.0019*	3.8~7.3	5.6	0.0003	0.0002	94.3±8.58
3	Cr	①	71.1	0.1~1.6	2.0	1.91	4.30	93.9±3.24
		②	0.091	1.4~3.2	6.2	0.0067	0.0153	92.5±7.66
		③	0.0028	0.6~7.8	7.1	0.0004	0.0004	89.4±6.42
4	Co	①	0.141	0.4~3.0	3.9	0.0076	0.0161	98.4±5.86
		②	0.0057	0.3~5.2	5.9	0.0005	0.0007	96.5±8.38
		③	0.0018*	4.2~7.1	2.9	0.0003	0.0002	90.7±5.48
5	Ni	①	22.4	0.2~2.0	5.7	0.829	3.86	94.9±7.44
		②	0.273	0.2~4.0	4.5	0.131	0.0337	91.9±7.64
		③	0.028	1.9~3.6	4.9	0.0023	0.0046	90.6±6.84
6	Cu	①	79.4	0.1~0.7	4.7	1.15	10.8	97.3±7.18
		②	0.110	0.4~3.1	5.7	0.0052	0.0177	94.8±4.32
		③	0.022	3.5~7.4	7.5	0.0031	0.0023	92.2±4.56
7	Zn	①	154	0.3~2.0	6.3	5.29	24.7	96.3±6.28
		②	0.481	0.1~1.1	1.0	0.0091	0.0136	104±5.54
		③	0.362	0.2~1.6	5.0	0.0100	0.0455	98.9±6.92
8	As	①	0.0018*	3.5~9.0	6.9	0.0003	0.0002	86.9±4.96
		②	0.0018*	2.2~7.7	9.4	0.0003	0.0002	87.1±5.82
		③	0.0017*	5.0~7.8	3.2	0.0003	0.0001	85.8±4.52
9	Mo	①	0.050	2.1~3.3	8.1	0.0037	0.0114	91.9±7.46
		②	0.0019*	4.0~7.8	6.2	0.0003	0.0002	93.8±8.22
		③	0.0019*	3.8~7.1	4.0	0.0003	0.0001	94.9±3.90
10	Ag	①	0.552	0.1~2.6	2.0	0.0196	0.0292	99.1±7.58
		②	0.0020*	3.2~7.6	4.9	0.0003	0.0002	99.4±6.80
		③	0.0121	2.3~6.9	7.1	0.0014	0.0023	89.8±5.14
11	Cd	①	0.0032	3.5~5.3	5.2	0.0004	0.0006	99.5±6.16

附表A.1 实际样品的方法精密度和准确度数据

序号	金属名称	样品类型	实际样品平均值 (mg/L)	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/L)	再现性限R (mg/L)	加标回收率终值 $\overline{p\%} \pm 2S_p$
		②	0.0019*	4.3~8.1	6.7	0.0003	0.0001	94.0±2.32
		③	0.0018*	2.0~6.0	5.5	0.0002	0.0002	89.5±6.02
12	Ba	①	1.20	0.0~3.0	9.7	0.0602	0.322	92.4±6.62
		②	0.021	1.2~7.0	6.0	0.0018	0.0015	92.2±7.12
		③	0.020	2.0~5.5	5.1	0.0025	0.0015	99.4±6.58
13	Tl	①	0.924	0.2~1.3	2.2	0.0175	0.0631	98.8±7.12
		②	0.034	3.4~6.9	5.1	0.0041	0.0074	92.2±5.70
		③	0.0020*	3.3~7.3	5.3	0.0003	0.0001	99.3±4.60
14	Pb	①	0.473	0.2~2.0	3.0	0.0203	0.0401	94.4±6.20
		②	0.056	1.9~4.0	5.6	0.0043	0.0058	90.9±4.82
		③	0.0041	3.0~4.8	5.6	0.0004	0.0008	94.5±5.02
15	Al	①	20.4	0.0~2.4	3.8	0.676	2.30	102±5.76
		②	0.144	0.4~5.4	7.4	0.0119	0.0295	101±8.12
		③	0.171	0.5~3.0	6.3	0.0101	0.0264	99.2±5.80
16	Ca	①	15.3	0.3~2.4	9.7	0.695	4.43	94.3±4.46
		②	9.81	0.0~1.8	4.0	0.233	1.02	93.9±9.22
		③	172	0.0~0.7	1.3	2.53	4.57	98.2±6.92
17	Fe	①	15.0	0.1~0.6	2.2	4.32	24.5	93.5±5.90
		②	0.383	0.6~1.9	3.8	0.0124	0.0393	99.1±6.54
		③	0.941	0.5~0.8	6.7	0.0165	0.188	94.8±4.26
18	K	①	26.4	0.2~1.2	2.1	0.563	1.44	98.9±7.36
		②	7.08	0.1~1.2	1.0	0.143	0.209	91.7±6.90
		③	8.79	0.1~1.1	3.2	0.152	0.773	94.9±2.12
19	Mg	①	3.34	0.2~2.4	3.3	0.121	0.309	98.3±9.42
		②	0.915	0.1~0.4	0.6	0.0084	0.0133	97.6±2.08
		③	1.5	0.4~2.4	3.8	0.0508	0.136	95.3±2.88
20	Mn	①	1.84	0.2~2.0	3.7	0.0637	0.185	95.5±3.80
		②	0.023	1.5~7.5	15.0	0.0029	0.0081	99.2±9.12
		③	0.156	1.0~3.0	1.1	0.0091	0.0096	92.0±6.36

注 1: ①电镀废水; ②造纸废水; ③地表水

注 2: *指实际水样未检出, 精密度数据为加标 6 次后平行测定结果。