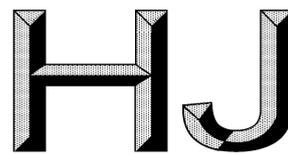


附件 8



# 中华人民共和国国家环境保护标准

HJ□□□-20□□

---

## 土壤和沉积物 六价铬的测定 碱溶液提取-火焰原子吸收分光光度法

Soil and sediment—Determination of Cr(VI)

—Alkaline digestion/ Flame atomic absorption spectrometry

(征求意见稿)

201□-□□-□□发布

201□-□□-□□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.....	3
9 结果计算与表示.....	4
10 精密度和准确度.....	5
11 质量保证和质量控制.....	5
12 废物处理.....	6

# 前 言

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，规范土壤和沉积物中六价铬的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定土壤和沉积物中六价铬的碱溶液提取-火焰原子吸收分光光度法。

本标准首次发布。

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：上海市环境监测中心。

本标准验证单位：天津市生态环境监测中心、工业和信息化部电子第五研究所、上海市环境科学研究院、上海市仪表电子工业环境监测站、上海市化工环境保护监测站和上海市徐汇区环境监测站。

本标准生态环境部20□□年□□月□□日批准。

本标准自20□□年□□月□□日起实施。

本标准由生态环境部解释。

# 土壤和沉积物 六价铬的测定 碱溶液提取-火焰原子吸收

## 分光光度法

警告：由于六价铬毒性较大，因此样品前处理过程应在通风橱内进行；操作时应按要求佩戴防护器具，避免接触皮肤和衣物。

### 1 适用范围

本标准规定了测定土壤和沉积物中六价铬的碱溶液提取-火焰原子吸收分光光度法。

本标准适用于土壤和沉积物中六价铬的测定。

当土壤和沉积物取样量为 5.0 g，定容体积为 100 ml 时，本标准测定的六价铬的方法检出限为 0.5 mg/kg，测定下限为 2.0 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 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

在 pH 不小于 11.5 的碱性条件下，提取出样品中的六价铬，喷入空气-乙炔火焰，在高温火焰中形成的铬基态原子对 357.9nm 或其他的共振线产生吸收，在一定条件下，其吸光度值与六价铬的质量浓度成正比。

### 4 干扰和消除

在碱性环境(pH $\geq$ 11.5)中，经氯化镁和磷酸氢二钾-磷酸二氢钾缓冲溶液抑制，样品中三价铬的存在对六价铬的测定无干扰。

### 5 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准和分析纯试剂，实验用水为新制备的去离子

水。

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

5.2 碳酸钠( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )。

5.3 氢氧化钠( $\text{NaOH}$ )。

5.4 氯化镁( $\text{MgCl}_2$ )。

5.5 磷酸氢二钾( $\text{K}_2\text{HPO}_4$ )。

5.6 磷酸二氢钾( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ )。

5.7 磷酸氢二钾-磷酸二氢钾缓冲溶液： $\text{pH}=7$ 。

称取 87.1 g 磷酸氢二钾 (5.5) 和 68.0 g 磷酸二氢钾 (5.6) 溶于水中，稀释定容至 1 L。

5.8 碱性提取溶液。

称取 20 g 氢氧化钠 (5.3) 与 30 g 碳酸钠 (5.2) 溶于水中，稀释定容至 1 L，贮存在密封聚乙烯瓶中。使用前必须测量其  $\text{pH}$  值，若小于 11.5 需重新配制。

5.9 重铬酸钾( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ )：基准试剂。

称取 5.0 g 重铬酸钾于瓷坩埚中，在  $105^\circ\text{C}$  干燥箱中烘 2 h，冷却至室温，保存于干燥器内，备用。

5.10 六价铬标准贮备液： $\rho(\text{Cr}^{6+})=1000 \text{ mg/L}$ 。

准确称取 2.80 g (精确至 0.1 mg) 重铬酸钾 (5.9) 溶于水中，稀释定容至 1 L。也可直接购买市售有证标准物质或者有证标准溶液。常温保存 6 个月。

5.11 六价铬标准使用液： $\rho(\text{Cr}^{6+})=100 \text{ mg/L}$ 。

准确移取 10.0 ml 六价铬标准贮备液 (5.10) 加入 100 ml 容量瓶中，用水定容至标线，摇匀。常温保存 6 个月。

5.12 滤膜(0.45  $\mu\text{m}$ )：聚碳酸酯滤膜。

5.13 聚乙烯薄膜。

## 6 仪器和设备

6.1 火焰原子吸收分光光度计。

6.2 铬空心阴极灯。

6.3 搅拌加热装置：具有磁力加热搅拌器、控温装置(带 NIST 刻度)，可升温至  $100^\circ\text{C}$ 。

6.4 真空抽滤装置。

6.5  $\text{pH}$  计：精度为 0.1  $\text{pH}$  单位。

6.6 天平：感量为 0.1 mg。

6.7 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的相关要求进行土壤样品的采集和保存,按照HJ/T 91的相关要求进行水体沉积物样品的采集,按照GB 17378.3的相关要求进行海洋沉积物样品的采集和保存。样品的采集与保存应使用塑料或玻璃的装置和容器,不得使用金属制品贮存器。样品在检测前须在0℃~4℃下保存,保存期为30 d。

### 7.2 样品的制备

按照HJ/T 166和GB 17378.3,将采集的样品在实验室中风干、破碎、过0.15 mm(100目)尼龙筛、保存。

### 7.3 水分的测定

土壤样品干物质含量测定按照 HJ 613 执行,沉积物样品含水率测定按照 GB 17378.5 执行。

### 7.4 试样的制备

准确称取 5.0 g(精确至 0.01 g)样品(7.2)置于 250 ml 烧杯中,加入 50.0 ml 碱性提取溶液(5.8),再加入 400 mg 氯化镁(5.4)和 0.5 ml 磷酸氢二钾-磷酸二氢钾缓冲溶液(5.7)。放入搅拌子,用聚乙烯薄膜(5.13)封口,置于搅拌加热装置(6.3)上。常温下搅拌样品 5 min 后,开启加热装置,加热搅拌至 90℃~95℃,保持 60 min。取下烧杯,冷却至室温。用 0.45 μm 的滤膜(5.12)抽滤,将滤液置于 250 ml 的烧杯中,用硝酸(5.1)调节溶液的 pH 值至 7.5±0.5。将此溶液转移至 100 ml 容量瓶中,用水定容至标线,摇匀,待测。

注 1:调节试样溶液 pH 值时,如果有絮状沉淀产生,需再用 0.45 μm 滤膜过滤。

注 2:制备好的试样,若不能立即分析,在 0℃~4℃下密封保存,保存期为 30 d。

### 7.5 空白试样的制备

以碱性提取溶液(5.8)、氯化镁(5.4)和磷酸氢二钾-磷酸二氢钾缓冲溶液(5.7)为本底,按照与试样制备(7.4)相同的步骤制备空白试样。

## 8 分析步骤

### 8.1 仪器参考条件

原子吸收分光光度计型号不同,最佳测定条件也不同,可根据仪器使用说明书自行选择。推荐的仪器测量条件见表 1。

表1 仪器参考条件

元素	Cr
测定波长 (nm)	357.9
通带宽度 (nm)	0.2
火焰性质	富燃还原性 (使空心阴极灯光斑通过火焰亮蓝色部分)
次灵敏线 (nm)	359.0; 360.5; 425.4

## 8.2 工作曲线的建立

分别移取 0 ml、0.10 ml、0.20 ml、0.50 ml、1.00 ml、2.00 ml 六价铬标准使用液(5.11)置于 250 ml 烧杯中，按照试样制备的步骤，制备工作曲线溶液，浓度依次为：0.00 mg/L、0.10 mg/L、0.20 mg/L、0.50 mg/L、1.00 mg/L、2.00 mg/L。按浓度由低到高顺序依次测定其吸光度。以六价铬浓度为横坐标，吸光度为纵坐标，建立工作曲线。

## 8.3 试样测定

按照与工作曲线的建立 (8.2) 相同的仪器分析条件进行试样 (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

土壤样品中六价铬的含量  $w(\text{mg/kg})$ ，按照公式 (1) 进行计算：

$$w = \frac{\rho \times V \times n}{m \times W_{dm}} \quad (1)$$

式中： $w$ ——土壤样品中六价铬的含量，mg/kg；

$\rho$ ——试样中六价铬的浓度，mg/L；

$V$ ——试样定容体积，ml；

$n$ ——试样稀释倍数；

$m$ ——称取土壤样品的重量，g；

$W_{dm}$ ——土壤样品干物质含量，%。

#### 9.1.2 沉积物样品的结果计算

沉积物样品中六价铬的含量  $w(\text{mg/kg})$ ，按照公式 (2) 进行计算：

$$w = \frac{\rho \times V \times n}{m \times (1 - W_{H_2O})} \quad (2)$$

式中： $w$ ——沉积物样品中六价铬的含量，mg/kg；

$\rho$ ——试样中六价铬的浓度，mg/L；

$V$ ——试样定容体积，ml；

$n$ ——试样稀释倍数；

$m$ ——称取沉积物样品的重量，g；

$W_{H_2O}$ ——沉积物样品含水率，%。

## 9.2 结果表示

测定结果小数点后位数的保留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

六家实验室分别对六价铬浓度为 8.4 mg/kg、31.6 mg/kg 和 66.5 mg/kg 的土壤样品进行了 6 次重复测定：实验室内相对标准偏差分别为：5.0%~14%、3.8%~5.8%和 2.4%~14%；实验室间相对标准偏差分别为：7.8%、4.0%和 9.1%；重复性限分别为：2.6 mg/kg、4.1 mg/kg 和 11.7 mg/kg；再现性限分别为：3.0 mg/kg、5.2 mg/kg 和 20.1 mg/kg。

六家实验室分别对六价铬浓度为 7.8 mg/kg 和 24.9 mg/kg 的沉积物样品进行了 6 次重复测定：实验室内相对标准偏差分别为：5.2%~9.3%和 2.3%~6.4%；实验室间相对标准偏差分别为：7.9%和 11%；重复性限分别为：1.6 mg/kg 和 3.4 mg/kg；再现性限分别为：2.3 mg/kg 和 8.4 mg/kg。

六家实验室分别对六价铬浓度为 2.0 mg/kg 的空白加标样品进行了 6 次重复测定：实验室内相对标准偏差为 2.6%~8.5%；实验室间相对标准偏差为 4.1%；重复性限为 0.3 mg/kg；再现性限为 0.4 mg/kg。

### 10.2 准确度

六家实验室对六价铬浓度为 71.0(26.6~115) mg/kg 的土壤标准样品进行了测定：相对误差为-18%~5.8%；相对误差最终值为-6.3%±17.0%。

六家实验室对六价铬浓度为 31.6 mg/kg 的土壤样品和六价铬浓度为 24.9 mg/kg 的沉积物样品进行了加标回收测定：加标回收率分别为：86.2%~108%和 80.9%~115%；加标回收率最终值分别为：94.6%±15.3%和 93.3%±28.4%。

## 11 质量保证和质量控制

### 11.1 工作曲线

每批样品测定前均应绘制工作曲线，相关系数应大于等于0.999。

## 11.2 空白试验

每 20 个样品或每批次（少于 20 个样品/批）至少分析 2 个空白试样，空白试样的测定值应低于方法检出限。

## 11.3 平行样

每 20 个样品或每批次（少于 20 个样品/批）至少分析 1 个平行样，平行样测定值的相对偏差 $\leq 20\%$ 。

## 11.4 基体加标

每 20 个样品或每批次（少于 20 个样品/批）至少分析 1 个基体加标样，加标回收率应在 70%~130%之间。

## 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。

---