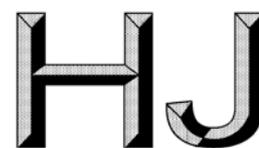


附件十二：



中华人民共和国国家环境保护标准

HJ□□□-201□

代替 GB/T 15555.6-1995

固体废物 总铬的测定

火焰原子吸收分光光度法

Solid Waste-Determination of Total Chromium

-Flame Atomic Absorption Spectrometry

（征求意见稿）

201□-□□-□□发布

201□-□□-□□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 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.....	2
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.....	7
12 废物处理.....	7
附录 A （规范性附录） 标准加入法.....	8
附录 B （资料性附录） 标准加入法的适用性判断.....	9

前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》和《中华人民共和国固体废物污染环境防治法》，保护环境，保障人体健康，规范固体废物中总铬的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定固体废物中总铬的火焰原子吸收分光光度法。

本标准是对《固体废物 总铬的测定 直接吸入火焰原子吸收分光光度法》（GB/T 15555.6-1995）的修订。

本标准首次发布于 1995 年，原标准起草单位为中国环境监测总站，本次为第一次修订。本次修订的主要内容如下：

- 增加了固体废物中总铬含量的测定；
- 规定了方法的检出限；
- 增加了微波消解预处理方法；
- 细化了干扰和消除条款；
- 增加了质量保证和质量控制的规定；
- 增加了废物处理的规定。

自本标准实施之日起，原国家环境保护总局 1995 年批准、发布的国家环境保护标准《固体废物 总铬的测定 直接吸入火焰原子吸收分光光度法》（GB/T 15555.6-1995）废止。

本标准的附录 A 为规范性附录，B 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：哈尔滨市环境监测中心站。

本标准验证单位：黑龙江省环境监测中心站、大连市环境监测中心、长春环境监测中心站、齐齐哈尔市环境监测中心站、大庆市环境监测中心站和鞍山市环境监测中心站。

本标准环境保护部 201□年□□月□□日批准。

本标准自 201□年□□月□□日起实施。

本标准由环境保护部解释。

固体废物 总铬的测定 火焰原子吸收分光光度法

1 适用范围

本标准规定了测定固体废物中总铬的火焰原子吸收分光光度法。

本标准适用于固体废物和固体废物浸出液中总铬的测定。

测定固体废物，样品量为 0.2g 时，本方法检出限为 5.75mg/kg，测定下限为 23mg/kg；测定固体废物浸出液，试样体积为 50.0ml 时，本方法检出限为 0.025mg/L，测定下限为 0.1mg/L。

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 5086.1	固体废物 浸出毒性浸出方法 翻转法
HJ 491	土壤 总铬的测定 火焰原子吸收分光光度法
HJ 557	固体废物 浸出毒性浸出方法 水平振荡法
HJ/T 20	工业固体废物采样制样技术规范
HJ/T 299	固体废物 浸出毒性浸出方法 硫酸消酸法
HJ/T 300	固体废物 浸出毒性浸出方法 醋酸缓冲溶液法

3 方法原理

将固体废物的全消解液或浸出消解液直接喷入火焰，在空气—乙炔火焰中形成的铬基态原子对 357.9nm 或其他共振线产生吸收，其吸光度值与铬的质量浓度成正比。

4 干扰和消除

4.1 7%以上的 HCl 对铬的测定产生负干扰；7%以上的 HClO₄ 对铬的测定未见明显干扰，2%以上的 H₃PO₄ 对铬的测定产生明显负干扰；15%以上的 HNO₃ 对铬的测定产生正干扰，加入 1%氯化铵可消除干扰。

4.2 30mg/L 的 Fe、Al、Mg 对铬的测定产生负干扰，30mg/L 的 Ba 对铬的测定产生正干扰，加入 1%氯化铵可消除干扰。30mg/L 的 Mn、Ni、Cu、Ca、Na 对铬的测定不产生明显干扰。40mg/L 的 Sr、Zn、Sn 对铬的测定不产生明显干扰。加入 1%焦硫酸钾也可消除共存金属成分的干扰。

4.3 Cr (VI) 与 Cr (III) 的灵敏度稍有不同，如果试样中 Cr (III) 与 Cr (VI) 共存，只用 Cr (VI) 作标准系列制作校准曲线，会造成测定误差。因此，用 (NH₄)₂S₂O₈ 将试液中可能存在的 Cr (III) 氧化成 Cr (VI) 再进行测定。

4.4 Cr 是易形成耐高温氧化物的元素之一，其原子化效率受火焰性质影响较大，应使用富燃性（还原性）空气-乙炔火焰，否则灵敏度降低。

4.5 燃烧器高度对铬的灵敏度也有明显影响。铬的最灵敏区域在燃烧器缝隙上方 5~13mm 范围，以 10mm 处为最佳。这时不仅测定灵敏度高，读数稳定，且干扰较小。

4.6 铬的测定波长比较多，以 357.9nm 线最为灵敏，可测定低含量的铬。359.4、360.5nm 线灵敏度稍低于 357.9nm 线，也可以使用。但测定高含量的铬时，建议使用 425.5nm, 427.5nm 或 429.0nm 线。它们都处于可见光区，受分子吸收等光谱干扰较小，灵敏度比 357.9nm 低 3~5 倍。

4.7 当样品基体成分复杂或者不明时，或加标回收率超过本方法质控要求范围时，应采用标准加入法进行试样测定并计算结果，参见附录 A，标准加入法的适用性判断见附录 B。

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分析纯化学试剂，实验用水为新制备的去离子水或蒸馏水。

5.1 过硫酸铵[(NH₄)₂S₂O₈]。

5.2 氯化铵[(NH₄Cl)]。

5.3 浓硝酸(HNO₃): ρ=1.42g/ml, 优级纯。

5.4 浓硝酸(HNO₃): ρ=1.42g/ml。

5.5 浓盐酸(HCl): ρ=1.19g/ml, 优级纯。

5.6 过氧化氢(H₂O₂): ρ=1.11g/ml, 30%, 优级纯。

5.7 过硫酸铵溶液: w=5%, 用(5.1)配制。

5.8 氯化铵溶液: w=10%, 用(5.2)配制。

5.9 硝酸溶液: 1+99, 用浓硝酸(5.3)配制。

5.10 硝酸溶液: 1+1, 用浓硝酸(5.3)配制。

5.11 硝酸溶液: 1+9, 用浓硝酸(5.4)配制。

5.12 盐酸溶液: 1+2, 用浓盐酸(5.5)配制。

5.13 重铬酸钾[(K₂Cr₂O₇)]: 基准试剂。

5.14 铬标准贮备液: ρ(Cr) =1000mg/L

准确称取 0.2829g (精确至 0.0002g) 于 120℃干燥 2h 的重铬酸钾(5.13), 用硝酸溶液(5.9)定容至 100 ml。或购买市售有证标准物质。

5.15 铬标准使用液: ρ(Cr) =50mg/L

准确量取铬标准贮备液(5.14) 5.0ml 于 100ml 容量瓶中, 用硝酸溶液(5.9)定容。

5.16 燃气: 乙炔, 纯度≥99.6%。

5.17 助燃气: 空气, 进入燃烧器之前应经过适当过滤以除去其中的水、油和其他杂质。

6 仪器和设备

实验所用玻璃容器先用硝酸溶液(5.11)浸泡 24h, 然后用自来水和实验用水依次冲洗干净, 放在干净的环境中晾干。整个清洗过程不得使用重铬酸钾洗液。

6.1 火焰原子吸收分光光度计。

6.2 铬空心阴极灯。

6.3 微波消解仪。

6.4 抽滤装置: 孔径为 0.45μm 醋酸纤维或聚乙烯滤膜。

6.5 电热板: 具有温控功能。

- 6.6 天平：精度为 0.0001g。
- 6.7 聚四氟乙烯坩埚。
- 6.8 一般实验室常用仪器和设备。

7 样品

7.1 样品的采集

按照 HJ/T20 的相关规定进行固体废物样品的采集。

7.2 样品的保存

7.2.1 固体废物样品

按照 HJ/T20 的相关规定进行固体废物样品的保存。

7.2.2 固体废物浸出液样品

按照 HJ/T 299、HJ/T 300、HJ577 和 GB5086.1 的方法制备固体废物浸出液样品。浸出液样品如不能很快进行分析，应加适量浓硝酸（5.3）酸化至 $\text{pH}<2$ ，并尽快分析。

7.3 试样的制备

7.3.1 固体废物试样

（1）电热板消解法

准确称取 0.2 g（精确至 0.0002 g）固体废物样品于 50 ml 聚四氟乙烯坩埚中，用水润湿后加入 10 ml 硝酸溶液（5.10），加盖后在电热板上加热至 95℃，保持样品在不沸腾状态下加热 10~15min，冷却后加入 5 ml 浓硝酸（5.3），加盖后在电热板上继续加热 30min 左右，在加热过程中应经常摇动坩埚，以保证反应均匀，但要防止试液飞溅。如果持续有棕色烟雾产生，应重复加入 5 ml 浓硝酸（5.3），至无棕色烟气产生。持续加热使试液挥发至 5 ml。待冷却后加入 2 ml 实验用水和 3 ml 过氧化氢（5.6），加盖后继续在电热板上继续加热消解，同时防止试液飞溅损失。持续分次加入 1 ml 过氧化氢（5.6），至沸腾现象不再产生或反应稳定，持续加热至试液不再发生明显变化，冷却。然后加入 15 ml 盐酸溶液（5.12），加盖后在电热板上继续加热，保持在不沸腾状态下加热 15 min，待冷却后，全量移至 50 ml 容量瓶中，用少量实验用水冲洗坩埚容器及盖，然后将所有试液全部移至 50 ml 容量瓶中，加入 5 ml 氯化铵溶液（5.8），用硝酸溶液（5.9）定容，待测。

注 1：30%过氧化氢的总加入量不得超过 10ml。

（2）微波辅助消解法

准确称取 0.2g（精确至 0.0002g）固体废物样品于微波消解罐中，用少量水润湿后加入 3 ml 浓硝酸（5.3）、1 ml 浓盐酸（5.8），参照表 1 的仪器条件进行消解，冷却后将试液移至 50 ml 聚四氟乙烯坩埚中，控制电热板温度，使样品保持微沸，驱赶白烟，取下坩埚稍冷，加入 2ml 实验用水、2ml 过氧化氢（5.6），然后在电热板上继续加热，持续分次加入 1ml 过氧化氢（5.6），至沸腾现象不再产生或反应稳定，持续加热至内容物呈粘稠状。取下坩埚稍冷，加入盐酸溶液 3 ml（5.12），温热溶解可溶性残渣，全量移至 50 ml 容量瓶中，加入 5ml 氯化铵溶液（5.8），用实验用水定容，待测。

注 2：微波消解后如果消解液已澄清，则不用再加入过氧化氢，赶酸后直接定容。

表1 微波消解仪参考条件

程序	升温时间 (min)	消解温度	保持时间 (min)
第一步	5	室温~170℃	5
第二步	5	170℃~175℃	5

注 3: 如样品属难消解硅酸盐类, 请参照 HJ491-2009 的前处理方法。

注 4: 如全消解液呈绿色, 在电热板消解过程中加入 5ml 过硫酸铵溶液 (5.7)。

7.3.2 固体废物浸出液试样

(1) 电热板消解法

准确量取 50.0 ml 浸出液于 150 ml 三角瓶中, 加入 2 ml 浓硝酸 (5.3) 和 5 ml 过硫酸铵溶液 (5.7), 摇匀。在三角瓶口插入小漏斗后置于电热板上加热, 煮沸至约试液体积为 20 ml 左右时取下三角瓶、冷却。

如溶液呈粘稠状, 应再补加 2ml 浓硝酸 (5.3), 继续加热, 重复上述操作。直至溶液澄清或颜色保持不变为止。用少量实验用水冲洗小漏斗和三角瓶内壁, 然后将所有试液全部移至 50ml 容量瓶中, 加入 5ml 氯化铵溶液 (5.8), 用硝酸溶液 (5.9) 定容, 待测。

注 5: 在消解过程中不得将溶液蒸干且煮沸过程要防止样品喷溅。如果蒸干或喷溅, 应重新取样进行消解。

(2) 微波消解法

准确量取 7.0ml 浸出液于微波消解罐中, 加入 1ml 浓硝酸 (5.3), 参照表 2 的仪器条件进行消解, 冷却后将溶液移至 50ml 容量瓶中。用少量实验用水冲洗微波消解罐, 然后将所有试液全部移至 50ml 容量瓶中, 加入 5ml 氯化铵溶液 (5.8), 用实验用水定容, 待测。

表2 微波消解仪参考条件

程序	升温时间 (min)	消解温度	保持时间 (min)
第一步	10	室温~160℃	5
第二步	10	165℃~170℃	5

注 6: 如消解液呈绿色, 应在消解过程之前加入 1ml 过硫酸铵溶液 (5.7)。

注 7: 如上述消解方法得到的试样中有含有颗粒物, 应过滤后再进行测定。

7.4 空白试样的制备

7.4.2 固体废物空白试样

用实验用水代替样品, 按照 7.3.1 步骤制备空白试样。

7.4.1 浸出液空白试样

用实验用水代替样品, 按照 7.3.2 步骤制备空白试样。

7.5 样品含水率的测定

将盛有 10g 左右新鲜样品的干燥皿称重, 准确至 0.001 g, 置于已预热至 105 ℃±2 ℃ 的烘箱中烘 2 h, 取出, 在干燥器中冷却至室温, 立即称重。按照公式 (1) 进行计算。

$$w = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中：

w ——样品含水率，%；

m_0 ——烘干培养皿质量，g；

m_1 ——烘干前培养皿和固体废物质量，g；

m_2 ——烘干后培养皿和固体废物质量，g。

8 分析步骤

8.1 仪器调试与校准

8.1.1 参考测量条件

依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3。

表3 参考测量条件

元素	Cr
测定波长 (nm)	357.9
通带宽度 (nm)	0.7
火焰性质	富燃性火焰
次灵敏线 (nm)	359.0; 360.5; 425.4
燃烧器高度 (mm)	使空心阴极灯光斑通过亮蓝色部分

注8：点燃乙炔-空气火焰后，应使燃烧器温度达到热平衡后方可进行测定。

注9：火焰类型和燃烧器高度对于测定铬的灵敏度有很大影响，因此，应严格控制乙炔和空气的比例，准确调节燃烧器高度。

8.1.2 校准曲线的绘制

分别量取 0, 0.50, 1.00, 1.50, 2.00, 2.50ml 铬标准使用液 (5.14) 于 50ml 容量瓶中，然后向每个容量瓶中加入 5ml 氯化铵溶液 (5.8)，再用硝酸溶液 (5.9) 定容至标线，混匀。此标准系列浓度分别为：0, 0.50, 1.00, 1.50, 2.00, 2.50mg/L。按照参考测量条件 (8.1.1)，由低浓度到高浓度依次测定标准系列的吸光度。以零浓度校正吸光度为纵坐标，以铬的含量 (mg/L) 为横坐标，绘制校准曲线。

8.2 测定

按照与绘制校准曲线相同条件测定试样的吸光度。

8.3 空白试验

按照与测定 (8.2) 相同步骤测定空白试样的吸光度。

9 结果计算与表示

9.1 结果计算

9.1.1 固体废物

固体废物中总铬的含量 (mg/kg), 按照公式 (2) 进行计算。

$$\omega = (\rho_1 - \rho_0) \times \frac{V_0}{m \times (1 - w)} \quad (2)$$

式中:

ω ——固体废物中总铬的含量, mg/kg;

ρ_1 ——由校准曲线上查得的试样中总铬的浓度, mg/L;

ρ_0 ——由校准曲线上查得的空白试样中总铬的浓度, mg/L;

V_0 ——消解后定容体积, ml;

m ——样品量, kg;

w ——试样中水分的含量, %。

9.1.2 固体废物浸出液

固体废物浸出液中总铬的质量浓度 ρ (mg/L), 按照公式 (3) 进行计算。

$$\rho = \frac{(\rho_1 - \rho_0) \times V_1}{V_2} \quad (3)$$

式中:

ρ ——固体废物浸出液中总铬的浓度, mg/L;

ρ_1 ——由校准曲线上查得的试样中总铬的浓度, mg/L;

ρ_0 ——由校准曲线上查得的空白试样中总铬的浓度, mg/L;

V_1 ——浸出液消解后定容体积, ml;

V_2 ——消解时取浸出液的体积, ml。

9.2 结果表示

9.2.1 对于测定固体废物, 测定结果保留三位有效数字。

9.2.2 对于测定固体废物浸出液, 当测定结果小于 1 mg/L 时, 保留小数点后三位; 当测定结果大于等于 1 mg/L 时, 保留三位有效数字。

10 精密度和准确度

10.1 精密度

对于固体废物, 六家实验室分别对总铬为 $3.21 \pm 0.13\%$ 的铬渣标准样品进行了测定, 实验室间相对标准偏差为 3.31%, 重复性限 r 为 0.160, 再现性限 R 为 0.337; 且六家实验室内对铬含量为 $44 \pm 4 \mu\text{g/g}$ 的锌渣标准样品进行了测定, 实验室间相对标准偏差为 5.60%, 重复性限 r 为 3.89, 再现性限 R 为 201。

对于固体废物浸出液, 六家实验室对总铬质量浓度分别为 0.25 mg/L、1.20 mg/L 和 2.20

mg/L 的浸出液样品进行了测定，实验室内相对标准偏差分别为 0.05%~0.75%，0.31%~7.50%，0.40%~3.6%；实验室间相对标准偏差分别为 1.72%，4.26%，5.48%；重复性限 r 为 0.015 mg/L、0.098 mg/L 和 0.067 mg/L，再现性限 R 为 0.019 mg/L、0.174 mg/L 和 0.356 mg/L。

10.2 准确度

对于固体废物，六家实验室分别对总铬含量为 $3.21 \pm 0.13\%$ 的铬渣标准样品及铬含量为 $44 \pm 4 \mu\text{g/g}$ 的锌渣标准样品进行了测定，相对误差分别为：0.60%~6.20%（铬渣），0.20%~8.18%（锌渣）；相对误差最终值分别为： $3.57\% \pm 3.6\%$ （铬渣）， $4.42\% \pm 5.2\%$ （锌渣）。

对于固体废物浸出液，六家实验室对浸出液中总铬质量浓度为 0.25mg/L、1.20 mg/L 的浸出液样品进行了加标测定，加标浓度从 0.10mg/L~1.25 mg/L。加标回收率分别为：95.0%~117.35%，95.0%~105.88%；加标回收率最终值： $(103.5\% \pm 15.1)$ ， $(99.4\% \pm 7.92)$ 。

11 质量保证和质量控制

11.1 调节富燃火焰时，可使用 2.00mg/L 的标准溶液进行，使用 357.9nm 线时，其吸光度应达到最大吸收，否则须进一步检查、调节。

11.2 每分析 10 个样品应进行一次仪器零点校正。

11.3 每次样品分析应绘制校准曲线，相关系数应大于或等于 0.999。

11.4 每 10 个样品应分析一个校准曲线的中间点浓度标准溶液，其测定结果与校准曲线该点浓度的相对偏差应小于等于 10%。否则，需重新绘制校准曲线。

11.5 每批样品应做空白试验，其测定结果应低于方法检出限。

11.6 每批样品应至少做 10% 的平行样品测定（样品数量少于 10 至少做一次），两次平行样品分析结果相对偏差应小于 20%。

11.7 每批样品应至少做 10% 加标回收样品试验（样品数量少于 10 至少做一次），加标回收率应在 85~120% 之间。

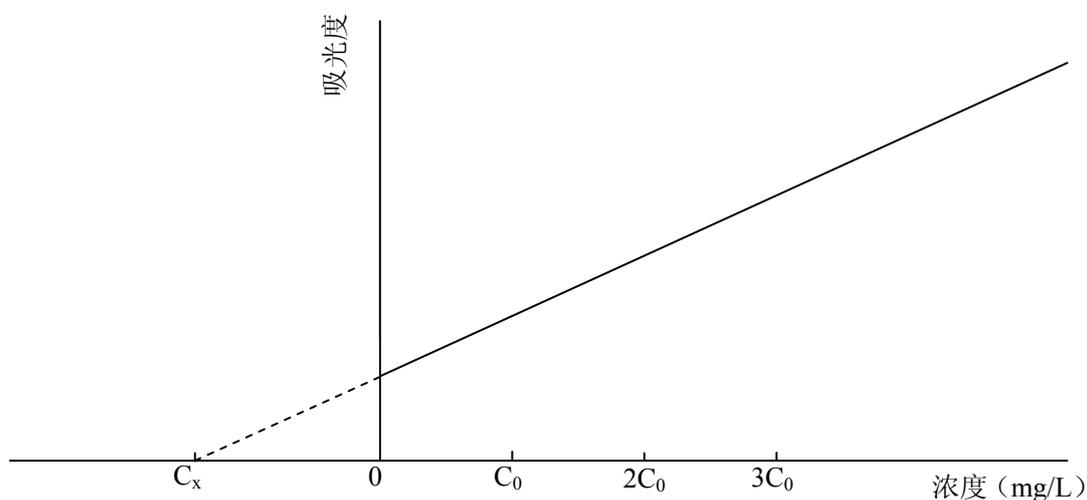
12 废物处理

由于待测样品本身就是固体废物，因此多余的待测样品应按固体废物进行回收处理。实验过程中产生的所有废液应置于密闭容器中保存，委托相关单位进行处理。

附录 A
(规范性附录)
标准加入法

A.1 校准曲线的绘制

分别量取等量的适量待测试样溶液四份，配制总体积均为 50ml 的四份溶液，第 1 份不加标准溶液，第 2、3、4 份分别按比例加入不同浓度的标准溶液，溶液浓度分别为： C_X 、 C_X+C_0 、 C_X+2C_0 、 C_X+3C_0 ；加入标准溶液 C_0 的浓度应约等于 0.5 倍量的试样浓度即 $C_0 \approx 0.5C_X$ ，再在每份溶液中各加入 5ml 氯化铵溶液 (5.8)，用硝酸溶液 (5.9) 定容。用空白溶液调零，在相同测定条件下依次测定吸光度，用加入标准溶液浓度为横坐标，相应的吸光度为纵坐标绘制校准曲线，曲线反向延伸与浓度轴的交点即为试样溶液中待测元素的浓度。该方法只适用于浓度和吸光度呈线性的区域。(加入标准的体积所引起的误差不超过 0.5%)。待测元素浓度与对应吸光度的关系，见附图 A.1。



附图 A.1 待测元素浓度与对应吸光度的关系

A.2 注意事项

采用标准加入法只能消除基体效应带来的影响，不能消除背景吸收的影响。

附录 B

(资料性附录)

标准加入法的适用性判断

测定实际试样的吸光度为 A ，从校准曲线上查得浓度为 x 。再向实际试样中加入标准量 s ，再进行测试，其吸光度为 B ，从校准曲线上查得浓度为 y 。按照公式 (B.1) 计算实际试样中的含量 c ：

$$c = \left(\frac{s}{y-x} \right) \times x \quad (\text{B.1})$$

当存在基体效应时， $\frac{s}{y-x}$ 在 0.5~1.5 之间时，可用标准加入法，当 $\frac{s}{y-x}$ 超出此范围时，标准加入法不适用。