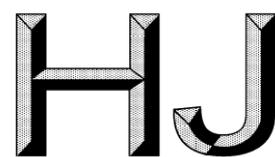


附件 2



中华人民共和国国家环境保护标准

HJ□□□-201□

水质 铬的测定
火焰原子吸收分光光度法

Water quality — Determination of 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	I
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 干扰和消除	1
6 试剂和材料	1
7 仪器和设备	2
8 样品	2
9 分析步骤	3
10 结果计算与表示	4
11 精密度和准确度	4
12 质量保证和质量控制.....	5
13 废物处理	5
14 注意事项	5
附录 A（规范性附录） 基体干扰检查方法.....	6
附录 B（规范性附录） 标准加入法.....	7
附录 C（资料性附录） 标准加入法的适用性判断	8

前言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》和《中华人民共和国水污染防治法》，保护环境，保障人体健康，规范水中铬的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定水中铬的火焰原子吸收分光光度法。

本标准首次发布。

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：辽宁省环境监测实验中心。

本标准验证单位：吉林省环境监测中心站、鞍山市环境监测中心站、丹东市环境监测中心站、抚顺市环境监测中心站、锦州市环境监测中心站和铁岭市环境监测中心站。

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。

水质 铬的测定 火焰原子吸收分光光度法

警告：实验中所使用铬标准溶液为有毒化学品，应避免与皮肤直接接触。盐酸、硝酸和双氧水均具有强烈的化学腐蚀性和刺激性，操作时应按规定佩戴防护器具，并在通风橱中进行，避免酸雾吸入呼吸道和接触皮肤和衣物。

1 适用范围

本标准规定了水中铬的火焰原子吸收分光光度法。

本标准适用于受污染的地表水和地下水、生活污水和工业废水中可溶性铬和总铬的测定。

本方法的检出限为 0.03 mg/L，测定下限为 0.12mg/L。

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，其有效版本适用于本标准。

HJ/T91 地表水和污水监测技术规范

HJ678 水质 金属总量的消解 微波消解法

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

3.1 可溶性铬 soluble chromium

指未经酸化的样品经 0.45 μ m 滤膜过滤后测定的铬。

3.2 总铬 total quantity of chromium

指未经过滤的样品经消解后测定的铬。

4 方法原理

试样经过滤或消解后喷入富燃性空气-乙炔火焰，在高温火焰中形成的铬基态原子对铬空心阴极灯发射的 357.9nm 特征谱线产生选择性吸收，在一定条件下，其吸光度值与铬的质量浓度成正比。

5 干扰和消除

5.1 1mg/L 的 Fe 和 Ni、2mg/L 的 Co、5mg/L 的 Mg、20mg/L 的 Al 对铬的测定有负干扰；加入氯化铵可以消除上述金属离子的干扰；20mg/L 的 Cu、Zn、Ca、Na、K 对铬的测定没有干扰，加入氯化铵对上述金属离子的测定无影响。

5.2 当这些物质的质量浓度超过上述质量浓度时，可采用标准加入法消除其干扰，参见附录 B。标准加入法的适用性判断见附录 C。

6 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试剂，实验用水为去离子水或同等纯度的水。

6.1 盐酸： $\rho(\text{HCl}) = 1.19\text{g/ml}$ ，优级纯。

- 6.2 盐酸溶液：1+1，用盐酸（6.1）配制。
- 6.3 硝酸： $\rho(\text{HNO}_3) = 1.42\text{g/ml}$ ，优级纯。
- 6.4 硝酸： $\rho(\text{HNO}_3) = 1.42\text{g/ml}$ 。
- 6.5 硝酸溶液：1+9，用硝酸（6.4）配制。
- 6.6 过氧化氢： $\rho(\text{H}_2\text{O}_2) = 30\%$ ，优级纯。
- 6.7 氯化铵 $[\text{NH}_4\text{Cl}]$ 。
- 6.8 氯化铵溶液： $\rho(\text{NH}_4\text{Cl}) = 0.1\text{g/L}$ 。

准确称取 10g 氯化铵（6.7），用少量水溶解后全量转移到 100ml 容量瓶中，用水定容至标线，摇匀。

6.9 重铬酸钾 $[\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7]$ ：基准试剂。

6.10 铬标准贮备液： $\rho(\text{Cr}) = 1000\text{mg/L}$ 。

准确称取 2.8289g 重铬酸钾（6.9），用少量水溶解后全量转移到 1000ml 容量瓶中，加入 5ml 浓硝酸（6.3），用水定容至标线，摇匀。室温暗处保存于聚乙烯瓶或硼硅酸盐玻璃瓶中并使 pH 值在 1~2 之间，可保存 1 年。或购买市售有证标准物质。

6.11 铬标准使用液： $\rho(\text{Cr}) = 50.0\text{mg/L}$ 。

移取 50.00ml 铬标准贮备液(6.10)至 1000ml 容量瓶中，加入 1ml 浓硝酸（6.3），用水稀释至标线。可保存 1 个月。

6.12 燃气：乙炔，纯度 $\geq 99.6\%$ 。

6.12 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、油和其它杂质。

7 仪器和设备

实验所用的玻璃器皿、聚乙烯容器等需先用洗涤剂洗净，再用硝酸溶液（6.5）浸泡 24h 以上，使用前再依次用自来水和实验用水洗净。

- 7.1 火焰原子吸收分光光度计及相应的辅助设备。
- 7.2 光源：铬空心阴极灯或具有 357.9nm 的光源。
- 7.3 微波消解仪。
- 7.4 温控电热板。
- 7.5 抽滤装置：孔径为 0.45 μm 的醋酸纤维或聚乙烯滤膜。
- 7.6 样品瓶：500ml，材质为聚乙烯。
- 7.7 一般常用实验室仪器和设备。

8 样品

8.1 样品的采集

样品采集参照 HJ/T91 的相关规定执行，可溶性铬和总铬的样品应分别采集。

8.2 样品的保存

8.2.1 可溶性铬样品

样品采集后尽快用抽滤装置过滤，弃去初始的滤液。收集所需体积的滤液于样品瓶中。每 100ml 滤液中加入 1ml 浓硝酸（6.3），于 4℃ 下冷藏保存，14d 内测定。

8.2.2 总铬样品

样品采集后加入浓硝酸（6.3）酸化至 $\text{pH} \leq 2$ ，于 4°C 下冷藏保存，14d 内测定。

8.3 试样的制备

8.3.1 可溶性铬试样

参见 8.2.1。

8.3.2 总铬试样

（1）电热板消解法

量取 50.0ml 混合均匀的水样（如果样品浓度过高，可酌情少取）于 150ml 烧杯或锥形瓶中，加入 5ml 硝酸（6.3），至于温控电热板（7.4）上，盖上表面皿或小漏斗，保持溶液温度 180°C ，不沸腾加热回流 30min，移去表面皿，蒸发至溶液为 5ml 左右时停止加热。待冷却后，再加入 5ml 硝酸（6.3），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 5ml 硝酸），直到不再有棕色的烟生成，将溶液蒸发至 5ml 左右。待上述溶液冷却后，缓慢加入 3ml 过氧化氢（6.6），继续盖上表面皿，并保持溶液温度 95°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（6.6），每次为 1ml，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，用适量实验水淋洗内壁至少 3 次，转移至 50ml 容量瓶中，加入 5ml 氯化铵溶液（6.8）和 3ml 盐酸溶液（6.2）用水稀释至标线，用水稀释定容至标线。

（2）微波消解法

量取 25ml 混合均匀的水样于微波消解罐中，加入 1.0ml 过氧化氢（6.6），加入 4.0ml 硝酸（6.3）和 1.0ml 盐酸（6.1），观察溶液，如有大量气泡产生，置于通风橱中静置，待反应平稳后加盖旋紧。放入微波消解仪中，按照推荐升温程序（表 1）进行消解。程序运行完毕后取出消解罐置于通风橱内冷却，待罐内温度与室温平衡后，放气，开盖，移出罐内消解液，用水荡洗微波消解罐两次并收集所有溶液，转移到 50ml 容量瓶中，加入 5ml 氯化铵溶液（6.8）和 3ml 盐酸溶液（6.2）用水稀释至标线。

表 1 微波消解推荐升温程序

升温时间(min)	消解温度 ($^\circ\text{C}$)	保持时间 (min)
10	180	15

8.4 空白试样的制备

用去离子水代替样品，按照 8.3.1 的步骤制备可溶性铬空白样品，按照 8.3.2 的步骤制备总铬空白样品。

9 分析步骤

9.1 仪器调试与校准

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 2。

表 2 参考测量条件

测定元素	铬
测定波长, nm	357.9
通带宽度, nm	0.2

注 1: 点燃空气-乙炔火焰后, 应使燃烧器温度达到热平衡后方可进行测定。

注 2: 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。

9.2 校准曲线绘制

准确移取 0.00, 0.50, 1.00, 2.00, 3.00, 4.00, 5.00ml 铬标准使用液 (6.11) 于 50ml 容量瓶中, 分别加入 5ml 氯化铵溶液 (6.8) 和 3ml 盐酸溶液 (6.2), 用水定容至标线, 摇匀, 配制成铬含量为 0, 0.50, 1.00, 2.00, 3.00, 4.00, 5.00mg/L 的标准溶液系列。然后按照 (9.1) 的条件, 按照浓度由低到高的顺序测定标准溶液系列的吸光度。

用减去空白的吸光度与相对应的铬标准溶液的浓度绘制校准曲线。

9.3 测定

按照与绘制校准曲线相同条件测定试样的吸光度。

9.4 空白试验

按照与测定 (9.3) 相同步骤测定空白试样的吸光度。

10 结果计算与表示

10.1 结果计算

样品中铬的质量浓度 ρ , 按照式 (1) 进行计算。

$$\rho = (\rho_1 - \rho_0) \times \frac{V_2}{V_1} \times f \quad (1)$$

式中: ρ —样品中可溶性铬或总铬的质量浓度, mg/L;

ρ_1 —由校准曲线上查得的试样中可溶性铬或总铬的质量浓度, mg/L;

ρ_0 —由校准曲线上查得的空白试样中可溶性铬或总铬的质量浓度, mg/L;

V_1 —水样消解后定容体积, ml;

V_2 —样品体积, ml;

f —试样稀释比。

10.2 结果表示

测定结果小于 1 mg/L 时, 保留小数点后两位, 测量结果大于等于 1 mg/L 时, 保留三位有效数字。

11 精密度和准确度

11.1 精密度

六家实验室对可溶性铬质量浓度分别为 0.20mg/L、2.50mg/L 和 4.50mg/L 的统一标准溶液进行测定, 实验室内相对标准偏差为 1.7%~6.2%、0.1%~2.0%、0.1%~2.7%, 实验室间相对标准偏差为 9.4%、1.0%和 0.9%; 重复性限 r 为 0.021mg/L、0.096 mg/L 和 0.171 mg/L; 再现性限 R 为 0.057mg/L、0.111 mg/L 和 0.194mg/L。

六家实验室对总铬质量浓度分别为 0.194mg/L、1.53mg/L 和 2.08mg/L 的地表水、生活污

水和工业废水电热板消解后进行测定,实验室内相对标准偏差分别为 2.4%~6.6%、0.8%~2.7%、0.3%~6.8%;实验室间相对标准偏差为 3.3%、3.2%和 9.0%;重复性限 r 为 0.025mg/L、0.060 mg/L 和 0.161 mg/L;再现性限 R 为 0.029mg/L、0.146 mg/L 和 0.552mg/L。

六家实验室对总铬质量浓度分别为 0.194mg/L、1.53mg/L 和 2.08mg/L 的地表水、生活污水和工业废水微波消解后进行测定,实验室内相对标准偏差分别为 2.7%~6.3%、0.7%~3.0%、0.6%~5.5%,实验室间相对标准偏差为 4.6%、6.2%和 7.3%;重复性限 r 为 0.024mg/L、0.076mg/L 和 0.133 mg/L;再现性限 R 为 0.033mg/L、0.277 mg/L 和 0.434mg/L。

11.2 准确度

六家实验室对浓度分别为 0.869 ± 0.054 mg/L、 1.60 ± 0.07 mg/L 和 1.81 ± 0.08 mg/L 的有证标准物质进行测定,相对误差分别为 0.3%~2.5%、-2.4%~2.3%和 -0.6%~2.8%,相对误差最终值分别为 $1.1\% \pm 1.6\%$ 、 $-0.6\% \pm 3.6\%$ 和 $0.5\% \pm 3.0\%$ 。

六家实验室对总铬质量浓度分别为 0.194mg/L、1.53mg/L 和 2.08mg/L 的地表水、生活污水和工业废水电热板消解后进行加标分析测定,加标回收率分别为 95.1~106.6%, 89.2~102.7%, 99.0~103.5%;加标回收率最终值 $97.5\% \pm 10.8\%$, $98.2\% \pm 10.4\%$, $100.9\% \pm 3.6\%$ 。

六家实验室对总铬质量浓度分别为 0.194mg/L、1.53mg/L 和 2.08mg/L 的地表水、生活污水和工业废水微波消解后进行加标分析测定,加标回收率分别为 91.2~107.2%, 94.7~106.0%, 97.0~107.0%;加标回收率最终值 $96.0\% \pm 11.6\%$, $97.6\% \pm 11.2\%$, $101.0\% \pm 7.0\%$ 。

12 质量保证和质量控制

12.1 每分析 10 个样品应进行一次仪器零点校正。

12.2 每次分析样品均应绘制校准曲线,相关系数应大于等于 0.999。

12.3 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质量浓度的相对偏差应小于 10%。否则,需重新绘制校准曲线。

12.4 每批样品应至少做一个空白试验,其测定结果应低于方法检出限。

12.5 每批样品应至少测定 10%的平行双样,样品数量少于 10 时,应至少测定一个平行双样,测定结果相对偏差小于 20%。

12.6 每批样品应至少测定 10%的加标样品,样品数量少于 10 时,应至少测定一个加标样品,加标回收率应在 85%~115%之间。

12.7 高浓度样品需稀释后测定,按照附录 A 的方法判断是否存在基体干扰。

13 废物处理

本实验产生的废液应妥善保管,不得随意丢弃,集中收集送往废物处置中心处理。

14 注意事项

实验所用的玻璃器皿不得使用重铬酸钾洗液清洗。

附录 A

(规范性附录)

基体干扰检查方法

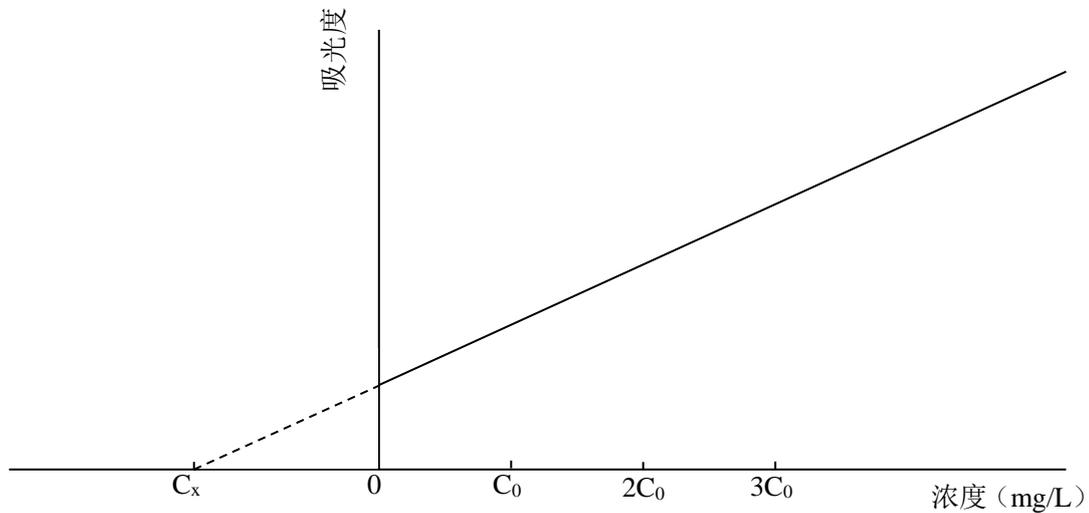
此方法适用于有一定浓度的样品。取两份相同水样，其中一份稀释 5 倍 (1+4)，稀释样品的测定值 (不得小于检出限的 10 倍) 乘以稀释倍数与未稀释样品测定值作比较，相对偏差在 $\pm 10\%$ 范围内视为无干扰。否则，表明有化学或物理干扰存在，可采取稀释或标准加入法消除。

当样品浓度低于上述要求，可用标准加入法曲线斜率与标准曲线斜率作比较，相对偏差在 $\pm 5\%$ 范围内视为无干扰。否则，表明有基体干扰存在。

附录 B
(规范性附录)
标准加入法

B.1 校准曲线的绘制

分别量取四份等量的待测试样，配制总体积相同的四份溶液。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，四份溶液的浓度分别为： 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 $C_0 \approx 0.5C_X$ 。用空白溶液调零，在相同测定条件下依次测定四份溶液的吸光度。以吸光度为纵坐标，加入标准溶液的浓度为横坐标，绘制校准曲线，曲线反向延伸与浓度轴的交点即为待测试样的浓度。待测试样浓度与对应吸光度的关系见附图 B.1。



附图 B.1 待测试样浓度与对应吸光度的关系图

B.2 注意事项

- B.2.1 本方法只适用于待测样品浓度与吸光度呈线性的区域。
- B.2.2 加入标准溶液后所引起的体积误差不应超过 0.5%。
- B.2.3 本方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。
- B.2.4 干扰效应须不随待测元素与基体的浓度比值的变化而变化。加入的标准与待测元素在所选的测量条件下应有相同的分析响应。

附录 C

(资料性附录)

标准加入法的适用性判断

测定待测试样的吸光度为 A ，从校准曲线上查得浓度为 x 。再向待测试样中加入标准溶液，加标浓度为 s ，测定其吸光度为 B ，从校准曲线上查得浓度为 y 。按照公式 (C.1) 计算待测试样的含量 c ：

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

当不存在基体效应时， $s/(y-x)$ 应为 1，即 $c=x$ ，此时可用标准溶液校准曲线法。当存在基体效应时， $s/(y-x)$ 在 0.5~1.5 之间，可用标准加入法， $s/(y-x)$ 超出此范围时，标准加入法不适用，必须预先分离基体后才能进行测定。