

中华人民共和国国家环境保护标准

HJ 750-2015

固体废物 总铬的测定
石墨炉原子吸收分光光度法

Solid Waste-Determination of total chromium

- Furnace atomic absorption spectrometry

(发布稿)

2015-08-21发布

2015-10-01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 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.....	2
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 注意事项.....	6
13 废物处理.....	6
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
附录 C（资料性附录） 基体改进剂的使用.....	10

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。

本标准规定了固体废物中总铬的石墨炉原子吸收分光光度法。

本标准首次发布。

本标准的附录 A 为规范性附录，附录 B 和附录 C 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 2015 年 8 月 21 日批准。

本标准自 2015 年 10 月 1 日起实施。

本标准由环境保护部解释。

固体废物 总铬的测定 石墨炉原子吸收分光光度法

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

1 适用范围

本标准规定了测定固体废物和固体废物浸出液中总铬的石墨炉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 0.2 g，定容体积为 50 ml 且进样量为 20 μ l 时，本方法检出限为 0.2 mg/kg，测定下限为 0.8 mg/kg。测定固体废物浸出液，定容体积为 50 ml 且进样量为 20 μ l 时，本方法检出限为 0.7 μ g/L，测定下限为 2.8 μ g/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/T 20	工业固体废物采样制样技术规范
HJ/T 298	危险废物鉴别技术规范
HJ/T 299	固体废物 浸出毒性浸出方法 硫酸硝酸法
HJ/T 300	固体废物 浸出毒性浸出方法 醋酸缓冲溶液法
HJ 557	固体废物 浸出毒性浸出方法 水平振荡法

3 方法原理

将固体废物的全消解液或浸出消解液注入石墨炉原子化器中，铬离子在石墨管内经过原子化，基态铬原子对铬空心阴极灯发射的 357.9 nm 或 359.3nm 的特征谱线选择性吸收，其吸光度在一定范围内与铬的质量浓度成正比。

4 干扰和消除

4.1 低浓度的钙或磷酸盐可能对测定引起干扰，当钙离子的浓度或磷酸盐的浓度大于 200 mg/L 时，钙的影响持续不变，磷酸盐的影响会消除。加入硝酸钙溶液浓度大于 2000 mg/L 时干扰会稳定。改进剂的加入参见附录 C。

4.2 使用热解石墨管和涂层石墨管可以消除碳化物的影响。

5 试剂和材料

5.1 实验用水：二次蒸馏水或纯水设备制备的水。使用前需经过空白检验，确认无目标物或目标物浓度低于方法检出限。

5.2 重铬酸钾 ($K_2Cr_2O_7$)：基准试剂。

5.3 硝酸钙 [$Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$]，优级纯。

5.4 硝酸 (HNO_3)： $\rho=1.42$ g/ml，优级纯。

5.5 盐酸 (HCl)： $\rho=1.19$ g/ml，优级纯。

5.6 过氧化氢 (H_2O_2)： $\rho=1.11$ g/ml，优级纯。

5.7 氢氟酸 (HF): $\rho=1.18$ g/ml, 优级纯。

5.8 硝酸钙溶液: ρ (Ca) =2000 mg/L

称取 11.8 g 硝酸钙[Ca(NO₃)₂ · 4H₂O], 用硝酸溶液 (5.9) 溶解并稀释定容至 1000 ml。

5.9 硝酸溶液: 1+99 (V/V), 用硝酸 (5.4) 配制。

5.10 硝酸溶液: 1+1 (V/V), 用硝酸 (5.4) 配制。

5.11 盐酸溶液: 1+2 (V/V), 用盐酸 (5.5) 配制。

5.12 铬标准贮备液: ρ (Cr) =1000 mg/L

购买市售有证标准物质/有证标准样品, 或准确称取 0.2829 g 基准重铬酸钾 (5.2), 用少量水溶解后, 转移入 100 ml 容量瓶中, 实验用水定容后摇匀, 常温保持 6 个月。

5.13 铬标准中间溶液: ρ (Cr) =10 mg/L

准确量取铬标准贮备液 (5.12) 1.0 ml 于 100 ml 容量瓶中, 实验用水定容摇匀。

5.14 铬标准使用液: ρ (Cr) =0.5 mg/L

准确量取铬标准中间溶液 (5.13) 5.0 ml 于 100 ml 容量瓶中, 实验用水定容摇匀。

5.15 氩气: 纯度 \geq 99.99%。

6 仪器和设备

6.1 石墨炉原子吸收分光光度计, 带铬空心阴极灯。

6.2 石墨管, 涂层石墨管。

6.3 抽滤装置: 孔径为 0.45 μ m 醋酸纤维或聚乙烯滤膜。

6.4 电热板: 具有温控功能。

6.5 微波消解仪: 具有温度控制和程序升温功能, 温度精度可达 $\pm 2^{\circ}$ C。

6.6 天平: 精度为 0.0001 g。

6.7 天平: 精度为 0.01 g。

6.8 聚四氟乙烯坩埚。

6.9 尼龙筛: 100 目。

6.10 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 20 和 HJ/T 298 的相关规定进行固体废物样品的采集和保存。

7.2 样品的制备

7.2.1 固体废物样品

按照 HJ/T 20 的相关规定进行固体废物样品的制备。对于固态废物或粘稠状的污泥样品, 准确称取 10 g 样品(m_1 , 精确至 0.01 g), 自然风干或冷冻干燥, 再次称重 (m_2 , 精确至 0.01 g), 研磨, 全部过 100 目筛备用。

7.2.2 固体废物浸出液样品

按照 HJ/T 299、HJ/T 300、HJ 557 和 GB 5086.1 的方法制备固体废物浸出液样品。

7.3 试样的制备

7.3.1 固体废物试样

7.3.1.1 电热板消解法

称取 0.2 g (m_3 , 精确至 0.0001 g) 固体废物样品 (7.2.1) 于 50 ml 聚四氟乙烯坩埚, 用水润湿后加入 10 ml 浓盐酸 (5.5), 于通风橱内的电热板上 50 °C 加热, 使样品初步分解, 待蒸发至约剩 3 ml 左右时, 然后加入 5 ml 浓硝酸 (5.4), 5 ml 氢氟酸 (5.7), 加盖后于电热板约 120~130 °C 加热 0.5~1 h 左右, 开盖冷却加入 2 ml 过氧化氢 (5.6), 再加盖 150~160 °C 加热 1 h 左右, 然后开盖, 驱赶白烟并蒸至内容物呈不流动状态的液珠状 (趁热观察)。可视消解情况, 再补加 3 ml 浓硝酸 (5.4), 3 ml 氢氟酸 (5.7), 1 ml 过氧化氢 (5.6), 可重复以上消解过程, 直至试液澄清或溶液保持不变。取下坩埚稍冷, 加入 1 ml 硝酸溶液 (5.10), 温热溶解可溶性残渣, 将所有试液移至 50 ml 容量瓶中, 实验用水定容 (V_0), 待测。

注 1: 30%过氧化氢的总加入量不得超过 10 ml。

7.3.1.2 微波消解法

称取 0.2 g (m_3 , 精确至 0.0001 g) 固体废物样品 (7.2.1) 于微波消解罐中, 用少量水润湿后加入 3 ml 浓硝酸 (5.4)、1 ml 浓盐酸 (5.5), 参照表 1 进行消解, 如消解液已澄清, 则不用再加入氢氟酸和过氧化氢, 赶酸后直接定容。

冷却后将内容物全部移至 50 ml 聚四氟乙烯坩埚, 加盖, 置于电热板上, 微沸状态下驱赶白烟, 至白烟不再产生, 取下稍冷, 加入 2 ml 实验用水、3 ml 氢氟酸 (5.7) 和 2 ml 过氧化氢 (5.6), 继续加热, 分次加入 1 ml 过氧化氢 (5.6), 至反应稳定, 持续加热至内容物呈粘稠状。取下稍冷, 加入 3 ml 盐酸溶液 (5.11), 温热溶解可溶性残渣, 全量移至 50 ml 容量瓶中, 实验用水定容 (V_0), 待测。

注 2: 微波消解后如消解液已澄清, 则不用再加入氢氟酸和过氧化氢, 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	10	室温~170°C	5
第二步	10	170°C~175°C	5

7.3.2 固体废物浸出液试样

7.3.2.1 电热板消解法

量取 50.00 ml (V) 浸出液样品 (7.2.2) 于 150 ml 三角瓶中, 加入 2 ml 浓硝酸 (5.4), 摇匀。在三角瓶口插入小漏斗后置于电热板上加热, 煮沸至试液体积约 20 ml 时取下, 冷却。

如试液呈粘稠状, 应补加 2ml 浓硝酸 (5.4), 继续加热, 重复上述操作, 至试液澄清或颜色保持不变。用少量实验用水冲洗小漏斗和三角瓶内壁, 将所有试液全部移至 50 ml 容量瓶中, 实验用水定容 (V_0), 待测。如消解液中有颗粒物, 过滤后再测定。

7.3.2.2 微波消解法

量取 5.00~10.00 ml 浸出液样品 (7.2.2) 于微波消解罐中, 加入 1 ml 浓硝酸 (5.4) 参照表 1 进行消解, 冷却后将溶液移至 50 ml 容量瓶中, 用少量实验用水冲洗微波消解罐, 将试液全部移至 50 ml 容量瓶中, 实验用水定容 (V_0), 待测。

注3：微波消解方法不适用于消解有机物含量较高的样品，如浸出液中含有较高有机物，建议使用电热板法。

7.4 空白试样的制备

7.4.1 固体废物空白试样

按照 7.3.1 步骤制备固体废物空白试样。

7.4.2 固体废物浸出液空白试样

按照 7.3.2 步骤制备固体废物浸出液空白试样。

8 分析步骤

8.1 仪器参考条件

不同型号原子吸收分光光度计的最佳工作条件不同，应按照仪器使用说明书进行操作，本标准推荐仪器参考条件如下。

表 2 仪器参考条件

元素	Cr
测定波长 (nm)	357.9 (359.3)
通带宽度 (nm)	0.7
干燥温度 (°C) /时间 (s)	100—130/30
灰化温度 (°C) /时间 (s)	1200/30
原子化温度 (°C) /时间 (s)	2600/3
消除温度 (°C)) 时间 (s)	2700/30
原子化阶段是否停气	是
氩气流速 (ml/min)	300
进样量 (μl)	20

8.2 校准

分别量取 0、0.50、1.00、1.50、2.00、2.50 ml 铬标准使用液 (5.14) 于 50 ml 容量瓶中，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、5.0、10.0、15.0、20.0、25.0 μg/L。

按照仪器参考条件 (8.1)，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 (μg/L) 为横坐标，绘制校准曲线。

8.3 样品测定

将制备好的试料与绘制校准曲线相同仪器分析条件进行测定。当试料浓度超过校准曲线最高浓度时可增加稀释倍数或选用火焰原子吸收分光光度计。

8.4 空白试验

将制备好的空白试样 7.4 按照仪器参考条件 (8.1) 进行测定。

9 结果计算与表示

9.1 固体废物测试的结果计算

9.1.1 固态和粘稠状的污泥固体废物

固体废物中总铬的含量 ω (mg/kg) 按照公式 (1) 进行计算。

$$\omega = \frac{(\rho - \rho_0) \times V_0}{m_3} \times \frac{m_2}{m_1} \times 10^{-3} \quad (1)$$

式中： ω ——固体废物中总铬的含量，mg/kg；

ρ ——由校准曲线上查得的试样中总铬的浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

ρ_0 ——由校准曲线上查得的空白试样中总铬的浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

V_0 ——消解后定容体积，ml；

m_1 ——固体样品的质量，g；

m_2 ——干燥后固体样品的质量，g；

m_3 ——研磨过筛后试样的质量，g；

9.1.2 液态和半固态（粘稠状污泥除外）固体废物

固体废物中总铬的含量 ω (mg/kg) 按照公式 (2) 进行计算。

$$\omega = \frac{(\rho - \rho_0) \times V_0}{m_3} \times 10^{-3} \quad (2)$$

式中： ω ——固体废物中总铬的含量，mg/kg；

ρ ——由校准曲线上查得的试样中总铬的浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

ρ_0 ——由校准曲线上查得的空白试样中总铬的浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

V_0 ——消解后定容体积，ml；

m_3 ——称取样品的质量，g；

9.2 固体废物浸出液测试的结果计算

固体废物浸出液中总铬的浓度 ρ (mg/L)，按照公式 (3) 进行计算。

$$\rho = \frac{(\rho_1 - \rho_0) \times 50}{V} \times 10^{-3} \quad (3)$$

式中： ρ ——固体废物浸出液中总铬的浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

ρ_1 ——由校准曲线上查得的试样中总铬的浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

ρ_0 ——由校准曲线上查得的空白试样中总铬的浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

V ——消解时取浸出液的体积，ml；

9.3 结果表示

当固体废物样品测定结果小于 10 mg/kg 时，小数点后保留 1 位；当测定结果大于等于 10 mg/kg 时，保留 3 位有效数字。

当固体废物浸出液样品测定结果小于 10 $\mu\text{g/L}$ 时，保留小数点后 1 位；当测定结果大于等于 10 $\mu\text{g/L}$ 时，保留 3 位有效数字。

10 精密度和准确度

10.1 精密度

对于固体废物，六家实验室分别对质量浓度分别为 129.6 mg/kg 和 118.7 mg/kg 的污水处理厂的生活污泥和工业污泥样品进行测定，实验室内相对标准偏差分别在 5.3~13.0%和 5.9~12.8%，实验室间相对标准偏差分别为 12.4%和 5.8%，重复性限 r 分别为 76.0 mg/kg 和 74.0 mg/kg，再现性限 R 分别为 372 mg/kg 和 342 mg/kg。

对于固体废物浸出液，六家实验室对总铬质量浓度分别为 2.5 $\mu\text{g/L}$ 、12.0 $\mu\text{g/L}$ 和 22.0 $\mu\text{g/L}$ 的浸出液样品进行了测定，实验室内相对标准偏差分别为 0.4~5.7%、0.6~11%、0.20~6.5%；实验室间相对标准偏差分别为 4.3%，4.2%，3.8%；重复性限 r 为 0.3 $\mu\text{g/L}$ 、2.0 $\mu\text{g/L}$ 和 2.4 $\mu\text{g/L}$ ，再现性限 R 为 0.4 $\mu\text{g/L}$ 、2.3 $\mu\text{g/L}$ 和 3.2 $\mu\text{g/L}$ 。

10.2 准确度

对于固体废物，六家验证实验室对锌渣标准物质进行测定，相对误差在 1.1~4.7%，最终值为 2.8% \pm 3.0%。

对于固体废物浸出液，六家实验室对浸出液浓度从 7~19 $\mu\text{g/L}$ 的浸出液样品进行了加标测定，加标浓度从 5~10 $\mu\text{g/L}$ 。加标回收率分别为：92.2~114%，93.4~119%；加标回收率最终值：(103% \pm 17.0%)，(105% \pm 19.7%)。

11 质量保证和质量控制

11.1 每次样品分析应绘制校准曲线，相关系数应大于或等于 0.995。

11.2 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。

11.3 每批样品应至少做 2 个空白试验，其测定结果应低于方法测定下限。

11.4 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%。

11.5 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 85.1~119%之间。

12 注意事项

12.1 石墨炉具有较高的灵敏度，在实验过程中应避免交叉污染及试样的污染。实验所用玻璃容器先用 10%硝酸溶液浸泡 24 h，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。

12.2 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。

12.3 石墨管在使用前应高温空烧几次，以净化石墨管。

12.4 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。

13 废物处理

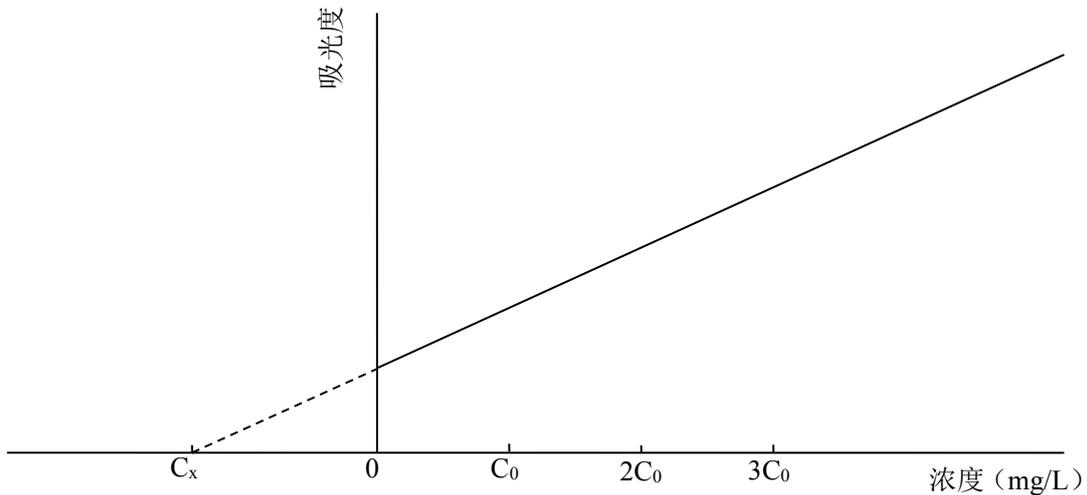
实验样品及实验过程中产生的所有废物应分类收集，集中保存，送至有资质单位集中

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 $C_0 \approx 0.5C_X$ ，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。

附录 C

(资料性附录)

基体改进剂的使用

当试样加标回收率超过要求范围，或知道样品存在基本干扰时，可通过在铬标准溶液系列中同时加入等量的硝酸钙溶液，消除基体干扰。

加入基体改进剂的铬标准溶液系列配制方法：分别量取 0, 0.50, 1.00, 1.50, 2.00, 2.50 ml 铬标准使用液 (5.14) 于 50 ml 容量瓶中，分别加入 5.00 ml 硝酸钙溶液 (5.8)，用硝酸溶液 (5.9) 定容至标线，混匀。

加入基本改进剂的试样制备方法：固体废物试样：按正文所述完成消解后，将所有试液全部移至 50 ml 容量瓶中，加入 5.00 ml 硝酸钙溶液 (5.8)，用实验用水定容，待测；固体废物浸出液试样：按正文所述完成消解后，将所有试液全部移至 50 ml 容量瓶中，用硝酸溶液 (5.9) 定容，待测。

按分析步骤 (8) 进行校准曲线和试样测定。
