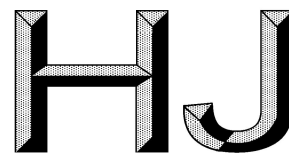


附件 8



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。

本标准为首次发布。

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(Na_2CO_3)。

5.3 氢氧化钠(NaOH)。

5.4 氯化镁(MgCl_2)。

5.5 磷酸氢二钾(K_2HPO_4)。

5.6 磷酸二氢钾(KH_2PO_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 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°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 μm)：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°C 。

6.4 真空抽滤装置。

6.5 pH 计：精度为 0.1 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 ；

ρ ——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；

ρ ——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。
