



# 中华人民共和国国家环境保护标准

HJ 1082-2019

## 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

(发布稿)

本电子版为发布稿。请以中国环境出版集团出版的正式标准文本为准。

2019-12-31 发布

2020-06-30 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.....	2
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.....	6
12 废物处理.....	6

# 前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》和《中华人民共和国土壤污染防治法》，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2019年12月31日批准。

本标准自2020年6月30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

### 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 25.2 建设用地土壤污染风险管控和修复监测技术导则

HJ 494 水质 采样技术指导

HJ 495 水质 采样方案设计技术规定

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

用 pH 不小于 11.5 的碱性提取液，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铬的特征谱线产生吸收，在一定范围内，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 30 g 碳酸钠 (5.2) 与 20 g 氢氧化钠 (5.3) 溶于水中，稀释定容至 1 L，贮存在密封聚乙烯瓶中。使用前必须保证其  $\text{pH}$  值大于 11.5。

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： $\rho=1000\text{ mg/L}$ 。

准确称取 2.829 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。

5.11 六价铬标准使用液： $\rho=100\text{ mg/L}$ 。

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： $0.45\ \mu\text{m}$ 。

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 铬空心阴极灯或其他光源。

6.3 搅拌加热装置：具有磁力加热搅拌器、控温装置，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 尼龙筛： $0.15\text{ mm}$  (100 目)。

6.8 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或HJ 25.2的相关要求进行土壤样品的采集和保存，按照HJ/T 91、HJ 494或HJ 495的相关要求进行水体沉积物样品的采集和保存，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。

### 7.2 样品的制备

按照 HJ/T 166，将采集的样品在实验室中风干、破碎、过尼龙筛（6.7）、保存。

注：样品的干燥也可采用冻干法。

### 7.3 水分的测定

按照 HJ 613 测定土壤样品（7.2）的干物质含量，按照 GB 17378.5 测定沉积物样品（7.2）的含水率。

### 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，需再用滤膜（5.12）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

不加样品，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 (使光源光斑通过火焰亮蓝色部分)
次灵敏线 (nm)	359.0; 360.5; 425.4
燃烧头高度	调整至使光源光斑通过中间反应区

## 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, 参考浓度为: 0 mg/L、0.10 mg/L、0.20 mg/L、0.50 mg/L、1.00 mg/L、2.00 mg/L。以空白试样 (7.5) 调仪器零点, 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:

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

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;

$D$ ——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：

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

式中： $w$ ——沉积物样品中六价铬的含量， $\text{mg/kg}$ ；

$\rho$ ——试样中六价铬的浓度， $\text{mg/L}$ ；

$V$ ——试样定容体积， $\text{ml}$ ；

$D$ ——试样稀释倍数；

$m$ ——称取沉积物样品的重量， $\text{g}$ ；

$W_{H_2O}$ ——沉积物样品含水率， $\%$ 。

## 9.2 结果表示

测定结果小数点后位数与方法检出限一致，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含量为  $8.4 \text{ mg/kg}$ 、 $31.6 \text{ mg/kg}$  和  $66.5 \text{ mg/kg}$  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： $5.0\% \sim 14\%$ 、 $3.8\% \sim 5.8\%$  和  $2.4\% \sim 14\%$ ；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： $2.6 \text{ mg/kg}$ 、 $4.1 \text{ mg/kg}$  和  $12 \text{ mg/kg}$ ；再现性限分别为： $3.0 \text{ mg/kg}$ 、 $5.2 \text{ mg/kg}$  和  $20 \text{ mg/kg}$ 。

六家实验室分别对六价铬含量为  $7.8 \text{ mg/kg}$  和  $24.9 \text{ mg/kg}$  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： $5.2\% \sim 9.3\%$  和  $2.3\% \sim 6.4\%$ ；实验室间相对标准偏差分别为： $7.9\%$  和  $11\%$ ；重复性限分别为： $1.6 \text{ mg/kg}$  和  $3.4 \text{ mg/kg}$ ；再现性限分别为： $2.3 \text{ mg/kg}$  和  $8.4 \text{ mg/kg}$ 。

六家实验室分别对六价铬含量为  $2.0 \text{ mg/kg}$  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  $2.6\% \sim 8.5\%$ ；实验室间相对标准偏差为  $4.1\%$ ；重复性限为  $0.34 \text{ mg/kg}$ ；再现性限为  $0.38 \text{ mg/kg}$ 。

### 10.2 准确度

六家实验室对六价铬含量为  $71.0 (26.6 \sim 115) \text{ mg/kg}$  的土壤标准样品进行了测定：相对误差为  $-18\% \sim 5.8\%$ ；相对误差最终值为  $-6.3\% \pm 17.0\%$ 。

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

## 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 1 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。

---