



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 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 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°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°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 尼龙筛： 0.15 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 (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;

ρ ——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, mg/kg ;

ρ ——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 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: $5.0\% \sim 14\%$ 、 $3.8\% \sim 5.8\%$ 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 mg/kg 、 4.1 mg/kg 和 12 mg/kg ; 再现性限分别为: 3.0 mg/kg 、 5.2 mg/kg 和 20 mg/kg 。

六家实验室分别对六价铬含量为 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: $5.2\% \sim 9.3\%$ 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 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含量为 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 $2.6\% \sim 8.5\%$; 实验室间相对标准偏差为 4.1% ; 重复性限为 0.34 mg/kg ; 再现性限为 0.38 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 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: $86.2\% \sim 108\%$ 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。
