



中华人民共和国国家环境保护标准

HJ□□□-20□□

固体废物 六价铬的测定 碱消解-火焰原子 吸收分光光度法

Solid wastes-Determination of Cr(VI)-Alkaline Digestion-Flame atomic
absorption spectrophotometric method

(征求意见稿)

20□□-□□-□□发布

20□□-□□-□□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	3
8 分析步骤	3
9 结果计算与表示	4
10 精密度和准确度	4
11 质量保证和质量控制	5
12 废物处理	5
13 注意事项	5

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》，保护生态环境，保障人体健康，规范固体废物中六价铬的监测方法，制定本标准。

本标准规定了测定固体废物中六价铬的碱消解-原子吸收分光光度分析法。

本标准适用于固体废物中六价铬的测定。

本标准的技术内容采用GB5085.3-2007附录T相关内容，利用原子吸收分光光度法，采用碱消解前处理技术，测定固体废物中六价铬。

本标准为首次发布。

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：上海市环境监测中心。

本标准验证单位：江苏省环境监测中心、南京市环境监测站、上海市纺织节能环保中心、上海市环境科学院、上海市普陀区环境监测站、上海市浦东新区环境监测站。

本标准环境保护部20□□年□□月□□日批准。

本标准自20□□年□□月□□日起实施。

本标准由环境保护部解释。

固体废物 六价铬的测定 碱消解-火焰原子吸收分光光度法

1 适用范围

本标准规定了测定固体基质样品中六价铬的碱消解——火焰原子吸收分光光度法。

本标准适用于受污染土壤、污泥或类似的废物中各种可溶的、可被吸附的含铬化合物中的六价铬测定。适用于大部分类型的固体基质样品中六价铬的测定。

称取 2.50 ± 0.10 g原始样品消解，过滤，定容至100ml测定。本方法的检出限为2.00mg/kg，测定下限为8.00mg/kg。测量范围为：8.00mg/kg~320.0mg/kg。

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 7172	土壤水分测定法
GB/T 8170	数值修约规则与极限数值的表示和判定
HJ/T 20	工业固体废物采样制样技术规范
NY/T 52	土壤水分测定法

3 方法原理

在规定的温度和时间范围内，将样品在 $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaOH}$ 溶液中进行消解。在碱性提取环境中，Cr(VI)的还原和Cr(III)的氧化的可能性都被降到最小。含 Mg^{2+} 的磷酸缓冲溶液的加入也可以抑制氧化作用。利用铬基态原子对357.9nm的共振线产生吸收的特性，采用火焰原子吸收分光光度法测定经前处理后试料中的铬（只以六价铬形式存在）。

4 干扰和消除

铬易形成耐高温的氧化物，其原子化效率受火焰状态和燃烧器高度的影响较大，需使用富燃烧性（还原性）火焰。当空气流量与乙炔流量比达到6.5：1时，碱性溶液中的钠离子可降低铬氧化物的熔点，有利于原子化。

5 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准去离子水和分析纯试剂。

5.1 浓硝酸， $\rho(\text{HNO}_3) = 1.42\text{g/mL}$ ，优级纯。

5.2 无水碳酸钠（ Na_2CO_3 ）。

5.3 氢氧化钠（ NaOH ）。

5.4 无水氯化镁（ MgCl_2 ）。

5.5 磷酸盐缓冲溶液， $\rho(\text{K}_2\text{HPO}_4) = 0.5\text{mol/L}$ ， $\rho(\text{KH}_2\text{PO}_4) = 0.5\text{mol/L}$ ， $\text{pH} = 7$

分别称取87.09g磷酸氢二钾(K_2HPO_4)和68.04g磷酸二氢钾(KH_2PO_4)溶于去离子水中,稀释至1000ml。

5.6 铬酸铅($PbCrO_4$)。

5.7 消解溶液

分别称取20.0g氢氧化钠($NaOH$)与30.0g无水碳酸钠(Na_2CO_3)溶于去离子水中,稀释至1000ml容量瓶中。储存在密封聚乙烯瓶中。使用前必须测量其pH值,若小于11.5须重新配制。

5.8 重铬酸钾 ($K_2Cr_2O_7$), 优级纯。

称取 5.0g 优级纯重铬酸钾于磁坩埚中,于 105℃干燥箱中烘干 2h,冷却至室温,保存于干燥器内,待用。

5.9 重铬酸钾标准溶液($K_2Cr_2O_7$), $\rho(Cr^{6+})=1000mg/L$

称取2.829g $K_2Cr_2O_7$ (5.8)溶于去离子水中,稀释定容至1000ml。或市售有证标准溶液。常温保存6个月。

5.10 重铬酸钾标准使用液, $\rho(Cr^{6+})=100mg/L$

取10ml1000mg/L的 $K_2Cr_2O_7$ 标准溶液(5.9)于100ml容量瓶中,用去离子水定容,混匀。于常温保存6个月。

6 仪器和设备

除非另有说明,分析时均使用符合国家标准A级玻璃量器。

6.1 原子吸收分光光度计(火焰法)。

6.2 铬空心阴极灯。

6.3 仪器参数

不同型号原子吸收分光光度计的最佳测定条件不同,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 仪器测量条件

元素	Cr
测定波长 (nm)	357.9
通带宽度 (nm)	0.7
火焰性质	还原性
次灵敏线 (nm)	359.0; 360.5; 425.4
燃烧器高度	8mm (使空心阴极灯光斑通过火焰亮蓝色部分)

- 6.4 恒温搅拌加热装置：六头磁力加热搅拌器（可以将消解液温度控制在 90-95℃，并可持续自动搅拌）。
- 6.5 真空抽滤装置。
- 6.6 pH 计
- 6.7 天平，精度 0.1mg。
- 6.8 滤膜（0.45μm），纤维质或聚碳酸酯滤膜。
- 6.9 测温装置（具有 NIST 刻度），可测至 100℃，如温度计，热敏电阻，红外传感器等。
- 6.10 消解容器，250ml，硅酸盐玻璃或石英材质圆底烧杯。
- 6.11 微波保鲜膜。
- 6.12 一般实验室常用仪器。

7 样品

7.1 样品的采集

样品应使用塑料或玻璃的装置和容器采集并保存，不得使用金属制品贮存器。

7.2 样品的保存

野外潮湿固体样品中六价铬含量在采集后30天内保持稳定。样品在检测前须在室温下保存（并保持野外潮湿状态）。在碱性消解液中、≤4℃低温环境中六价铬试剂在一个月内是稳定的。

7.3 含水率的测定

按照《土壤水分的测定i》（NY/T52）测定固废样品中水分含量。

7.4 试样的制备

称取 2.50 ± 0.10 g（以干重计）样品（7.2）于250ml消解容器（6.10）中，加50ml消解液、加400mgMgCl₂（5.4）和0.5ml1.00mol/L磷酸缓冲溶液（5.5）。放入搅拌子并用微波保鲜膜封口，置于恒温搅拌加热装置上，并插入控温传感器。常温下搅拌样品5分钟后，开启加热装置，加热搅拌至90-95℃，消解60分钟。

消解完毕，取下消解容器，冷却至室温。用0.45μm的滤膜抽滤，滤液置于250ml的烧杯中，用浓硝酸（5.1），调节溶液的pH值至 9.0 ± 0.2 。将此溶液转移至100ml比色管中，用去离子水定容，摇匀。

注1：调节样品酸碱度时，如果有絮状沉淀产生，需再用0.45 μm滤膜过滤。

注2：如果固体废物样品六价铬含量较高，可适当减少样品称取量。

8 分析步骤

8.1 火焰原子吸收分光光度法校准曲线制作

准确移取六价铬标准使用液（5.9）0.00、0.20、0.50、1.00、2.00、4.00、6.00、8.00ml 于 100 ml 容量瓶中，然后，用去离子水定容至标线，摇匀，其六价铬的浓度分别为 0.00、0.20、0.50、1.00、2.00、4.00、6.00、8.00 $\mu\text{g/mL}$ 。此浓度范围应包括试料中铬的浓度。按6.3中的仪器测量条件由低到高浓度顺序测定标准溶液的吸光度。

用减去空白的吸光度与相对应的铬的浓度（ $\mu\text{g/mL}$ ）绘制校准曲线。

8.2 空白试验

用去离子水代替试料，并按与8.2.1相同条件在测定试料的同时进行测定。

8.3 测定

取适量试料8.1.8，并按与（8.1）相同条件测定试液的吸光度。由吸光度值在校准曲线上查得六价铬含量。每测定约10个试料要进行一次仪器零点校正，并吸入1.00mg/L的六价铬标准溶液检查灵敏度是否发生了变化。

9 结果计算与表示

9.1 固体废物样品浓度

固体废物样品中六价铬的含量W(mg/kg)按下式计算：

$$W = \frac{\rho \times V \times D}{m(1-f)}$$

式中： ρ ——试料的吸光度在校准曲线上查得的六价铬的浓度（ $\mu\text{g/ml}$ ）；

m ——称取最初湿样品的重量，g；

f ——样品中水分的含量，%；

D ——稀释倍数；

V ——试料定容的体积，ml；

9.2 结果表示

计算结果保留三位有效数字。

10 精密度和准确度

10.1 精密度

六家实验室分别对含有六价铬浓度约为2.50mg/kg，1000mg/kg， 1.60×10^4 mg/kg等三个固体废物统一样品进行了测定：

实验室内相对标准偏差分别为：3.4%~14.4%；1.6%~4.7%；0.93%~5.7%；

实验室间相对标准偏差分别为：9.5%，8.3%，7.6%；

重复性限为：0.85；79.8；1522；

再现性限为：1.06；224.7；3543；

10.2 准确度

六个实验室对含六价铬浓度为175mg/kg（44.4-217mg/kg）的标准固体物质进行了相对误差分析，并对浓度分别为2.50mg/kg，1000mg/kg， 1.60×10^4 mg/kg等三个固体废物统一样品进行了加标回收率分析测定：

相对误差为：0.67%~46.7%； $P=21.9 \pm 30.6$

加标回收率分别为：：94.2%，103.6%，88.5%；

加标回收率最终值： $94.2 \pm 0.19\%$ ； $104 \pm 0.32\%$ ； $88.5 \pm 0.18\%$ ；

11 质量保证和质量控制

11.1 实验环境

仪器工作的环境的温度和湿度要符合仪器使用说明书或认可实验室编制的仪器操作手册中相关指标的要求。一般环境温度15-35℃，湿度45-80%。

11.2 校准曲线

由于实验环境温度、试剂纯度和贮存时间等因素的不稳定性，每批样品测定前要做好校准曲线的绘制。其相关系数要保证0.999以上，回归方程的截距要经过统计学检验，与0相比无显著性差异才可使用，其斜率的相对差值小于10%为宜。

11.3 样品空白

每批样品消解中必须制备一个空白样品，其所测得的Cr(VI)浓度必须低于方法的检测限或Cr(VI)标准限值的十分之一。

11.4 样品平行

每批样品应做10~20%的平行样分析，相对偏差 $\leq 20\%$ 。

11.5 样品加标回收

每批样品应做10~20%的样品加标回收分析。可溶性基体加标是加入一定量体积的（要求测定所得的吸光度值在标准曲线的第三点至第六点之间）加标溶液（5.10或5.9，视实际样品浓度而定）。非可溶性基体加标是向样品中加入10-20mg的PbCrO₄（5.6）。消解后基体加标的回收率应该达到70-130%。

11.6 有证标准物质

定期使用有证标准物质进行检验。有条件的话可每批样品进行一次有证标准物质的测定，或当测定条件发生较大改变时，通过有证标准物质的测定进行检验。

12 废物处理

12.1 实验中产生的六价铬溶液或废料应当用适当方法处理，如用维生素C或其他还原性试剂处理，将其中的Cr(VI)还原为Cr(III)。

12.2 实验中产生的固体废弃物及废液集中送往废物处置场。

13 注意事项

各种型号的原子吸收分光光度计，测定条件不尽相同，因此应根据仪器说明书选择合适条件。