

HJ

中华人民共和国国家环境保护标准

HJ 491—2009

代替 GB/T 17137-1997

土壤 总铬的测定

火焰原子吸收分光光度法

Soil quality — Determination of total chromium

— Flame atomic absorption spectrometry

(发布稿)

本电子版为发布稿。请以中国环境科学出版社出版的正式标准文本为准。

2009-09-27 发布

2009-11-01 实施

环 境 保 护 部 发 布

目 次

前 言.....	II
1 适用范围.....	1
2 方法原理.....	1
3 试剂和材料.....	1
4 仪器和设备.....	2
5 干扰及消除.....	3
6 样品.....	3
7 分析步骤.....	4
8 结果计算.....	4
9 准确度和精密度.....	4

前 言

为了贯彻《中华人民共和国环境保护法》和《中华人民共和国水污染防治法》，保护环境，保障人体健康，规范土壤中总铬的监测方法，制定本标准。

本标准规定了测定土壤中总铬的火焰原子吸收分光光度法。

本标准是对《土壤质量 总铬的测定 火焰原子吸收分光光度法》(GB/T 17137-1997)的修订，原标准起草单位：中国环境监测总站，首次发布于：1998-05-01，本次是第一次修订。

主要修订内容如下：

- 采用盐酸-硝酸-氢氟酸-高氯酸全分解的方法；
- 增加了微波消解的前处理方法；
- 简化土壤前处理步骤；
- 增加了铬储备液的配制方法。

自本标准实施之日起，原国家环境保护局 1997 年 7 月 30 日批准、发布的国家环境保护标准《土壤质量 总铬的测定 火焰原子吸收分光光度法》(GB/T 17137-1997) 废止。

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：中国环境监测总站、辽宁省环境监测中心站。

本标准环境保护部 2009 年 9 月 27 日批准。

本标准自 2009 年 11 月 1 日起实施。

本标准由环境保护部解释。

土壤 总铬的测定 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中总铬的火焰原子吸收分光光度法。

本标准适用于土壤中总铬的测定。

称取 0.5 g 试样消解定容至 50 ml 时,本方法的检出限为 5 mg/kg,测定下限为 20.0 mg/kg。

2 方法原理

采用盐酸-硝酸-氢氟酸-高氯酸全分解的方法,破坏土壤的矿物晶格,使试样中的待测元素全部进入试液,并且,在消解过程中,所有铬都被氧化成 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 。然后,将消解液喷入富燃性空气-乙炔火焰中。在火焰的高温下,形成铬基态原子,并对铬空心阴极灯发射的特征谱线 357.9 nm 产生选择性吸收。在选择的最佳测定条件下,测定铬的吸光度。

3 试剂和材料

本标准所用试剂除非另有说明,分析时均适用符合国家标准的分析纯化学试剂,实验用水为新制备的去离子水或蒸馏水。实验所用的玻璃器皿需先用洗涤剂洗净,再用 1+1 硝酸溶液浸泡 24 h (不得使用重铬酸钾洗液),使用前再依次用自来水、去离子水洗净。

3.1 盐酸 (HCl): $\rho=1.19$ g/ml, 优级纯;

3.2 盐酸溶液, 1+1: 用 (3.1) 配制;

3.3 硝酸 (HNO_3): $\rho=1.42$ g/ml, 优级纯;

3.4 氢氟酸 (HF): $\rho=1.49$ g/ml;

3.5 10%氯化铵水溶液: 准确称取 10 g 氯化铵(NH_4Cl), 用少量水溶解后全量转移入 100 ml 容量瓶中, 用水定容至标线, 摇匀。

3.6 铬标准贮备液, $\rho=1.000$ mg/ml: 准确称取 0.2829 g 基准重铬酸钾 ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), 用少量水溶解后全量转移入 100 ml 容量瓶中, 用水定容至标线, 摇匀, 冰箱中 2~8℃ 保存, 可稳定六个月。

3.7 铬标准使用液, $\rho=50$ mg/L: 移取铬标准储备液 (3.6) 5.00 ml 于 100 ml 容量瓶中, 加水定容至标线, 摇匀, 临用时现配。

3.8 高氯酸(HClO_4): $\rho=1.68$ g/ml, 优级纯;

4 仪器和设备

4.1 仪器设备

原子吸收分光光度计，带铬空心阴极灯；微波消解仪；玛瑙研磨机等。

4.2 仪器参数

不同型号仪器的最佳测定条件不同，可根据仪器使用说明书自行选择。通常本标准采用表 1 中的测量条件，微波消解仪采用表 2 中的升温程序。

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	8 mm (使空心阴极灯光斑通过火焰亮蓝色部分)

表 2 微波消解仪升温程序

升温时间(min)	消解温度(°C)	保持时间(min)
5.0	120	1.0
3.0	150	5.0
4.0	180	10.0
6.0	210	30.0

5 干扰及消除

5.1 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。

5.2 加入氯化铵可以抑制铁、钴、镍、钒、铝、镁、铅等共存离子的干扰。

6 样品

6.1 采集与保存

将采集的土壤样品（一般不少于500 g）混匀后用四分法缩分至约100 g。缩分后的土样经风干（自然风干或冷冻干燥）后，除去土样中石子和动植物残体等异物，用木棒（或玛瑙棒）

研压，通过2 mm 尼龙筛（除去2 mm 以上的砂砾），混匀。用玛瑙研钵将通过2 mm 尼龙筛的土样研磨至全部通过100目（孔径0.149 mm）尼龙筛，混匀后备用。

6.2 试样的制备

6.2.1 全消解方法

准确称取0.2~0.5 g（精确至0.0002 g）试样于50 ml聚四氟乙烯坩埚中，用水润湿后加入10 ml盐酸（3.1），于通风橱内的电热板上低温加热，使样品初步分解，待蒸发至约剩3 ml左右时，取下稍冷，然后加入5 ml硝酸（3.3）、5 ml氢氟酸（3.4）、3ml高氯酸（3.8），加盖后于电热板上中温加热1 h左右，然后开盖，电热板温度控制在150℃，继续加热除硅，为了达到良好的飞硅效果，应经常摇动坩埚。当加热至冒浓厚高氯酸白烟时，加盖，使黑色有机碳化物分解。待坩埚壁上的黑色有机物消失后，开盖，驱赶白烟并蒸至内容物呈粘稠状。视消解情况，可再补加3 ml硝酸（3.3）、3 ml氢氟酸（3.4）、1 ml高氯酸（3.8），重复以上消解过程。取下坩埚稍冷，加入3 ml盐酸溶液（3.2），温热溶解可溶性残渣，全量转移至50 ml容量瓶中，加入5 ml氯化铵水溶液（3.5），冷却后用水定容至标线，摇匀。

6.2.2 微波消解法

准确称取 0.2g（精确至 0.0002g）试样于微波消解罐中，用少量水润湿后加入 6 ml 硝酸（3.3）、2 ml 氢氟酸（3.4），按照一定升温程序进行消解，冷却后将溶液转移至 50 ml 聚四氟乙烯坩埚中，加入 2 ml 高氯酸（3.8），电热板温度控制在 150℃，驱赶白烟并蒸至内容物呈粘稠状。取下坩埚稍冷，加入盐酸溶液（3.2）3 ml，温热溶解可溶性残渣，全量转移至 50 ml 容量瓶中，加入 5 ml NH₄Cl 溶液（3.5），冷却后定容至标线，摇匀。

由于土壤种类较多，所含有机质差异较大，在消解时，应注意观察，各种酸的用量可视消解情况酌情增减；电热板温度不宜太高，否则会使聚四氟乙烯坩埚变形；样品消解时，在蒸至近干过程中需特别小心，防止蒸干，否则待测元素会有损失。

7 分析步骤

7.1 校准曲线

准确移取铬标准使用液（3.7）0.00、0.50、1.00、2.00、3.00、4.00 ml 于 50 ml 容量瓶中，然后，分别加入 5 ml NH₄Cl 溶液（3.5），3 ml 盐酸溶液（3.2），用水定容至标线，摇匀，其铬的浓度分别为 0.50、1.00、2.00、3.00、4.00 mg/L。此浓度范围应包括试液中铬的浓度。按 4.2 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（mg/L）绘制校准曲线。

7.2 空白试验

用去离子水代替试样，采用和试液制备相同的步骤和试剂，制备全程序空白溶液，并按与7.1相同条件进行测定。每批样品至少制备2个以上的空白溶液。

7.3 测定

取适量试液，并按与（7.1）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铬含量。每测定约10个样品要进行一次仪器零点校正，并吸入1.00 mg/L 的标准溶液检查灵敏度是否发生了变化。

8 结果计算

土壤样品中铬的含量 W (mg/kg) 按下式计算：

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

式中：ρ—试液的吸光度减去空白溶液的吸光度，然后在校准曲线上查得铬的浓度(mg/L)；

V—试液定容的体积，ml；

m—称取试样的重量，g；

f—试样中水分的含量，%。

9 精密度和准确度

9.1 本方法分析 ESS 系列土壤标样中铬的精密度实验结果见表 3。

表 3 方法的精密度实验结果

土壤标样	消解方法	保证值 mg / kg	平均值 mg/kg	标准偏差	相对标准偏差 %
ESS—4	全消解法	70.4±4.9	66.3	1.99	3.0
ESS—4	微波消解法		65.4	3.01	4.6
GSD—4	全消解法	81.0±6.0	75.8	1.82	2.4
GSD—4	微波消解法		75.2	2.56	3.4

9.2 多个实验室用本方法分析 ESS 系列土壤标样中铬的精密度和准确度实验结果见表 4。

表 4 方法的精密度和准确度实验结果

土壤标样	实验室数	保证值 mg / kg	总均值 mg/kg	室内相对标 准偏差%	室间相对标 准偏差%	相对误差 %
ESS—1	16	57.2±4.2	56.1	2.0	9.8	-1.9
ESS—3	18	98.0±7.1	93.2	2.3	8.3	-4.9

9.3 在全消解 (盐酸+硝酸+氢氟酸+高氯酸)情况下, 标准土样回收率为 88%~94%, 微波加电热板消解(硝酸+氢氟酸+高氯酸)情况下, 标准土样的回收率为 90%~100%。