



中国地质学会

Geological Society of China

地会函字〔2022〕60号

关于征求《土壤及沉积物 六价铬含量的测定 碱溶液提取-电感耦合等离子体发射光谱法（征求意见稿）》意见的通知

各有关单位：

2021年12月30日，中国地质学会通过了由湖北省地质局第一地质大队提出的《土壤及沉积物 六价铬含量的测定 碱溶液提取-电感耦合等离子体发射光谱法》团体标准立项申请，项目组历时半年多的编写，目前已完成了《土壤及沉积物 六价铬含量的测定 碱溶液提取-电感耦合等离子体发射光谱法》征求意见稿和编制说明（附件1，2），现向社会公开征求意见。

欢迎各有关单位及社会公众提出宝贵意见，并填写《标准征求意见表》（附件3），于2022年9月19日之前将《标准征求意见表》反馈至该标准项目起草单位。

感谢您的参与和支持。

联 系 人：耿丽婵

联系电话：18062926586

邮 箱：597469810@qq.com

联系地址：湖北省大冶市七里界路 15 号，湖北省地质局第一地质大队实验室，435100

- 附件：1. 《土壤及沉积物 六价铬含量的测定 碱溶液提取-电感耦合等离子体发射光谱法（征求意见稿）
2. 《土壤及沉积物 六价铬含量的测定 碱溶液提取-电感耦合等离子体发射光谱法（征求意见稿）》编制说明
3. 中国地质学会团体标准征求意见表



附件1

ICS 13.020.01

Z 18

团 体 标 准

T/GSC XXX—2022

土壤及沉积物 六价铬含量的测定 碱溶液提取-电感耦合等离子体发射光谱法 (征求意见稿)

Soil and sediment—Determination of Cr(VI) —Inductively
coupled plasma atomic emission spectrometric method

2022-xx-xx发布

2022-xx-xx实施

中国地质学会 发布

中国地质学会（GSC）是组织开展国内、国际标准化活动的全国性社会团体。制定中国地质学会团体标准，满足市场需要，增加标准的有效供给，促进科技创新，是中国地质学会的工作内容之一。中国境内的团体和个人，均可提出制、修订中国地质学会团体标准的建议并参与有关工作。

中国地质学会团体标准按《中国地质学会团体标准管理办法》进行制定和管理。

中国地质学会团体标准草案经向社会公开征求意见，并得到参加审定会议的3/4以上的专家、成员的投票赞同，方可作为中国地质学会团体标准予以发布。

在本文件实施过程中，如发现需要修改或补充之处，请将意见和有关资料寄给中国地质学会团体标准秘书处，以便修订时参考。

本标准版权为中国地质学会所有，除了用于国家法律或事先得到中国地质学会的许可外，不得以任何形式或任何手段复制、再版或使用本标准及其章节，包括电子版、影印件，或发布在互联网及内部网络等。

中国地质学会地址：北京市西城区百万庄大街26号

邮政编码：100037 电话：010-68999018 传真：010-68995305

网址：www.geosociety.org.cn 电子信箱：zgdzxh@geosociety.org.cn

目 次

前 言 III

1 适用范围 1

2 规范性引用文件 1

3 术语和定义 1

4 方法原理 1

5 干扰和消除 1

6 试剂和材料 2

7 仪器和设备 2

8 样品 3

9 分析步骤 4

10 结果计算与表示 4

11 精密度和正确度 6

12 质量保证和质量控制 6

13 废物处理 6

前 言

本文件按照 T/CAS 1.1-2017《团体标准的结构和编写指南》给出的规则起草。

本文件由中国地质学会团体标准委员会提出并归口。

本文件起草单位：湖北省地质局第一地质大队、河南省地矿局环境一院。

本文件主要起草人：耿丽婵、冯朝军、谈加香、皮业华、王红群、陈磊磊、杨亮改、秦海娜、董飞、倪高波、孙大珍、周冠、马佑敏、周仲天、袁锡泰。

本文件为首次发布。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

土壤及沉积物 六价铬含量的测定

碱溶液提取-电感耦合等离子体发射光谱法

1 适用范围

本文件规定了测定土壤和沉积物中六价铬的电感耦合等离子体发射光谱法。

本文件适用于土壤和沉积物中六价铬的测定。

本文件测定的六价铬的方法检出限为0.3 mg/kg，测定下限为 1.2 mg/kg。

2 规范性引用文件

本文件引用了下列文件或其中的条款。凡是注明日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件，其有效版本适用于本文件。

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

GB/T 32722 土壤质量 土壤样品长期和短期保存指南

GB 5085.3 危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别附录 T

GB/T 6379.2 测量方法与结果的准确度(正确度与精密度)第2部分：确定标准测量方法重复性与再现性的基本方法

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

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/T 166 土壤环境监测技术规范

HJ 613 土壤 干物质和水分的测定 重量法

3 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

4 方法原理

样品经水浴恒温碱消解、离心处理，六价铬保留在浸出液中，浸出液经调 pH 后，在 283.563 nm 处，通过使用工作曲线校正基体的影响，用电感耦合等离子体发射光谱仪测量试料溶液中铬的特征强度即为六价铬的特征谱线强度，计算试样中六价铬的含量。

5 干扰和消除

使用基体匹配的工作曲线做校准曲线以及选用干扰少的波长以校正基体干扰和光谱干扰。

6 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。

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

6.2 碳酸钠(Na_2CO_3)。

6.3 氢氧化钠(NaOH)。

6.4 无水氯化镁(MgCl_2)。

6.5 磷酸氢二钾 (K_2HPO_4) 。

6.6 磷酸二氢钾 (KH_2PO_4) 。

6.7 磷酸氢二钾-磷酸二氢钾缓冲溶液 ($\text{pH}=7.0$)：于每 100 mL 水中加入 8.71 g 磷酸氢二钾 (6.5) 和 6.8 g 磷酸二氢钾 (6.6)，4℃冷藏保存，保存期限 30 天。

6.8 碱性提取溶液：称取 30 g Na_2CO_3 (6.2) 与 20 g NaOH (6.3)，溶于 1000 mL 纯水中，使用前确保 pH 值大于 11.5。

6.9 六价铬标准贮备液: $\rho(\text{Cr})=1000 \text{ mg/L}$ 。

准确称取 2.8290 g (精确至 0.1 mg) 已在 120℃干燥箱中烘至恒重的基准级重铬酸钾溶于水中，稀释定容至 1 L。

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

准确移取 10.00 mL 六价铬标准贮备液 (6.9) 加入 100 mL 容量瓶中，用水定容至标线，摇匀。常温保存 6 个月。

6.11 氯化镁溶液 $\rho(\text{MgCl}_2)=200 \text{ g/L}$ 。

称取 50 g 无水氯化镁 (6.4) 溶于水中，稀释定容至 250 mL，贮存在密封聚乙烯瓶中，4℃冷藏保存，保存期限 30 天，每个样品加入 2.0 mL。

6.12 1+1 硝酸溶液：50 mL 浓硝酸 (6.1) 溶于 50 mL 纯水，混匀，盛入塑料试剂瓶应于室温暗处存放。

7 仪器和设备

7.1 电感耦合等离子体发射光谱仪，配耐高盐雾化器。

7.2 磁力搅拌水浴锅：具有磁力搅拌调控器，沸水浴功能。

7.3 离心机（转速可达 4500 r/min），配聚乙烯/聚丙烯离心管。

7.4 天平：感量为 0.1 mg。

7.5 具塞锥形瓶（250 mL 带塞）。

7.6 尼龙筛：0.15 mm（100 目）。

7.7 耐高温聚四氟磁力搅拌转子（规格：8*30 mm）。

7.8 比色管（25 mL）。

7.9 一般实验室常用仪器和设备。

8 样品

8.1 样品采集和保存

按照 HJ/T 166 或 HJ 25.2 的相关要求进行样品的采集和保存，按照 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。

8.2 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 100 目尼龙筛（7.6）、保存。

注：样品的干燥也可采用冻干法。

8.3 水分的测定

按照 HJ 613 测定样品的干物质含量，按照 GB 17378.5 测定沉积物样品的含水率。

8.4 试样的制备

准确称取 5.0 g（精确至 0.1 mg）样品（8.2）置于 250 mL 具塞锥形瓶中，加入 50.0 mL 碱性提取溶液（6.8），再加入 2.0 mL 氯化镁溶液（6.11）和 0.50 mL 磷酸氢二钾-磷酸二氢钾缓冲溶液（6.7），放入搅拌转子（7.7），盖上盖子密封后，置于已经沸腾的磁力搅拌水浴锅（7.2）中，设置搅拌转速为 800 r/min。待水浴温度重新达到沸腾后，保持沸水浴 60 min，取下具塞锥形瓶，冷却至室温。用低速离心机 4500 r/min 离心 5 min。分取 10.00 mL 上清液于 25.00 mL 比色管中，用 1+1 硝酸溶液（6.12）调节溶液 pH 至 7.5 ± 0.5 ，排尽气泡后用水定容至标线，摇匀后待测。

注 1：调节试样溶液 pH 值时，如果有絮状沉淀产生，可在定容后，再次离心。

注 2：制备好的试样，应在 24 内完成检测；若不能及时检测，则在固液分离后，不调节 pH，在 0℃~4℃下密封保存，保存期限为 30 d，测定前再分取、调 pH、定容。

8.5 空白试样的制备

不加样品，按照与试样制备（8.4）相同的步骤制备空白试样。

9 分析步骤

9.1 仪器参考条件

电感耦合等离子体发射光谱仪型号不同，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 仪器参考工作条件

名称	技术参数
推荐波长/nm	283.563
射频功率/W	1100
雾化器压力/KPa	110
等离子体流量/（L·min ⁻¹ ）	15
辅助气流量/（L·min ⁻¹ ）	1.0
雾化器流量/（L·min ⁻¹ ）	0.8
进样量/（mL·min ⁻¹ ）	1.500
观测位高度/mm	12

9.2 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（6.10）置于 250 mL 具塞三角烧杯中，按照 8.4 试样制备的步骤，制备工作曲线溶液，参考浓度为：0 mg/L、0.08mg/L、0.16 mg/L、0.40 mg/L、0.80 mg/L、1.60 mg/L。

在仪器最佳工作条件下，上机依次测定空白溶液、校准曲线溶液系列的光谱发射强度（按峰面积计算），以铬的质量浓度为横坐标，光谱发射强度为纵坐标，绘制校准曲线。

9.3 试样测定

测试前，用去离子水溶液冲洗系统直到空白强度值降至最低，待分析信号稳定后，在与建立校准曲线相同的条件下分析试样。试样测定过程中，若待测元素浓度超出校准曲线范围，试样需稀释后重新测定。

按照与试样测定相同的操作步聚测定空白试样。

9.4 空白试验

按照与试样测定（9.3）相同的分析条件进行空白试样（8.5）的测定。

10 结果计算与表示

10.1 土壤样品的结果计算

土壤样品中六价铬的含量 $\omega(\text{Cr})$ ，按照公式（1）进行计算：

$$\omega(\text{Cr}) = \frac{(\rho_1 - \rho_0) \times V \times D}{m \times W_{dm}} \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中： $\omega(\text{Cr})$ ——样品中六价铬的含量，mg/kg；

ρ_0 ——从校准曲线上查得空白试验溶液中六价铬的浓度，mg/L；

ρ_1 ——从校准曲线上查得样品溶液中六价铬的浓度，mg/L；

V ——消解后试样总体积，125 mL；

m ——称取样品的重量，g；

D ——试样稀释倍数；

W_{dm} ——土壤样品干物质含量，%。

10.2 沉积物样品的结果计算

沉积物样品中六价铬的含量 $\omega(\text{Cr})$ ，按照公式（2）进行计算：

$$\omega(\text{Cr}) = \frac{(\rho_1 - \rho_0) \times V \times D}{m \times (1 - W_{H_2O})} \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中： $\omega(\text{Cr})$ ——样品中六价铬的含量，mg/kg；

ρ_0 ——从校准曲线上查得空白试验溶液中六价铬的浓度，mg/L；

ρ_1 ——从校准曲线上查得样品溶液中六价铬的浓度，mg/L；

V ——消解后试样总体积，125 mL；

m ——称取样品的重量，g；

D ——试样稀释倍数；

W_{H_2O} ——沉积物样品含水率，%

计算结果表示为：0.XX、X.XX、XX.X、XXX。

11 精密度和正确度

按照 GB/T 6379.2，选择不同含量范围的标准物质 4 个，由 6 家实验室按照本方法进行方法精密度试验。各实验室对每个水平样品测定 6 次，将原始数据进行统计分析，方法精密度见表 2。

表 2 分析方法精密度和正确度统计表

标准物质编号	GBW(E)07025 2	GBW(E)07025 3	GBW(E)07025 4	GBW(E)07025 5
六价铬标准值 (mg/kg)	2.90	3.80	7.10	68.0
重复性限 r (mg/kg)	0.061	0.17	0.26	2.31
再现性限 R (mg/kg)	0.39	1.12	1.68	14.9

12 质量保证和质量控制

12.1 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 0.999。每测定 10 个样品后，需测定标准系列中间浓度的标准溶液，测定结果的相对偏差应小于 10%，否则应重新绘制校准曲线。

12.2 空白试验

每批次至少分析 2 个空白试样，空白试样的测定值应低于方法检出限。

12.3 正确度

每批次同类型分析样品要求按样品数 5%的比例插入标准物质样品；当批次分析样品数小于 20 个时，应至少插入 1 个标准物质样品， $RE \leq 20\%$ ，判定为合格。

12.4 精密度

每批次随机抽取 5%的试样进行重复性密码分析（样品量少于 20 个，至少抽检 1 一个），重复分析与基本分析结果按下式计算， $RD\%$ 应 $\leq 20\%$ 。

$$RD\% = (\text{基本分析结果} - \text{抽检分析结果}) / (\text{基本分析结果} + \text{抽查分析结果}) \times 100$$

13 废物处理

实验中产生的六价铬溶液或样品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)。

《土壤及其沉积物 六价铬含量的测定
碱溶液提取-电感耦合等离子体发射光谱法》
(征求意见稿) 编制说明

《土壤及其沉积物 六价铬含量的测定 碱溶液提取-电感耦
合等离子体发射光谱法》标准编制组

二〇二二年四月

项目名称：土壤及其沉积物 六价铬含量的测定 碱溶液提取-电感耦合等离子体发射光谱法

项目统一编号：KJ2021-40

承担单位：湖北省地质局第一地质大队

编制组主要成员：耿丽婵、冯朝军、谈加香、皮业华、王红群、陈磊磊、杨亮改、秦海娜、董飞、倪高波、孙大珍、周冠、马佑敏、周仲天、袁锡泰。

中国地质学会项目负责人：张婧

目 录

1 项目背景和意义	1
1.1 项目背景	1
1.2 项目的意义	2
2 工作简况	3
2.1 项目来源	3
2.2 标准研究过程	3
2.3 标准制订的基本原则	4
2.4 标准制修订的技术路线	4
2.5 起草单位介绍	5
2.6 主要起草人简介	6
3 标准涉及的主要技术指标	7
3.1 标准的适用范围	7
3.2 标准涉及的方法原理	7
3.3 试剂和材料	8
3.4 仪器和设备	8
3.5 干扰及消除	8
3.6 仪器参考条件的确定	9
3.7 样品采集和保存	10
3.8 试样前处理过程	10
3.9 校准曲线的选择	17
3.10 试样测定	17
3.11 结果计算与表示	18
3.12 检出限的测定	19
3.13 准确度实验	19
3.14 质量保证与质量控制	21
4 方法验证	21
4.1 方法验证方案	21
4.2 方法验证过程	22
5 与国内同类标准、国际标准和国外先进标准情况及水平对比情况	23
5.1 与土壤和沉积物中六价铬测定有关的国内外标准情况	23
5.2 本标准方法的水平对比情况	24
6 重大分歧意见的处理经过	25
7 贯彻本标准的要求和措施建议	25
8 标准涉及的相关知识产权说明	25
9 参考文献	25
附件 1：标准查新报告	27
附件 2：方法验证报告	32

《土壤及其沉积物 六价铬含量的测定 碱溶液提取-电感耦合等离子体发射光谱法》编制说明

1 项目背景和意义

1.1 项目背景

2018 年起，自然资源部统一行使所有国土空间开发管制和生态保护修复职责，负责山水林田湖草整体保护、系统修复、综合治理。作为为国土空间开发管理提供技术服务的地质行业，近年来已经从传统的资源保障为主，向资源、环境、灾害防治并重的多目标、多功能的地质工作改变。随着人们对美好生态环境的需求，地质环境调查评价与生态修复工作对社会的重要性日益突出。

近平总书记多次考察长江，强调把修复长江生态摆在压倒性位置。推进长江大保护，加快提升生态保护修复整体功能将是我省“十四五”期间的主攻任务之一。目前，沿江工业污染和环境风险依然存在，填湖占湖现象仍有发生，要实现守牢底线、节约集约、绿色可持续发展必须以自然资源高质量开发和高水平保护为核心任务，土壤及其沉积物必是关注对象。

铬在自然界中主要以三价铬 Cr(III) 和六价铬 Cr(VI) 的形式存在，相比于三价铬，六价铬为极毒性形态，且易被人体吸收，可通过消化道、呼吸道、皮肤及粘膜侵入人体，长期或短期接触或吸入都有致癌危险。金属矿山的开采、铁合金冶炼、金属塑料电镀、毛皮鞣制及制品加工、皮革鞣制、印染、印刷等行业是形成六价铬污染的重大隐患。受以上行业污染的土壤和沉积物中的六价铬，可溶于水，易通过动力学或热力学机制发生迁移，被植物吸收、渗透进入到地下水，最后在动物和人身上产生富集积累，从而危害人类的身体健康，造成对生物持久性的危害。在对矿集区土壤以及含铬污染风险的土地调查时六价铬是必需关注的对象。

北京的地方标准《北京市场地土壤环境风险评价筛选值》（DB11/T 811-2011），对北京市住宅用地、公园与绿地、工业、商服用地等土壤中的六价铬、总铬限值进行了规定。环境保护部《工业企业场地环境调查评估与修复工作指南（试行）》（2014）对六价铬样品的保存条件进行了规定；《土壤环境质量建设用土壤污染风险管控标准》（GB36600-2018），对建设用土壤中的六

价格风险筛选值和管制值进行了规定。广州市的地方标准《建设用地土壤污染防治 第3部分：土壤重金属监测质量保证与质量控制技术规范》（DB4401/T 102.3-2020）对土壤样品中六价铬分析测试的精密度和准确度允许范围进行了规定。由此可见，土壤和沉积物中六价铬的含量日益被关注。

表 1 DB11/T 811-2011 污染土壤筛选值（mg/kg）

污染物	住宅用地	公园与绿地	工业/商服用地
铬	250	800	2500
六价铬	30	30	500

表 2 GB36600-2018 建设用地土壤六价铬风险筛选值和管控制值

筛选值（mg/kg）		管制值（mg/kg）	
第一类用地	第二类用地	第一类用地	第二类用地
3.0	5.7	30	78

2020 年，湖北省重点行业企业用地调查项目中六价铬是必测项目。目前国内土壤六价铬的测定标准方法只有 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》，此方法存在流程复杂、检出限高（0.5 mg/kg，第一类用地风险筛选值为 3 mg/kg）、精密度和正确度难以精准把控的问题。

1.2 项目的意义

本标准提出了一种浸出效果更稳定，检出限更低的土壤及其沉积物中六价铬的测定方法：恒温水浴-电感耦合等离子体发射光谱法，填补了使用更先进检测手段测定该检测指标在标准方法方面的空白。对于大多地质行业的检验检测机构来讲，电感耦合等离子体发射光谱仪已成为了通用硬件配置，该技术手段的社会普及率较高，较原子吸收法具有灵敏度更高、线性范围更宽、检测效率优和检出限更低等优点，因此《土壤及其沉积物中六价铬的测定 电感耦合等离子体发射光谱法》预期具有较好的应用前景。

本标准的建立，使得各相关实验室在开展土壤六价铬检测项目时拥有更多技术路径选择；有利于丰富行业内土壤和沉积物中的六价铬检测技术，使得相关实验室更高效的为国土资源规划及环境修复提供技术服务；有利于凸显地质部门在履行“地质+环境”行业职能中的地位。

2 工作简况

2.1 项目来源

根据《自然资源部办公厅关于征集 2020 年度自然资源标准制修订工作计划的函》（自然资办函[2020]922 号）、《自然资源标准化管理办法》（自然资发[2020]100 号）、《省市场监管局关于印发 2020 年湖北省地方标准立项指南的通知》（鄂市监标函[2020]77 号）、《省自然厅关于申报 2020 年度自然资源标准制修订工作计划建议的函》（鄂自然资函[2020]223 号）的指示，湖北省地质局发布了《关于开展 2021 年度标准制修订项目需求征集工作的通知》（鄂地质监[2020]3 号）和《关于征集 2021 年度重点领域科研攻关和成果转化需求的通知》（鄂地质科技〔2020〕7 号）的文件，下达了《土壤及沉积物六价铬测定电感耦合等离子体发射光谱法标准研究》标准研编的计划，项目承担单位为湖北省地质局第一地质大队，项目统一编号为：KJ2021-40。

2.2 标准研究过程

2.2.1 标准预研

2020 年 10 月，湖北省地质局组织开展了《土壤及沉积物六价铬测定电感耦合等离子体发射光谱法》标准研究立项开题论证。2021 年 4 月开展了《土壤及沉积物六价铬测定电感耦合等离子体发射光谱法》标准研究项目实施方案的评审，修改完善本标准研究过程的技术路线。

2021 年 4 月-9 月，湖北省地质局第一地质队实验室开展了电感耦合等离子体发射光谱法测定土壤及沉积物中六价铬的方法研究，确定了土壤中六价铬最佳的浸出条件、上机测定条件以及抗干扰水平；确定了电感耦合等离子体发射光谱法的检出限、精密度、正确度等质量参数；形成了电感耦合等离子体发射光谱法测定土壤及其沉积物中六价铬的作业指导书（附件 1）。

2.2.2 组织 6 家实验室方法验证

2021 年 9 月，组织 6 家实验室开展了实验室间比对工作和方法验证工作，统计了实验室间的精密度、正确度、检出限。实验室根据收集的数据，明确了本方法的有效性和先进性。

2.2.3 草案编写与标准查新

2021 年 10-12 月份，成立编制组，按照 GB/T1.1《标准化工作导则第 1 部

分标准的结构和编写》、《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010），以及中国地质学会团体标准的相关规定，编制了《土壤及其沉积物中六价铬的测定电感耦合等离子体发射光谱法》标准草案，并进行了标准查新，查新报告见附件 2。经湖北省标准化与质量研究院查新，现行标准库中未查询到与拟立项的标准内容相关的国家标准、行业标准和湖北省地方标准。

2.2.4 团体标准立项、技术审查

2021 年 12 月向中国地质学会提出立项申请后确定立项，2022 年 1 月至 2 月，对草案进行修订。修订过程中，将标准方法的名称由“土壤及其沉积物中六价铬的测定电感耦合等离子体发射光谱法”改为“土壤及沉积物 六价铬含量的测定 碱溶液提取-电感耦合等离子体发射光谱法”；由于六价铬不具有挥发性，将碱消解瓶由原来的碘量瓶更换为具塞三角烧杯；补充了关于方法精密度、正确度等参数的表述；增加了有证标准物质的质控要求；增加了实验室间协作试验的数据情况。

2.2.5 编写标准征求意见稿和编制说明

2022 年 3 月至 4 月，标准编制组在标准草案基础上，按照中国地质学会团体标准编制说明的相关要求，编写完成标准征求意见稿和编制说明，由中国地质学会组织专家进行技术审查。

2.3 标准制订的基本原则

本标准按照 T/CAS 1.1-2017《团体标准的结构和编写指南》给出的规则起草。方法检出限、精密度、正确度与测定下限参照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ/T 168-2020）而确定。标准方法的技术参数能够满足《土壤环境质量 建设用地土壤污染风险管控标准（试行）》（GB 36600-2018）等标准的要求。

标准涵盖了方法原理、测定范围、所用试样/试剂要求、仪器测定条件及分析谱线的选择、分析操作步骤、计算公式、精密度和正确度等技术内容，确保方法标准准确可靠，具有科学性、先进性、普遍适用性，可操作性强，易于推广使用，为国土资源规划及环境修复提供技术服务。

2.4 标准制修订的技术路线

本标准涉及的主要技术点有：(1)针对土壤和沉积物消解方法进行了补充和优化。(2)提出了 $MgCl_2$ 试剂更快捷的加入方式——溶液形式；(3)提出了区别于

HJ 1082-2019 标准的固液分离手段——离心;(4)提出了电感耦合等离子体发射光谱法测定浸出液中得六价铬。标准研究的技术路线如下图 1:

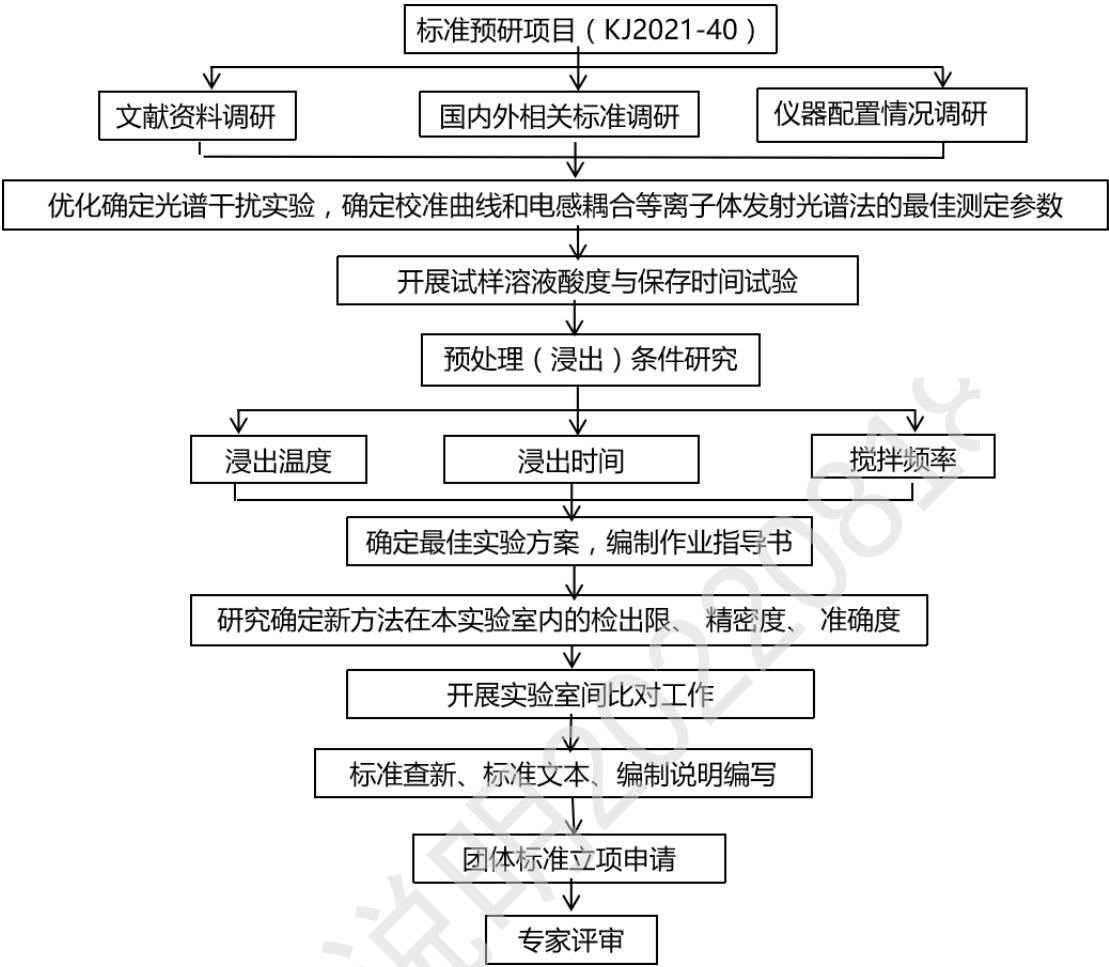


图 1 标准研制技术路线图

2.5 起草单位介绍

2.5.1 本标准的起草单位——湖北省地质局第一地质大队

湖北省地质局第一地质大队成立于 1957 年，是全国地质勘查功勋单位，拥有固体矿产勘查甲级、地质实验测试甲级、物探甲级、测绘甲级、地质灾害治理“五甲”(勘查、设计、评估、监理及施工)等资质，在寻找金属矿床方面积累了丰富的找矿经验，同时具有水工环、物化探、环境修复、实验测试、基础施工、工程勘察、测绘地理信息等多种技术服务手段的综合地勘队伍。全队现有职工 692 人，其中在职职工 370 人，在职职工中专业技术人员占 70%，中、高级职称 150 余人。

近年来，地质一大队立足公益事业职能履行，着力构建“资源+环境”事业

职能履行体系，同时按照省地质局党委“一队一集团”工作思路，整合物探、测绘、实验、工程勘察等业务，全力打造现代综合型勘察服务公司。先后与中国黄金等大型国企参股组建了三鑫金铜、黄石金达、大冶美人尖等矿业公司；与黄石城投、大冶国资、黄石环投等政府平台公司参股组建了鄂东矿业、东楚矿业、湖北环境修复公司；在乌干达建成了“实验测试基地”；在省地质局、黄石支持下，建成了湖北（黄石）地质博物馆，推进地学科普，助推黄石打造“地矿科普名城”。

承担本项目的部门单位为湖北省地质局第一地质大队实验室，拥有各类大中型精密测试仪器 200 余台（套），配备了包括电感耦合等离子体质谱仪、电感耦合等离子体原子光谱仪、原子吸收光谱仪、X 荧光射线光谱仪等高灵敏度现代化分析仪器，并执有自己业务范围内的各类高等级资质证书。实验室已承接的 1：50000 多图幅地球化学普查检测项目、金土地工程土壤有效态测试项目、湖北省土壤污染详查检测项目、钢研纳克检测技术有限公司组织的标准物质定值工作以及湖北省重点行业企业用地调查质控检测工作等项目为我单位培养了一批技术骨干。

2.5.2 本标准的协作单位——河南省地质矿产勘查开发局第一地质环境调查院

本标准的协作单位为河南省地质矿产勘查开发局第一地质环境调查院，始建于 1957 年，为省直事业单位，是河南省最早的一支土工环专业地勘队伍，主要承担省委省政府确定的基础性公益性地质调查、地质科研任务，为自然资源和生态环境管理提供技术支撑，为生态文明建设提供前瞻性研究，为资源能源保障和区域经济社会发展提供地质服务。现有在职职工 496 人，其中教授级高级工程师 14 人、高级工程师 75 人、中级工程师 154 人，专业技术人员占总人数近 70%。拥有近 2000 台（套）地质装备，建有设备齐全的独立地质实验室，高起点打造了一支综合实力强、专业技术精湛、文化底蕴深厚的地勘“劲旅”。

2.6 主要起草人简介

耿丽婵，湖北省地质局第一地质大队实验室分析检测组组长，工程师，从事地质分析检测 8 年，参与多个大中型地质项目、环境项目的检验工作；2019 年起，经 CMA 专家考核，被授予“授权签字人资格”；主持完成两项厅局级科研项目，申请实用新型专利 2 项，发明专利 1 项。

冯朝军，湖北省地质局第一地质大队实验室主任兼技术负责人，高级工程师。

主持多项非标方法的确认和应用项目，弥补了实际工作中多种检测对象检测标准方法缺失的空白；2013 年，负责组建国际经典火试金法测定岩石矿物样品中贵金属元素（Au、Ag、Pt、Pd）的业务部门，并填补了省地质局下属实验室在该项测试领域中的能力空白；2016 年，主持完成的技术创新项目《原子荧光光谱法测定土壤样品中水溶硒含量》在省测试行业技术交流会上获评一等奖成果；从业至今，主持多项省级、国家级项目，质量验收达优秀级别。

谈加香，湖北省地质局第一地质大队实验室副主任兼质量负责人，高级工程师。2018 年担任湖北省土壤污染详查项目负责人，项目验收合格；2019-2020 年担任湖北省重点行业企业用地调查项目负责人，项目验收等级优秀。

皮业华，原大队总工办副主任，原湖北省地质局第一地质大队实验室主任兼技术负责人，湖北省检验检测机构资质认定评审员，高级工程师，主持多项省级、国家级项目，质量验收达优秀级别，申请实用新型专利 1 项。

陈磊磊，河南省地质矿产勘查开发局第一地质环境调查院生态修复中心副主任，科研组负责人，曾任检测中心副主任兼质量负责人，工程师。在岗期间，完成国家以及省市组织的多次实验室检验检测机构能力认证工作，主持完成多项厅局级科研项目，申请实用新型专利项并授权 3 项，发明专利 1 项，参与完成河南省地方标准《石油污染土壤修复验收技术规范》。

袁锡泰，河南省地矿局第一地质环境调查院检测中心技术负责人，高级工程师。主持、参与多项省市级项目，质量验收达优秀级。作为起草人，编制河南省地方标准《浅层地热能场地勘查规范》（DB 41/T 2118-2021）。

3 标准涉及的主要技术指标

3.1 标准的适用范围

本标准适用于土壤及其沉积物中六价铬的测定，建立了更低检出限的电感耦合等离子体发射光谱法。按照本标准给定的取样量和稀释、定容方法，本方法的检出限为 0.3 mg/kg，低于《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》HJ 1082-2019 的检出限（0.5 mg/kg），精密度、正确度良好。

3.2 标准涉及的方法原理

样品经水浴恒温碱消解，离心去除浸出液中三价铬，调 pH 后在规定的波长处，用电感耦合等离子体发射光谱仪测量试料溶液中铬的特征强度即为六价铬的特征强

度，通过使用工作曲线校正基体的影响，计算试样中六价铬的含量。

3.3 试剂和材料

本方法前处理原理等同于《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》（HJ 1082-2019）中的前处理部分，所以所用的前处理试剂基本与生态环境部方法相同。

需要说明的是：（1）本标准前处理使用的氯化镁需要提前配制成溶液。称取 50 g 无水氯化镁（分析纯）溶于水中，稀释定容至 250mL，贮存在密封聚乙烯瓶中，4℃ 冷藏保存，当有沉淀析出或者有杂质生成，应弃去重新配制，消解时每个样品用移液枪加入 2.00 ml。（2）本标准所规定的试剂均为无结晶水试剂，若采用含结晶水的试剂，注意质量换算。（3）本标准研究过程中所用硝酸与氢氧化钠为优级纯，若使用低等级试剂，应保证试剂空白小于方法规定的检出限。（4）本标准调 pH 使用的 1+1 硝酸溶液应于 20-25℃ 暗处存放，不能用带有淡黄色的浓硝酸来配制，因为其中有由 NO_3^- 通过光致还原形成的 NO_2 ，对 Cr(VI) 具有还原性。

3.4 仪器和设备

3.4.1 电感耦合等离子体发射光谱仪，具背景校正原子发射光谱计算机控制系统，配备耐高盐雾化器，测定时炬管位置设为高盐位置。

3.4.2 磁力搅拌水浴锅：具有磁力搅拌调控器、控温装置（控温精度 $\pm 1^\circ\text{C}$ ），可升温至 99.99°C 。

3.4.3 离心机，转速可达 4500 r/min。

3.4.4 天平：感量为 0.1 mg。

3.4.5 具塞三角烧杯（250 ml 带盖）。

3.4.6 比色管（25 mL）。

3.4.7 耐高温聚四氟磁力搅拌转子（规格：8*30 mm）。

3.5 干扰及消除

电感耦合等离子体发射光谱法的干扰通常有光谱干扰与非光谱干扰两类。前者主要包括了连续背景和谱线重叠干扰，后者主要包括了物理干扰及去溶剂干扰等，在实际分析过程中各类干扰很难截然分开。是否予以补偿和校正与样品中干扰元素的浓度有关。此外，物理干扰一般由样品的粘滞程度及表面张力变化而导致雾化效率变化，尤其是当样品中含有大量可溶盐或样品酸度过高，都会对测定产生

干扰。消除此类干扰的最简单方法是将样品稀释（保证稀释后待测元素浓度高于定量限）。目前常用的校正方法是背景扣除法（根据单元素和混合元素试验确定扣除背景的位置及方式）、干扰系数法，也可以在混合标准溶液中采用基体匹配的方法消除其影响。铬元素测定波长及元素间干扰见表 3，各波长的背景强度、检出限、响应强度见下表 4。

表 3 铬元素波长与元素干扰情况

铬特征谱线 nm	干扰元素
206.560	硅、钪
267.716	钨、磷
283.563	铁、钪
284.325	铁、钪
357.869	铁、钪

表 4 铬元素测定波长背景强度、响应强度与检出限情况

波长 nm	谱线类型	BEC(mg/L)	检出限(mg/L)	相对灵敏度	信噪比	强度
205.560	II	0.20	0.0061	64000	14.2	220
267.716	II	0.24	0.0071	130000	411.7	2200
283.563	II	0.24	0.0071	170000	294.6	3700
284.325	II	0.29	0.0086	120000	196.9	2600
357.869	I	0.77	0.0230	79000	284.5	2000

样品经碱消解、氯化镁共沉淀，钾、钠、磷、硅为试液的主要元素，直接浸出液中的含盐量约为 5.0%。205.560 nm 灵敏度过低，不选择；溶液基体中存在大量的磷，磷的 267.711 nm 波长对 267.716 nm 处 Cr 的谱线存在干扰，不选择。受基体干扰影响，284.325 和 357.869 nm 的谱线背景轮廓均发生一定程度的背景位移。因此，以灵敏度高、不受或少受基体元素干扰，且稳定性好为原则选择分析谱线，综合考虑谱线强度和背景轮廓最终确定铬的分析谱线为 283.563 nm。

通过对样品进行适当稀释，同时在空白溶液和校准曲线溶液中加入消解液并保持一致的酸度，来消除基体干扰和盐度、密度、粘度、表面张力等造成雾化器提升效率的差异引起的物理干扰。另外，采用离峰左右两点法扣除光谱背景，谱线 Cr267.716 nm 的左、右背景校正点为 ± 0.030 nm，从而保证了分析结果的正确性。

3.6 仪器参考条件的确定

开机、点火预热，进行仪器的调试，找出最佳工作参数-发射功率、雾化器压力、

辅助器流量、观察方式（仅对相向观察）、观察高度等，建立测试方法。电感耦合等离子体发射光谱仪型号不同，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 5。

表 5 仪器参考工作条件

名称	技术参数
射频功率/W	1100
雾化器压力/KPa	110
冷却气流量/（L·min ⁻¹ ）	15
辅助气流量/（L·min ⁻¹ ）	1.0
雾化器流量/（L·min ⁻¹ ）	0.8
进样量/（mL·min ⁻¹ ）	1.50
观测位高度/mm	12

3.7 样品采集和制备

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 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 的相关要求进行沉积物样品的采集和保存。根据《危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别》（GB 5085.3-2007）附录 T：《固体废物 六价铬分析的样品前处理 碱消解法》和《土壤质量 土壤样品长期和短期保存指南》（GB/T 32722-2016）关于土壤样品保存的规定，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。样品在制备前须在 0℃~4℃下保存，并保持野外潮湿状态，保存期为 30 d。

3.8 试样前处理过程

本标准的前处理是在《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》（HJ 1082-2019）的基础上进行了优化，具体操作如下：

准确称取 5.0 g（精确至 0.1 mg）样品置于 250 mL 具塞三角烧杯中，加入 50.0 mL 碱性提取溶液，再加入 2mL 氯化镁溶液和 0.50 mL 磷酸氢二钾-磷酸二氢钾缓冲溶液，放入搅拌转子，盖上盖子密封后，置于已经沸腾的磁力搅拌水浴锅中，设置搅拌转速为 800 r/min。待水浴温度重新达沸腾后，保持沸水浴 60min，取下具塞锥形瓶，冷却至室温。用低速离心机 4500 r/min 离心 5 min。分取 5.00 mL 上清液于 25.00mL 比色管中，用 1+1 硝酸溶液调节溶液 pH=7.5

±0.5，排尽气泡后用水定容至标线，摇匀后待测。

(1)氯化镁液体加入方式对六价铬测定正确度的影响探究

在碱性消解体系内，可溶性 $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$ 存在两项竞争反应，一是以脱水反应，可溶性 $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$ 受热脱水生成 $\text{CrO}(\text{OH})$ ，该反应不可逆，即生成的 $\text{CrO}(\text{OH})$ 不再溶于水；二是可溶性络合物 $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$ 被氧化生成六价铬。当体系内加入镁离子，生成的氢氧化镁沉淀具有较大的比表面积，活性点多且吸附能力强，在消解过程中使得可溶性络合物 $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$ 被吸附，在加热条件下以脱水反应为主，从而抑制了 $\text{Cr}(\text{III})$ 的氧化。

根据 HJ 1082-2019 编制说明可知最佳氯化镁用量为 0.4 g，不过氯化镁是以固体称量的方式加入的，增加了称量环节时间，操作耗时较长。本项目研究过程中将氯化镁配置成 0.2 g/mL 的氯化镁溶液，每个试样用移液枪定量加入 2 mL。为验证氯化镁液体对测定结果的无影响，项目组设计了验证实验：除氯化镁加入方式不同，其余均按照 HJ1082-2019 的操作过程，使用原子吸收测定六价铬的含量，3 个有证标准物质 GBW(E)070252、GBW(E)070254、GBW(E)070255 的相对误差情况统计如下表 6：

表 6 液体氯化镁加入方式的正确度统计表

标准物质编号	GBW(E)070252		GBW(E)070254		GBW(E)070255	
六价铬标准值 (mg/kg)	2.9		7.1		68	
平行样序号	1	2	1	2	1	2
AAS 测试结果 (mg/kg)	3.03	2.81	7.54	7.97	72.2	73.1
相对误差 RE/%	4.45	-2.96	6.20	12.25	6.18	7.44

由上表可见：氯化镁以溶液形式加入，3 个有证标准物质测试结果仍然令人满意，即氯化镁以水溶液形式加入对六价铬浸出率的影响可忽略不计。

(2)最佳浸提条件的确定

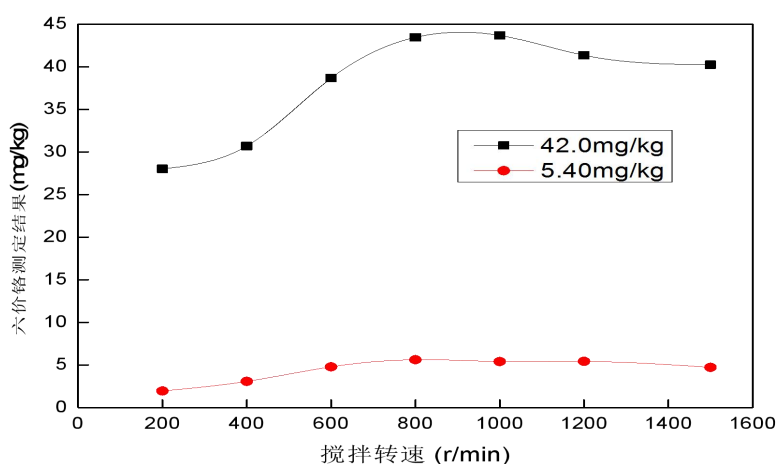


图2 搅拌转速与六价铬测定结果之间的关系

经过对六价铬含量为 5.40 mg/kg、与 42.0 mg/kg 的两个实际样品进行搅拌转速与浸出率实验，每个转速平行测定两次，平均值参与趋势分析，发现：六价铬浸出率随着搅拌速度的增加先升高后降低。搅拌速度过低搅拌不均，样品与浸出液未完全反应；搅拌速度过高造成飞溅，部分样品因黏附于杯壁从而导致与碱消解液接触不充分，造成测试结果降低。因此最佳的搅拌速度为 800 r/min。

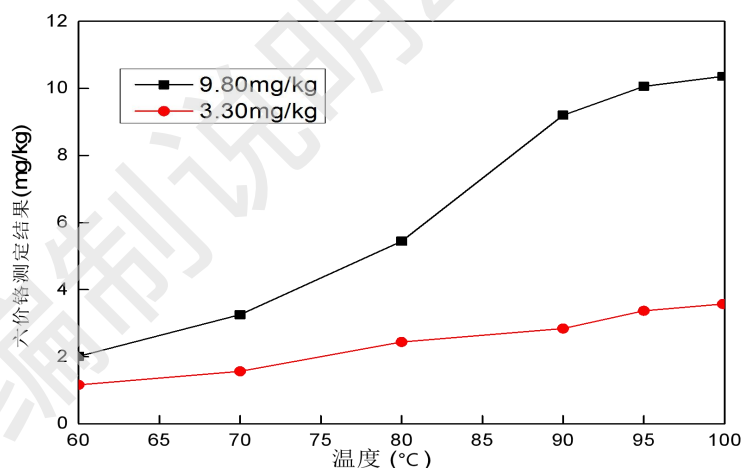


图3 浸出温度与六价铬测定结果的关系

经过对六价铬含量为 3.30 mg/kg、与 9.80 mg/kg 的两个实际样品的浸出温度实验（每个温度设计双份平行试验，平均值参与趋势分析），从上图 3 可以看出：六价铬的测定结果随着温度的升高而增加。当使用沸水浴时，使用金属感应温度计测得浸出烧杯内部浸出液温度保持在 92~95℃ 之间，符合我国 HJ1082-2019 对六价铬最佳浸出温度的探究规律，因此最佳的浸出温度定沸水浴。

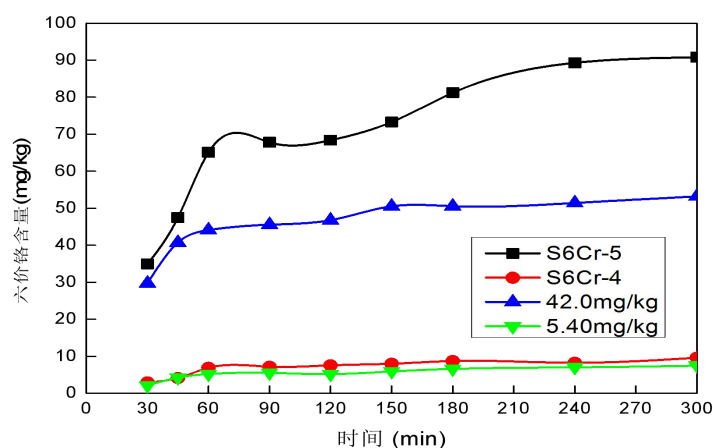


图4 浸出时间与六价铬测定结果的关系

经过研究浸出时间对两个有证标准物质以及两个实际样品六价铬测定结果的影响，发现：当浸出时间达到 60 min，标准物质测试结果接近参考值，持续加热六价铬测定结果持续缓慢升高，当浸出时间达到 120 min 后，六价铬结果严重偏高，这可能是因为随着加热时间的增加，生成的氢氧化镁沉淀由胶体形式转化为晶型沉淀，失去了对三价铬的吸附作用，导致三价铬转化为可溶的六价铬。为和行业标准保持一致，也为了溯源至标准物质，必须严格控制浸出时间。将加完试剂的样品置于已经沸腾的磁力搅拌水浴锅中，设置搅拌转速为 800 r/min，待水浴温度重新达沸腾后（所需时间 15 min 左右）重新计时，保持沸水浴 60 min。

综上，最佳浸提条件如下表 7：

表 7 最佳浸提条件统计表

变量	最佳条件
最佳温度 T	沸水浴
最佳搅拌速度 v	800 r/min
最佳浸出时间 t	60 min

(3)离心分离方式可行性探究

将 GBW(E)070253、GBW(E)070254、GBW(E)070255 浸出液用离心机离心至清亮溶液，每个样品分取 4 份 5.0mL 溶液，用硝酸调节至 pH=7.5 后，排尽气泡，定容至 25mL，然后上机测定。另外每个样品分取 4 份过 0.45 μm 滤膜后的 5.0mL 溶液，用硝酸调节至 pH=7.5 后，排尽气泡，定容至 25mL，然后上机测定获得的数据如下表 8：

表 8 离心分离后六价铬测定情况表

标准物质编号	离心机离心后测定值 (mg/kg)	过 0.45um 滤膜后测定值 (mg/kg)
GBW(E)070253	①3.90; ②3.70; ③3.64; ④4.14;	①3.41; ②3.69; ③3.54; ④3.61;
GBW(E)070254	①6.98; ②7.23; ③7.38; ④7.04;	①7.48; ②7.13; ③6.82; ④6.95;
GBW(E)070255	①65.5; ②64.6; ③68.2; ④69.9;	①66.4; ②68.7; ③67.9; ④67.2;

采用 F 检验法对每个样品的两组数据进行统计, F=3.39、2.43、6.08 均小于 9.55 (查表而来), 说明两组数据的精密度不存在显著差异; 采用 t 检法检验采用离心分离和过滤膜两种手段测试结果之间的 $t_{0.05, 6}=2.22$ 、0.37、0.36 均小于 2.45 (查表而来), 说明离心分离与过 0.45um 滤膜的两种固液分离手段不存在显著差异。

(4)研究了浸出液 pH 对六价铬测定结果的影响

碱消解后, 土壤中部分铝、锌、硅会以 AlO_2^- 、 ZnO_2^- 、 SiO_3^{2-} 形式溶解于碱性提取液中。当使用酸调节 pH 时, 这些离子会转化 $Zn(OH)_2$ 、 $Al(OH)_3$ 、 H_2SiO_3 胶体或沉淀, 以上物质对铬的多价含氧阴离子具有吸附作用。当将浸出液 pH=2, 部分样品的浸出溶液放置 10min, 就会出现大量白色或红色絮状沉淀 (见下图 5)。



图 5 前排左三为浸出原液, 右三为 pH=2 时浸出液的情况

表 9 pH 对铬测定结果的影响情况表

样品编号	六价铬测定值 (mg/kg)				
	不调 pH	pH=9.0	pH=7.5	pH=5.0	pH=2.0
GBW(E)070253	4.08	3.85	3.48	2.93	1.56
GBW(E)070254	7.34	7.07	7.26	6.19	3.33
GBW(E)070255	75.1	73.8	71.3	61.1	31.4
样品 1	45.5	43.5	43.7	38.1	26.25
样品 2	17.0	16.4	15.5	14.4	8.06
样品 3	4.09	3.75	3.25	2.54	1.49

注：表中数据为三次结果平均值。

研究表明：（1）酸度对测定结果有影响，随着酸度的增加，浸出液中六价铬测定值有下降趋势；（2）当调节浸出液 pH=2，铬的回收率不足 60%（结果见上表 9）。鉴于碱性介质上机测定会损坏仪器进样系统，应当对溶液进行一定程度的酸化，同时为了和现有行标保持统一溯源，本标准采用行标建议的 pH=7.5±0.5 范围。

（5）稀释倍数的确定

浸出原液中盐分含量约 5%，电感耦合等离子发射光谱仪耐受盐分约 2~3%，为了测试的稳定性，有必要对浸出液做适当稀释(2~5 倍)。但是盐分降低的同时六价铬的含量也会降低，从而影响方法的检出限。本标准采用将原浸出液稀释 2.5 倍的方法：分取 10.00 mL 浸出原液于 25.00 mL 比色管中，用 1+1 硝酸溶液调节溶液 pH 至 7.5±0.5，排尽气泡后用水定容至标线，摇匀后待测。

空白加标确定稀释后的方法检出限：将向空白样品中加标 5.00 ug，按照样品的全部分析步骤进行测定，平行测定 7 次，测定结果见表 10。根据 HJ 168 相关方法计算方法检出限，当样品取样量为 5.0 g、稀释 5 倍，本方法检出限为 0.20 mg/kg，测定下限为 0.80 mg/kg。该方法的测定检出限满足 GB36600-2011 建设用地土壤六价铬第一类用地风险筛选值，小于行标 HJ1082-2019 的要求。

表 10 稀释 5 倍后测定方法测定检出限情况

测定结果 (mg/kg)	1	0.018
	2	0.017
	3	0.020
	4	0.019
	5	0.017
	6	0.020
	7	0.019
平均值 $\bar{x}$ (mg/L)	0.019	
标准偏差 S (mg/L)	0.0013	
t 值	3.143	
检出限 (mg/L)	0.004	
检出限 t*S (mg/kg)	0.20	
测定下限 (mg/kg)	0.80	

从上表可以看出，使用空白加标的方法测定出来的方法检出限为 0.20mg/kg，

测定下限为 0.8 mg/kg。

(6)试液保存时间的确定

预研究阶段研究了 $\text{pH}=7.5\pm0.5$ 后的试液的保存期限。研究发现：部分样品在 24 h 后重新析出乳白色含铝、含锌、含硅胶体或沉淀，鉴于以上胶体或沉淀对六价铬有一定的吸附作用，本方法规定调节 pH 后的试液应尽快测定，放置不应超过 24 h。当在调节 pH 过程中部分样品会较快出现乳白色沉淀，应在定容后及时离心分离。

预研究阶段还研究了浸出原液（不调 pH、不稀释）的保存期限。将 GBW(E)070251、GBW(E)070254、GBW(E)070255 平行前处理两份，离心后将平行的两份上清液混匀（总体约 95mL）。每次测定前分取、调 pH、稀释定容。使用水质标准溶液（纯水介质）做校准曲线，以第一次 24 h 内测试数据为参考值，绘制不同时间测定值与参考值之间的相对偏差 RD 的趋势图，见图 6~图 8。

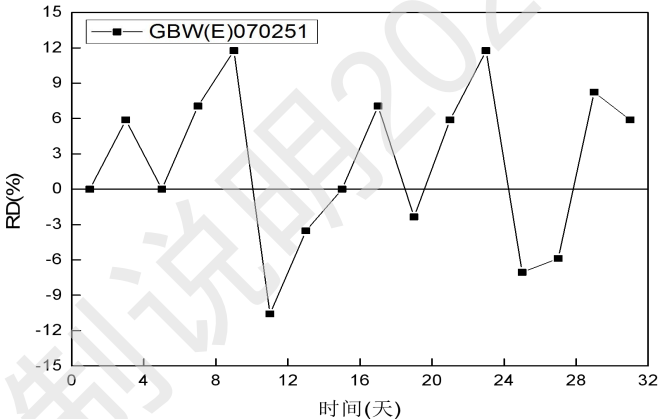


图6 GBW(E)070251相对偏差与保存时间的关系

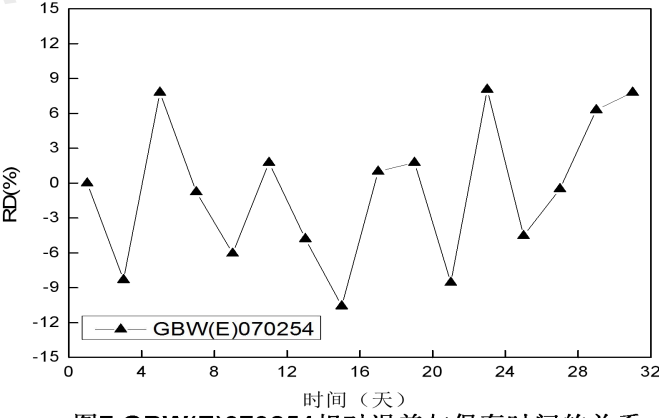


图7 GBW(E)070254相对误差与保存时间的关系

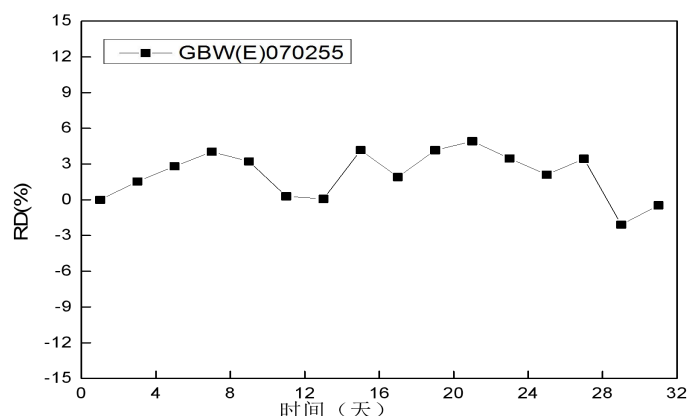


图8 GBW(E)070255相对偏差与保存时间的关系

浸出原液在不调 pH、不稀释的情况下，30 天后仍为均一透明溶液，没有胶体或沉淀产生。隔天从浸出原液中分取 5mL 溶液，调节 pH=7.5 后稀释至 25 mL，然后立即上机测试。从图 6~图 8 可以看出，以第一次测试结果为参考值，30 天内测定的相对偏差在-12%~12%之间浮动，测定结果的相对偏差随保存时间的增加没有显著变化趋势。

综上，制备好的试样，建议在 24 内完成检测；若不能及时检测，则应不分取、不调节 pH，在 0℃~4℃下密封保存于塑料瓶，保存期限为 30 d，测定前再分取、调 pH、定容。

(7)空白试样的制备

不加样品，按照与试样制备相同的步骤制备空白试样。

3.9 校准曲线的选择

因考虑本标准样品前处理过程中加入了氯化镁，碱性溶液中沉淀形成、固液分离过程中可能存在六价铬的损失。因此本标准方法的校准曲线选择工作曲线用以基体匹配以及损失校正。

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（6.10）置于 250 ml 具塞三角烧杯中，按照 8.4 试样制备的步骤，制备工作曲线溶液，参考浓度为：0 mg/L、0.08 mg/L、0.16 mg/L、0.40 mg/L、0.80 mg/L、1.60 mg/L。按照所列仪器工作条件调好仪器，绘制六价铬校准曲线。

3.10 试样测定

在仪器最佳工作条件下，上机依次测定空白溶液、校准曲线溶液系列的光谱发射强度（按峰面积计算），以铬的质量浓度为横坐标，光谱发射强度为纵坐标，绘制校准曲线。上机测定待测试液的光谱发射强度，由仪器自动计算出试样中铬的质量分数即为六价铬的含量。

3.11 结果计算与表示

3.11.1 土壤样品的结果计算

土壤样品中六价铬的含量 ω （mg/kg），按照公式（1）进行计算：

$$\omega(\text{Cr}) = \frac{(\rho_1 - \rho_0) \times V \times D}{m \times W_{dm}} \dots\dots\dots (1)$$

式中： ω ——样品中六价铬的含量，mg/kg；

ρ_0 ——从校准曲线上查得空白试验溶液中六价铬的浓度，mg/L；

ρ_1 ——从校准曲线上查得样品溶液中六价铬的浓度，mg/L；

V——消解后试样总体积，125mL；

m——称取样品的重量，g；

D——试样稀释倍数；

W_{dm} ——土壤样品干物质含量，%。

3.11.2 沉积物样品的结果计算

沉积物样品中六价铬的含量 ω （mg/kg），按照公式（2）进行计算：

$$\omega(\text{Cr}) = \frac{(\rho_1 - \rho_0) \times V \times D}{m \times (1 - W_{H_2O})} \dots\dots\dots (2)$$

式中： ω ——样品中六价铬的含量，mg/kg；

ρ_0 ——从校准曲线上查得空白试验溶液中六价铬的浓度，mg/L；

ρ_1 ——从校准曲线上查得样品溶液中六价铬的浓度，mg/L；

V——消解后试样总体积，125mL；

m——称取样品的重量，g；

D——试样稀释倍数；

W_{H_2O} ——沉积物样品含水率，%。

计算结果表示为：0.XX、X.XX、XX.X、XXX。

3.12 检出限的测定

按照 HJ 168 附录 A 中的规定，按照给定分析方法的全过程进行样品消解和测定，共进行 11 次平行测定，在最佳的上机条件下测定，结果见表 11。方法检出限（MDL）计算公式为 $MDL=3*S$ ，“S”表示重复测定 11 次的标准偏差。

表 11 六价 Cr 检出限、测定下限数据统计

测定次数	GBW(E)070251 (mg/kg)
1	1.107
2	1.117
3	0.982
4	1.037
5	0.990
6	1.147
7	1.158
8	1.103
9	0.964
10	1.110
11	1.057
平均值	1.070
标准偏差 S	0.068
检出限 MDL (3S)	0.205
测定下限	0.819

本方法的室内检出限为 0.205 mg/kg，满足 GB36600-2011 建设用地土壤六价铬第一类用地风险筛选值，小于行标 HJ1082-2019 的要求。

3.13 正确度实验

表 12 六价铬正确度数据统计

样品编号	有证标准物质			
	GBW(E)070252	GBW(E)070253	GBW(E)070254	GBW(E)070255
1	2.810	3.190	6.676	65.51
2	3.440	3.221	7.830	74.56

样品编号	有证标准物质			
	GBW(E)070252	GBW(E)070253	GBW(E)070254	GBW(E)070255
3	3.345	3.240	6.880	71.22
4	2.938	3.304	6.948	66.35
5	2.517	3.415	7.127	78.66
6	3.255	3.576	7.220	67.91
平均值 (mg/kg)	3.051	3.324	7.114	70.70
标准偏差 S(mg/kg)	0.356	0.147	0.400	5.14
RSD/%	11.7	4.4	5.6	7.3
参考值 (mg/kg)	2.90	3.80	7.10	68.0
最大 RE/%	18.6	-5.9	10.3	15.7
最小 RE/%	-13.2	-16.0	-6.0	-3.7

表 13 土壤六价铬精密度数据统计

样品编号	实际样品		
	样品 1	样品 2	样品 3
1	4.38	25.5	206
2	4.87	34.7	223
3	4.66	24.8	249
4	4.12	27.2	254
5	4.32	28.4	260
6	4.75	30.1	204
平均值(mg/kg)	4.52	28.45	233
标准偏差 S(mg/kg)	0.29	3.62	24.9
RSD/%	6.37	12.71	10.7
极差 D(mg/kg)	0.75	9.9	56.0
最大相对偏差 RD/%	8.3	16.6	12.1

表 14 沉积物六价铬精密度数据统计

样品编号	实际样品		
	样品 1	样品 2	样品 3
1	1.644	4.832	13.23
2	1.354	4.933	14.19
3	1.554	5.577	13.56
4	1.312	5.410	14.49
5	1.787	5.867	14.00
6	1.480	4.836	12.90
平均值(mg/kg)	1.522	5.242	13.73
标准偏差 S(mg/kg)	0.18	0.44	0.6

样品编号	实际样品		
	样品 1	样品 2	样品 3
RSD/%	11.77	8.35	4.4
极差 D(mg/kg)	0.48	1.03	1.59
最大相对偏差 RD/%	15.3	9.7	5.8

按照《土壤及沉积物六价铬测定电感耦合等离子体发射光谱法》方法流程，本标准的检出限为 0.205 mg/kg，测定下限为 0.82 mg/kg，满足 GB36600-2018《土壤环境 建设用地土壤污染风险管控标准》中第一类用地六价铬的筛选值（3.0 mg/kg）的检测需求；对 GBW(E)070252 ~GBW(E)070255 4 个有证标准物质测定 RE 在 -16.0 %~18.6%，对 6 个实际样品平行测定 6 次，最大相对偏差 RD 在 5.8 %~16.6%，精密度、正确度良好。

3.14 质量保证与质量控制

3.14.1 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 0.999。每测定 10 个样品后，需测定标准系列中间浓度的标准溶液，测定结果的相对偏差应小于 10%，否则应重新绘制校准曲线。

3.14.2 空白试验

每批次至少分析 2 个空白试样，空白试样的测定值应低于方法检出限。

3.14.3 正确度

每批次同类型分析样品要求按样品数 5%的比例插入标准物质样品；当批次分析样品数小于 20 个时，应至少插入 1 个标准物质样品。RE≤20%，判定为合格。

3.14.4 精密度

每批次随机抽取 5%的试样进行重复性密码分析（样品量少于 20 个，至少抽检 1 一个），重复分析与基本分析结果按下式计算，RD%应≤20%。

$$RD\% = (\text{基本分析结果} - \text{抽检分析结果}) / (\text{基本分析结果} + \text{抽查分析结果}) \times 100$$

4 方法验证

4.1 方法验证方案

4.1.1 参与方法验证的实验室、验证人员的基本情况

参与方法验证的实验室有湖北省地质局第一地质大队实验室、河南省地质矿产勘查开发局第一地质环境调查院实验室、黄石市洁城环境检测技术有限公司、湖北省地质实验测试中心、武汉智惠国检测技术有限公司、赣州金源测试科技有限公司。以上实验室人员均具有中等以上操作水平和实验经验，实验设备符合方法要求。

4.1.2 说明方法验证的方案

按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ 168-2010)的要求，组织六家有资质的实验室进行验证。根据影响方法精密度和正确度的主要因素和数理统计学的要求，编制方法验证报告，验证工作主要包括检出限、测定下限、方法精密度以及正确度的试验。

(1)方法检出限测定下限的测定：选用检出限附近样品 GBW(E)070251（六价铬含量为 0.92mg/kg），剔除离群值后将各自的 11 次测定结果计算标准偏差 S ，3 倍标准偏差为检出限。

(2)方法精密度的测定：选取六价铬含量分别为 4.2mg/kg、28.8mg/kg、226mg/kg 的三个实际样品，按照样品分析的全部步骤，测定其六价铬含量，每个含量平行测定 6 次，计算平均值、极差、极差的相对偏差（最大相对偏差）。

(3)方法正确度的测定：选用 4 种有证标准物质 GBW(E)070252 ~ GBW(E)070255 进行测定，每种样品平行测定 6 次，计算平均值、标准偏差、极差、最大相对偏差等，并按 GB/T 6379.2-2004 的要求进行一致性检查、柯克伦检验、Grubbs 检验，并统计重复性限、再现性限。

4.2 方法验证过程

(1)按照方法验证方案准备方法验证报告表，和标样一起统一分发给各验证单位。

(2)与验证单位确定验证时间。要求在方法验证前，参加验证的操作人员应熟练掌握方法原理、操作步骤；方法验证过程中所用的试剂和材料、仪器及设备与分析步骤应符合方法相关要求；进行数据记录、处理；最后按 HJ 168-2010 的要求完成方法验证报告。

(3)《方法验证报告》见附件 3。

(4) 方法验证结果：6 家实验室的检出限在 0.20~0.30 mg/kg 之间，以最高值为最终的方法检出限即为 0.30 mg/kg，测定下限为 1.2 mg/kg；6 家实验室对编号为 GBW(E)070252~GBW(E) 070255 的 4 个管理样平行测定 6 次，误差 (RE) 在 -12.5%~17.0%，重复性限分别为：0.061 mg/kg、0.17 mg/kg、0.26 mg/kg、2.31 mg/kg，再现性限分别为：0.39 mg/kg、1.12 mg/kg、1.68 mg/kg、14.9 mg/kg；6 家实验室对六价铬含量为 4.26 mg/kg、29.0 mg/kg、224 mg/kg、1.62 mg/kg、5.20 mg/kg、13.54 mg/kg 的实际样品平行测定 6 次，最大相对偏差 (RD) 分布在 5.2%~18.9%，精密度、正确度良好。

5 与国内同类标准、国际标准和国外先进标准情况及水平对比情况

5.1 与土壤和沉积物中六价铬测定有关的国内外标准情况

(1) 美国 EPA Method 3060A: Alkaline Digestion for Hexavalent Chromium, 采用碱溶液对土壤、污泥、沉积物及类似废弃物等样品中六价铬进行提取的方法。具体内容为：准确称取 2.5 ± 0.1 g 湿润土壤样品于 250 ml 器皿中，加入 50 ml 碱性提取液 (20g NaOH 和 30gNa₂CO₃ 溶解于 1L 水中)，再加入 400 mg MgCl₂ 和 0.5 ml 1mol/L 的磷酸缓冲溶液，盖上表面皿，常温搅拌至少 5 分钟。然后加热样品至 90℃-95℃，不间断搅拌至少 60 分钟。反应完毕，冷却至室温，用 0.45 μm 滤膜过滤，根据选用的分析方法调节溶液 pH 值。

(2) 美国 SW-846 Method 7196A: Hexavalent Chromium in Soil and Water, Colorimetric, 用分光光度法对土壤和水质中的六价铬进行测定的方法。具体内容为：采用 EPA Method 3060A 对样品进行预处理后，调节试样溶液 pH 值至 7.5 ± 0.5 ，然后用二苯碳酰二肼分光光度法进行测定，定量测定范围为 0.5 mg/L ~50 mg/L。

(3) 美国 EPA Method 7199: Determination of Hexavalent Chromium in Drinking Water, Ground water and Industrial Waste water Effluents by Ion Chromatography, 用离子色谱对饮用水、地表水、工业废水中的六价铬进行测定的方法。EPA Method 3060A 中指出：土壤、污泥、沉积物及类似废弃物等样品经过预处理后，调节试样溶液 pH 值至 9.0 ± 0.5 ，然后可参考 EPA Method 7199 用离子色谱法进行测定。

(4) 日本环境基本法 (1993 年第 91 号)：土壤环境基准第 16 条第 1 款中指

出了土壤中六价铬的浸提方法：采集的土壤风干、研磨并过 2 mm 筛，采用 pH 为 5.8-6.3 的盐酸溶液浸提，样品（g）与提取液（ml）的重量-体积比为 10%，且样品与提取液混合物应等于或超过 500 ml，常温常压下振荡浸提 6 小时，振荡频率约 200 次每分钟，振幅 4 cm~5 cm。浸提结束后以 3000 转每分钟离心 10~30 分钟，然后取上清液用 0.45 μm 孔径的滤膜过滤后，待测。

（5）德国 DIN EN 15192-2007：Characterisation of waste and soil - Determination of Chromium(VI) in solid material by alkaline digestion and ion chromatography with spectrophotometric detection;采用碱溶液提取法对土壤和固废样品进行预处理，提取出其中的六价铬，然后用离子色谱法进行测定。

（6）国际标准化 ISO 15192-2010: Soil quality—Determination of chromium(VI) in solid material by alkaline digestion and ion chromatography with spectrophotometric detection: 采用美国 EPA Method 3060A 前处理方法，用带光谱光度测量检测器的离子色谱以及柱后衍生-分光光度法两种方式测定浸出溶液中的六价铬，检出限为 0.1 mg/Kg，该标准方法提到经验证也可以使用 ICP-MS 或 ICP-OES 测定分离液中的六价铬。

（7）我国国内相关标准情况。目前国内与土壤及其沉积物相关的六价铬的检测标准方法仅有《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》（HJ1082-2019）。该标准是由原环境部参考 EPA Method 3060A 及其修改版、《固体废物 六价铬的测定 碱消解/火焰原子吸收分光光度法》（HJ687-2014），根据国内实际情况，优化预处理条件和各项仪器参数而来。实际生产中，第三方检测实验室在方法选择时显得过于单一。

5.2 本标准方法的水平对比情况

相较于日本的盐酸浸提六价铬的方法，NaOH 和 Na₂CO₃ 碱溶液提取法被多数国家采纳。美国 EPA Method 3060A 的方法存在的问题是：添加浸出试剂后的试样在电热板加热过程中容易因受热不均匀而飞溅，加热 1h 的过程中会因浸出液体积损失而造成固液比变化，最终影响测试结果的稳定性。美国 SW-846 Method 7196A 等使用分光光度法测定土壤六价铬的方法存在正确度和精密度受样品色度、浊度影响严重的问题。由于受六价铬污染的土壤常来自金属塑料电镀、皮革鞣制、印染等行业，浸出液中往往存在大量有机物质，造成离子色谱干扰分

离困难。

在 2020 年全国重点行业企业用地调查样品检测过程中，参与项目的检测单位普遍反应火焰原子吸收光谱法测定六价铬的灵敏度较低，检出限较高，低浓度六价铬测定结果精密度不佳，在数据质量控制和检测效率上还有改进的空间和必要性。例如，该标准方法无水氯化镁试剂加入环节耗时，未考虑浸出搅拌速度对六价铬提取效率的影响，固液分离环节的滤膜-抽滤法成本高、效率低等问题。为解决以上问题，制定更高效率、更高灵敏度的土壤六价铬测定方法显得尤为必要。

本标准在前人研究和单位内部实际操作经验基础上，提出磁力搅拌水浴加热为碱消解浸提加热方式，浸出液经离心后使用电感耦合等离子体发射光谱法测定浸出液中的六价铬。同时提出了 MgCl_2 试剂以溶液的形式加，提高了 MgCl_2 用量的准确度和检测效率。新标准方法操作过程更可控，精密度更好，检出限更低，且填补了使用更先进检测手段测定该检测参数在标准方法方面的空白。

6 重大分歧意见的处理经过

本标准的编写过程无重大分歧意见产生。

7 贯彻本标准的要求和措施建议

使用本标准的单位必须拥有带耐高盐雾化器的电感耦合等离子体发射光谱仪和磁力搅拌速度可调节的沸水浴装置（水浴恒温振荡装置经方法验证后也同样适用）。

8 标准涉及的相关知识产权说明

中国地质学会团体标准的版权归中国地质学会所有。依据《中国地质学会团体标准管理办法（试行）》的要求，任何组织、个人在使用中国地质学会团体标准时应取得中国地质学会的同意。任何单位和个人依据学会团体标准开展的检测、调查、技术评价等活动须通过学会批准授权后方可使用。

9 参考文献

- [1] T/CAS 1.1-2017 《团体标准的结构和编写指南》
- [2] HJ 168-2020 环境监测 分析方法标准制修订技术导则
- [3] HJ/T 166-2004 土壤环境监测技术规范
- [4] DZ/T 0130.4-2006 《地质矿产实验室测试质量管理规范》
- [5] GB 17378.3-2007 海洋监测规范 第 3 部分：样品采集、贮存与运输

- [6]GB 17378.5-2007 海洋监测规范 第 5 部分：沉积物分析
- [7]HJ 25.2-2019 建设用地土壤污染风险管控和修复监测技术导则
- [8]HJ 494-2009 水质 采样技术指导
- [9]HJ 495-2009 水质 采样方案设计技术规定
- [10]HJ 613-2011 土壤 干物质和水分的测定 重量法
- [11]GB/T 6379.2-2004 测量方法与结果的准确度(正确度与精密度) 第 2 部分：确定标准测量方法重复性与再现性的基本方法
- [12]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
- [13]EPA Method 3060A: Alkaline Digestion for Hexavalent Chromium
- [14]EPA Method 7199: Determination of Hexavalent Chromium in Drinking Water, Ground water and Industrial Waste water Effluents by Ion Chromatography
- [15]SW-846 Method 7196A: Hexavalent Chromium in Soil and Water, Colorimetric
- [16]JISK 0102-2013: 浸出土壤中六价铬的方法
- [17]DIN EN 15192-2007: 碱溶液提取法提取土壤和固废中六价铬的离子色谱法
- [18]HJ687-2014 固体废物 六价铬的测定 碱消解/火焰原子吸收分光光度法
- [19]DB11/T 811-2011 北京市场地土壤环境风险评价筛选值
- [20]DB4401/T 102.3-2020 建设用地土壤污染防治 第 3 部分：土壤重金属监测质量保证与质量控制技术规范
- [21]GB 36600-2018 土壤环境质量 建设用地土壤污染风险管控标准（试行）
- [22]Zatka V J.Speciation of Hexavalent Chromium in Welding Fumes Interference by Air Oxidation of Chromium [J].American Industrial Hygiene Association.1985, 46(6): 327-331.
- [23]Determination of Stable Valence States of Chromium in Aqueous and Solid Waste Matrices—Experimental Verification of Chemical Behavior.U.S.Environmental Protection Agency Cincinnati, OH, 1986.

附件 1：标准查新报告

湖北省标准化与质量研究院标准查新报告		报告编号：SCNR2021689
	湖北省标准化与质量研究院 Hubei Standardization and Quality Institution	
查新目的：项目立项 报告编号：SCNR2021689		
标准查新报告		
查新项目：土壤及其沉积物中六价铬的测定 电感耦合等离子体发射光谱法		
委托单位：湖北省标准化与质量研究院		
委托日期：二〇二一年十月十一日		
完成日期：二〇二一年十月十五日		
查新机构：湖北省标准化与质量研究院标准文献馆		
第 1 页 共 6 页		

【标准查新服务】

- * 为标准申报立项提供客观依据
- * 为标准起草人员对标准的制修订工作提供可靠而丰富的信息

【标准查新对象】

- * 申报湖北省地方标准项目的拟立项标准

标准查新报告

查新项目名称	土壤及其沉积物中六价铬的测定 电感耦合等离子体发射光谱法		
委托单位名称	湖北省标准化与质量研究院	委托人	张璩文
委托单位地址	武汉市武昌区公平路6号	委托日期	2021年10月11日
委托单位联系方式	电话: 027-88226002 邮箱: 13649547@qq.com		
查新单位	湖北省标准化与质量研究院标准文献馆 电话: 027-88224152		
委托方提交材料	■查新委托单 ■项目申报表 ■编制说明 ■标准草案		
查新范围	■国家标准数据库 ■行业标准数据库 ■湖北省地方标准数据库		
主要使用的规范性引用文件	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 166 土壤环境监测技术规范 DZ/T 0130-2006 地质矿产实验室质量管理规范		
查新关键词: (主题词、关键词、规范词、同义词、缩写、全称、化学名称、标准分类号等)	土壤 六价铬 电感耦合等离子体发射光谱法		

一、标准查新范围及查新策略		
标准文献数据库	标准状态	查新策略
国家标准数据库	现行有效	土壤 六价铬 电感耦合等离子体发射光谱法
行业标准数据库	现行有效	
湖北省地方标准数据库	现行有效	

二、标准查新附件

相关标准名称

标准的发布与实施日期

无

附件 3:

方法验证报告

方法名称: 《土壤及沉积物 六价铬测定 电感耦合等离子体发射光谱法》

项目承担单位: 湖北省地质局第一地质大队

验证单位: 湖北省地质局第一地质大队实验室、河南省地质矿产勘查
开发局第一地质环境调查院实验室、湖北省地质实验测试中
心化学分析研究室、武汉智惠国测检测技术有限公司、黄石
市洁城环境检测技术有限公司、赣州金源测试科技有限公司

项目负责人及职称: 耿丽婵 工程师

通讯地址: 湖北省黄石市大冶市湖滨路 9 号

报告编写人及职称: 耿丽婵 工程师

电话: 0714-8863230

报告日期: 2021 年 9 月 20 日

1. 验证实验室情况

本次验证的 6 家有资质实验室的具体情况见表 1-1、表 1-2 及表 1-3。

表 1-1 参加验证的人员情况登记表

实验室编号 <i>i</i>	单位	姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	从事相关分析工作年限
1	湖北省地质局第一地质大队	耿丽婵	女	34	工程师	化学分析	8
		杨亮改	女	32	工程师	地质学	6
		秦海娜	女	33	工程师	化学工程	7
2	黄石市洁城环境检测技术有限公司	黄伟	男	54	工程师	化工	20
3	湖北省地质实验测试中心化学分析研究室	肖玉芳	女	38	高级工程师	分析化学	12
		任小荣	女	40	工程师	分析化学	9
4	武汉智惠国检测技术有限公司	宋丹桥	男	32	工程师	高分子材料与工程	8
		周恒	男	32	工程师	化学工程与工艺	9
		张小莉	女	36	高级工程师	环境工程	13
5	赣州金源测试科技有限公司	邬珊	女	34	工程师	化学	15
		王玲	女	28	助理工程师	应用化学	9
		钟云辉	男	29	助理工程师	应用化学	6
6	河南省地质矿产勘查开发局第一地质环境调查院实验室	陈磊磊	女	35	工程师	分析化学	9 年
		袁锡泰	男	51	高级工程师	实验测试	32 年

表 1-2 使用仪器情况登记表

实验室编号 <i>i</i>	验证单位	仪器名称	规格型号	仪器出厂编号	性能状况(计量/校准状态、量程、灵敏度等)	备注
1	湖北省地质局第一地质大队	电感耦合等离子发射光谱仪	Optima 2100DV	080N8040201	2021 年 4 月 29 日检定; 测量波长范围: 190nm—900nm; 分辨率: 200nm 处 0.003nm。	正常
2	黄石市洁城环境检测技术有	电感耦合等离子发	ICPE-9820	B42045500534CZ	检定合格	正常

实验室编号 <i>i</i>	验证单位	仪器名称	规格型号	仪器出厂编号	性能状况(计量/校准状态、量程、灵敏度等)	备注
	限公司	射光谱仪				
3	湖北省地质实验测试中心化学分析研究室	电感耦合等离子发射光谱仪	iCAP7400	IC74RC154812	溯源方式: 校准; 有效截止日期: 2021.4.6; 波长范围: 166-847nm; 精密度 RSD: $\leq 0.5\%$; 稳定性 RSD $\leq 2\%$ 。	正常
4	武汉智惠国测检测技术有限公司	电感耦合等离子发射光谱仪	Avio200	079C21122201	波长示差 0.000nm、波长重复性 0.000nm、最小光谱宽带 0.010nm、计量认证合格	正常
5	赣州金源测试科技有限公司	电感耦合等离子发射光谱仪	iCAP7400	IC74RC141003	校准正常	正常
6	河南省地质矿产勘查开发局第一地质环境调查院实验室	电感耦合等离子发射光谱仪	iCAP6300	IC63RU132402	校准合格; 扩展不确定度为 $U=4\mu\text{g/L}$; 镍 $U=14\mu\text{g/L}$; 铬 $U=7\mu\text{g/L}$ $K=2$	正常

表 1-3 试剂规格表

实验室编号 <i>i</i>	验证单位	试剂名称	生产厂家	等级	规格
1	湖北省地质局第一地质大队武汉智惠国测检测技术有限公司	氢氧化钠	国药集团化学试剂有限公司	GR	500g
		碳酸钠	国药集团太仓沪市试剂有限公司	AR	500g
		磷酸氢二钾	国药集团化学试剂有限公司	AR	500g
		磷酸二氢钾	国药集团化学试剂有限公司	AR	500g
		六水合氯化镁	国药集团化学试剂有限公司	AR	500g
		硝酸	国药集团太仓沪市试剂有限公司	GR	500ml
2	黄石市洁城环境检测技术有限公司	氢氧化钠	天津市科密欧化学试剂有限公司	GR	500g
		碳酸钠	天津市科密欧化学试剂有限公司	AR	500g
		磷酸氢二钾	天津市科密欧化学试剂有限公司	AR	500g
		磷酸二氢钾	天津市科密欧化学试剂有限公司	AR	500g
		六水合氯化镁	天津市科密欧化学试剂有限公司	AR	500g
		硝酸	天津市科密欧化学试剂有限公司	GR	500ml
3	湖北省地质实验测试中心化学分析研究室	氢氧化钠	国药集团化学试剂有限公司	GR	500g
		碳酸钠	国药集团化学试剂有限公司	AR	500g
		磷酸氢二钾	国药集团化学试剂有限公司	AR	500g
		磷酸二氢钾	国药集团化学试剂有限公司	AR	500g
		六水合氯化镁	国药集团化学试剂有限公司	AR	500g
		硝酸	国药集团化学试剂有限公司	GR	500ml
4	武汉智惠国测检测技术有限公司	氢氧化钠	国药集团化学试剂有限公司	GR	500g
		碳酸钠	国药集团化学试剂有限公司	AR	500g
		磷酸氢二钾	国药集团化学试剂有限公司	AR	500g

实验室编号 <i>i</i>	验证单位	试剂名称	生产厂家	等级	规格
	公司	磷酸二氢钾	国药集团化学试剂有限公司	AR	500g
		六水合氯化镁	国药集团化学试剂有限公司	AR	500g
		硝酸	国药集团化学试剂有限公司	GR	500ml
5	赣州金源测试科技有限公司	氢氧化钠	国药集团化学试剂有限公司	GR	500g
		碳酸钠	国药集团化学试剂有限公司	AR	500g
		磷酸氢二钾	国药集团化学试剂有限公司	AR	500g
		磷酸二氢钾	国药集团化学试剂有限公司	AR	500g
		六水合氯化镁	国药集团化学试剂有限公司	AR	500g
		硝酸	西陇化工	GR	500ml
6	河南省地质矿产勘查开发局第一地质环境调查院实验室	氢氧化钠	天津市恒兴化学试剂制造有限公司	GR	500 g
		碳酸钠	天津市恒兴化学试剂制造有限公司	AR	500 g
		磷酸氢二钾	天津市化学试剂六厂	AR	500 g
		磷酸二氢钾	洛阳昊华化学试剂有限公司	AR	500 g
		六水合氯化镁	福晨（天津）化学试剂有限公司	AR	500 g
		硝酸	洛阳昊华化学试剂有限公司	GR	500 mL

2. 原始数据

2.1 检出限、测定下限情况

6家有资质实验室对 GBW(E)070251 的有证标准物质连续测定 11 次，方法检出限、测定下限原始数据见表 2-1。

表 2-1 六价 Cr 检出限、测定下限数据

	测定次数	实验室编号 <i>i</i>					
		1	2	3	4	5	6
测定结果 (mg/kg)	1	1.107	0.933	0.987	0.831	0.931	1.049
	2	1.117	0.984	0.825	0.783	1.084	0.850
	3	0.982	1.041	0.762	0.931	0.836	1.036
	4	1.037	1.111	0.976	0.986	0.949	0.911
	5	0.990	0.953	0.956	0.918	0.934	0.796
	6	1.147	1.041	0.798	0.755	0.993	1.014
	7	1.158	1.156	0.887	1.056	0.844	0.949
	8	1.103	0.983	0.751	0.892	0.745	0.981
	9	0.964	0.917	0.976	0.837	1.023	0.839
	10	1.110	1.091	0.877	1.003	0.858	0.785
	11	1.057	1.058	0.969	0.851	1.010	0.932
平均值 (mg/kg)		1.070	1.024	0.888	0.895	0.928	0.922
S (mg/kg)		0.068	0.077	0.091	0.094	0.099	0.094
检出限 3S (mg/kg)		0.205	0.231	0.274	0.283	0.298	0.283

	测定次数	实验室编号 i					
		1	2	3	4	5	6
测定下限 (mg/kg)		0.819	0.924	1.097	1.133	1.191	1.132

2.2 有证标准物质验证情况

2.2.1 有证标准物质验证原始数据

6 家有资质实验室按照样品分析步骤对 GBW(E)070252 ~GBW(E)070255 四个有证标准物质进行了正确度及精密度实验，原始数据见表 2-2。

表 2-2 六家实验室有证标准物质六价格的原始数据

实验室 i	有证标准物质六价格测定结果/ (mg/kg)			
	GBW(E)070252	GBW(E)070253	GBW(E)070254	GBW(E)070255
1	2.810	3.190	6.676	65.51
	3.440	3.221	7.830	74.56
	3.345	3.240	6.880	71.22
	2.938	3.304	6.948	66.35
	2.517	3.415	7.127	78.66
	3.255	3.576	7.220	67.91
2	3.128	3.585	6.220	76.35
	3.072	3.673	6.455	78.07
	3.181	3.673	6.502	71.22
	2.361	3.825	7.031	75.67
	2.682	4.039	6.088	72.88
	2.753	4.047	6.117	68.93
3	2.787	4.057	7.648	80.03
	2.949	4.208	7.314	79.14
	3.071	4.209	8.074	77.30
	2.856	4.221	7.658	72.27
	2.742	4.239	6.671	68.03
	3.199	4.254	8.362	75.19
4	2.871	4.449	7.084	80.73
	2.627	4.525	8.155	76.39
	3.310	4.532	8.316	67.41
	2.848	4.408	8.316	68.50
	3.304	4.530	6.926	74.15
	3.115	4.234	8.211	67.05
5	3.176	3.595	7.258	69.13
	3.175	3.964	7.230	60.61
	3.333	3.172	8.327	55.13
	3.197	3.677	7.324	59.87
	3.108	3.654	7.580	61.97

实验室 i	有证标准物质六价格测定结果/ (mg/kg)			
	GBW(E)070252	GBW(E)070253	GBW(E)070254	GBW(E)070255
	3.475	3.663	7.164	65.78
6	2.923	4.196	6.944	63.01
	3.459	4.432	5.827	61.44
	3.147	4.217	6.573	70.75
	3.184	4.027	5.995	56.65
	3.438	4.323	6.388	60.54
	3.058	4.056	6.279	65.47

2.2.2 有证标准物质验证数据评价结果

表 2-3 六家实验室有证标准物质六价格的单元平均值

实验室 i	六价格方法的平均结果/mg/kg			
	GBW(E)070252	GBW(E)070253	GBW(E)070254	GBW(E)070255
1	3.051	3.324	7.114	70.70
2	2.863	3.807	6.402	73.85
3	2.934	4.198	7.621	75.33
4	3.013	4.446	7.835	72.37
5	3.244	3.621	7.481	62.08
6	3.202	4.209	6.334	62.98

表 2-4 六家实验室有证标准物质六价格的标准差

实验室 i	有证标准物质六价格方法的标准差/mg/kg			
	GBW(E)070252	GBW(E)070253	GBW(E)070254	GBW(E)070255
1	0.356	0.147	0.400	5.14
2	0.320	0.198	0.353	3.45
3	0.175	0.071	0.592	4.54
4	0.276	0.116	0.648	5.61
5	0.135	0.255	0.439	4.87
6	0.212	0.155	0.402	4.80

表 2-5 六家实验室有证标准物质六价格的平均相对误差 RE/%

实验室 i	有证标准物质平均相对误差 RE/%			
	GBW(E)070252	GBW(E)070253	GBW(E)070254	GBW(E)070255
1	5.2	-12.5	0.2	4.0
2	-1.3	0.2	-9.8	8.6
3	1.2	10.5	7.3	10.8
4	3.9	17.0	10.3	6.4

实验室 i	有证标准物质平均相对误差 RE/%			
	GBW(E)070252	GBW(E)070253	GBW(E)070254	GBW(E)070255
5	11.9	-4.7	5.4	-8.7
6	10.4	10.8	-10.8	-7.4

2.2.3 一致性检查

根据 GB/T 6379.2-2004 的要求, 计算得到曼德尔 h 和 k 一致统计量的值, 统计如下图 1-3-1 与图 1-3-2。

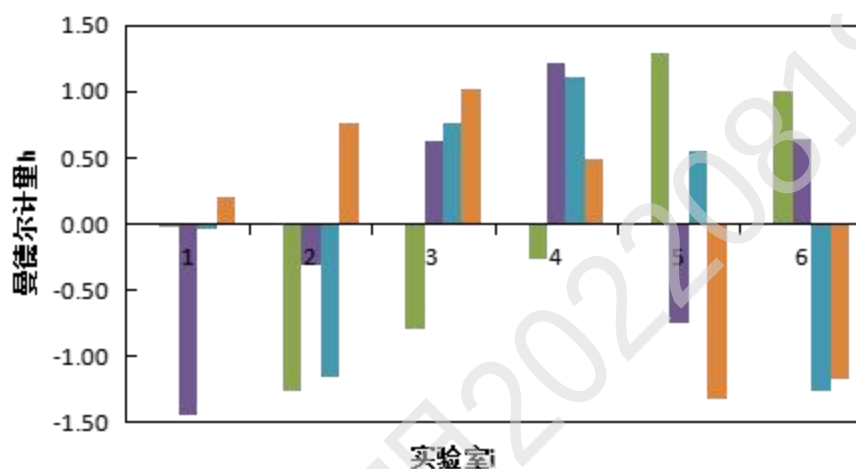


图 2-1 按实验室进行分类的实验室一致性曼德尔统计量 h

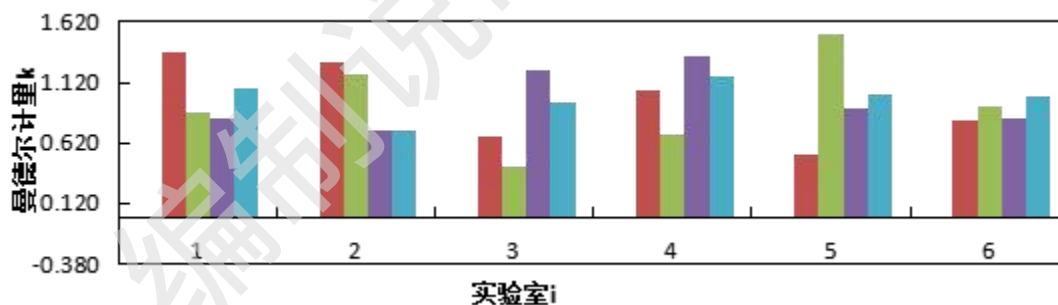


图 2-2 按实验室进行分类的实验室一致性曼德尔统计量 k

查阅 GB/T 6379.2-2004 可知: 当验证实验室个数为 6 时, $h_{0.01}=1.87$, $h_{0.05}=1.66$; 当每个单元的测定重复次数为 6 时, $k_{0.01}=1.62$, $k_{0.05}=1.43$ 。若检验统计量 $\leq 5\%$ 时, 则接受检验的项目为正确值; 若检验量 $> 5\%$, 且 $\leq 1\%$ 时, 则称被检验的项目为歧离值; 若检验量 $> 1\%$ 时, 则称被检验的项目为统计离群值。判定结果: 第 5 家实验室的 GBW(E)070253 的检测结果为可接受的歧离值, 数据予以保留, 其余实验室所有数据均为可接受的正确值。

2.2.4 离群值的检查

(1) 柯克伦检验

柯克伦检验是对实验室内变异的检验，若因此采取了任何行动，就有必要再次对剩下的数据进行检验，柯克伦准则严格应用在所有标准差都是重复性条件下获得的。柯克伦检验计量 C 按下式计算：

$$C = \frac{S_{\max}^2}{\sum_{i=1}^p S_i^2} \dots\dots\dots (1)$$

$S_{\max}$ ——同一标准物质，6 家实验室内标准偏差的最大值。

表 2-6 柯克伦检验计量 C 统计情况

样品编号	GBW(E)0702 52	GBW(E)0702 53	GBW(E)0702 54	GBW(E)0702 55
$S_{\max}^2$	0.13	0.07	0.42	31.42
6 家实验室总方差和	0.40	0.17	1.41	137
C（科克伦统计量）	0.318	0.386	0.298	0.229

查阅 GB/T 6379.2-2004 可知：当验证实验室个数为 6，每个单元的测定重复次数为 6 时， $C_{0.01, 6, 6}=0.520$ ， $C_{0.05, 6, 6}=0.445$ 。若检验统计量 $\leq 5\%$ 时，则接受检验的项目为正确值；若检验量 $> 5\%$ ，且 $\leq 1\%$ 时，则称被检验的项目为歧离值；若检验量 $> 1\%$ 时，则称被检验的项目为统计离群值。判定结果：6 家实验室所有数据均为可接受的正确值。

(2) Grubbs 检验

将 Grubbs 检验应用于表 2-3 ICP-OES 法测定六价格的单元平均值，给出以下表 2-7 的结果。

表 2-7 对单元平均值的 Grubbs 检验

	有证标准物质 Grubbs 统计量 G				判定	
	GBW(E) 070252	GBW(E)070 253	GBW(E)070 254	GBW(E)070 255	离群值	歧离值
单个低值	1.27	1.44	1.25	1.32	1.973	1.887
单个高值	1.30	1.21	1.11	1.02		
两个低值	0.35	0.24	0.14	0.07	0.0116	0.0349
两个高值	0.79	0.45	0.46	0.52		

2.2.5 重复性限 Sr 和再现性限 SR 的计算

表 2-8 重复性限 Sr 和再现性限统计表

	有证标准物质编号			
	GBW(E)070252	GBW(E)070253	GBW(E)070254	GBW(E)070255
总体平均 $\bar{m}_j$	3.05	3.93	7.13	69.6
重复性方差 s_{rj}^2	0.00	0.03	0.07	5.34
重复性方差 s_{rj}	0.061	0.17	0.26	2.31
实验室间方差 s_{Lj}^2	0.021	0.17	0.39	31.14
实验室间方差 s_{Lj}	0.15	0.42	0.63	5.58
再现性方差 s_{Rj}^2	0.15	1.25	2.82	223
再现性方差 s_{Rj}	0.39	1.12	1.68	14.9

2.3 实际样品原始数据

表 2-9 6 家实验室土壤实际样品原始数据

实验室 i	实际样品测试结果/ (mg/kg)		
	样品 1	样品 2	样品 3
1	4.38	25.5	206
	4.87	34.7	223
	4.66	24.8	249
	4.12	27.2	254
	4.32	28.4	260
	4.75	30.1	204
2	3.96	31.4	231
	3.91	31.5	209
	4.84	27.4	216
	4.25	30.5	206
	4.75	34.2	237
	3.58	28.8	228
3	4.66	23.3	208
	3.72	32.4	236
	4.70	28.6	205
	3.66	32.5	233
	4.11	24.1	197
	4.00	27.1	233
4	3.77	25.6	229
	3.55	26.9	208
	4.95	29.7	216
	4.72	25.7	223
	4.23	30.9	215
	3.47	23.0	199
5	3.94	26.8	229

实验室 <i>i</i>	实际样品测试结果/ (mg/kg)		
	样品 1	样品 2	样品 3
	4.87	32.1	248
	4.83	34.9	207
	4.64	34.1	208
	4.46	25.7	215
	3.81	27.4	251
6	4.41	27.0	216
	3.34	30.5	244
	4.29	33.2	237
	3.97	28.2	217
	4.90	31.5	245
	3.83	29.6	232
总体平均值	4.26	29.0	224

表 2-10 6 家实验室土壤实际样品测试结果精密度统计情况

实验室 <i>i</i>	统计项目	实际样品		
		样品 1	样品 2	样品 3
1	平均值(mg/kg)	4.52	28.45	233
	S(mg/kg)	0.29	3.62	24.9
	RSD/%	6.37	12.71	10.7
	极差 D(mg/kg)	0.75	9.9	56.0
	极差的相对偏差 RD/%	8.3	16.6	12.1
2	平均值(mg/kg)	4.22	30.63	221
	S(mg/kg)	0.50	2.36	12.6
	RSD/%	11.8	7.7	5.7
	极差 D(mg/kg)	1.26	6.80	31.0
	极差的相对偏差 RD/%	15.0	11.0	7.0
3	平均值(mg/kg)	4.14	28.00	219
	S(mg/kg)	0.45	3.95	17.2
	RSD/%	10.9	14.1	7.9
	极差 D(mg/kg)	1.04	9.20	39.0
	极差的相对偏差 RD/%	12.4	16.5	9.0
4	平均值	4.12	27.0	215
	S(mg/kg)	0.62	2.90	10.6
	RSD/%	15.1	10.8	4.9
	极差 D(mg/kg)	1.48	7.90	30.0
	极差的相对偏差 RD/%	17.6	14.7	7.0
5	平均值(mg/kg)	4.42	30.2	226
	S(mg/kg)	0.45	4.00	19.6
	RSD/%	10.2	13.3	8.7
	极差 D(mg/kg)	1.06	9.1	43.7

实验室 i	统计项目	实际样品		
		样品 1	样品 2	样品 3
	极差的相对偏差 RD/%	12.3	15.1	9.6
6	平均值(mg/kg)	4.12	30.00	232
	S(mg/kg)	0.54	2.24	12.8
	RSD/%	13.0	7.47	5.5
	极差 D(mg/kg)	1.56	6.20	29.0
	极差的相对偏差 RD/%	18.9	10.3	6.3

表 2-11 6 家实验室沉积物实际样品原始数据

实验室 i	实际样品测试结果/ (mg/kg)		
	样品 1	样品 2	样品 3
1	1.644	4.832	13.23
	1.354	4.933	14.19
	1.554	5.577	13.56
	1.312	5.410	14.49
	1.787	5.867	14.00
	1.480	4.836	12.90
2	1.808	5.753	12.98
	1.319	5.186	12.68
	1.443	5.373	14.99
	1.628	5.198	13.94
	1.775	5.188	14.59
	1.543	5.306	12.79
3	1.599	4.665	11.57
	1.631	5.437	14.57
	1.865	4.662	11.65
	1.573	5.231	12.80
	1.539	4.079	12.65
	1.698	4.047	12.73
4	1.365	4.638	12.40
	1.628	4.688	12.61
	1.631	5.855	15.01
	1.876	5.479	11.85
	1.757	5.413	14.40
	1.973	5.931	13.49
5	1.504	5.715	15.06
	1.489	4.647	12.61
	1.749	5.114	14.40
	1.869	5.848	14.09
	1.829	4.697	14.17
	1.609	5.840	12.88

实验室 <i>i</i>	实际样品测试结果/ (mg/kg)		
	样品 1	样品 2	样品 3
6	1.682	4.430	15.60
	1.885	5.992	13.78
	1.399	5.863	12.07
	1.431	5.985	13.07
	1.570	5.421	14.99
	1.497	4.245	14.69
总体平均值	1.619	5.205	13.541

表 2-12 6 家实验室沉积物实际样品测试结果精密度统计情况

实验室 <i>i</i>	统计项目	实际样品		
		样品 1	样品 2	样品 3
1	平均值(mg/kg)	1.522	5.242	13.73
	S(mg/kg)	0.18	0.44	0.6
	RSD/%	11.77	8.35	4.4
	极差 D(mg/kg)	0.48	1.03	1.59
	极差的相对偏差 RD/%	15.3	9.7	5.8
2	平均值(mg/kg)	1.586	5.334	13.66
	S(mg/kg)	0.19	0.22	1.0
	RSD/%	12.0	4.1	7.2
	极差 D(mg/kg)	0.49	0.57	2.3
	极差的相对偏差 RD/%	15.7	5.2	8.3
3	平均值(mg/kg)	1.651	4.687	12.66
	S(mg/kg)	0.12	0.57	1.1
	RSD/%	7.2	12.2	8.6
	极差 D(mg/kg)	0.33	1.39	3.0
	极差的相对偏差 RD/%	9.6	14.7	11.5
4	平均值	1.705	5.334	13.29
	S(mg/kg)	0.21	0.56	1.2
	RSD/%	12.6	10.5	9.2
	极差 D(mg/kg)	0.61	1.29	3.2
	极差的相对偏差 RD/%	18.2	12.2	11.8
5	平均值(mg/kg)	1.675	5.310	13.87
	S(mg/kg)	0.16	0.56	0.94
	RSD/%	9.8	10.6	6.8
	极差 D(mg/kg)	0.38	1.2	2.4
	极差的相对偏差 RD/%	11.3	11.4	8.9
6	平均值(mg/kg)	1.577	5.323	14.03
	S(mg/kg)	0.18	0.79	1.3
	RSD/%	11.5	14.90	9.4
	极差 D(mg/kg)	0.49	1.75	3.5

实验室 i	统计项目	实际样品		
		样品 1	样品 2	样品 3
	极差的相对偏差 RD/%	14.8	17.1	12.8

3. 验证结论

6 家实验室的检出限在 0.20~0.30 mg/kg 之间，以最高值为最终的方法检出限即为 0.30 mg/kg，测定下限为 1.2 mg/kg；6 家实验室对编号为 GBW(E)070252~ GBW(E) 070255 的 4 个管理样平行测定 6 次，误差（RE）在 -12.5%~17.0%，重复性限分别为：0.061 mg/kg、0.17 mg/kg、0.26 mg/kg、2.31 mg/kg，再现性限分别为：0.39 mg/kg、1.12 mg/kg、1.68 mg/kg、14.9 mg/kg；6 家实验室对六价铬含量为 4.26 mg/kg、29.0 mg/kg、224 mg/kg 的实际样品平行测定 6 次，最大相对偏差（RD）分布在 5.2%-18.9%，精密度、正确度良好。

附件 3

中国地质学会团体标准征求意见表

标准项目名称: 土壤及沉积物六价铬含量的测定碱溶液提取-电感耦合等离子体发射光谱法

意见提出人:

所在单位:

联系电话:

邮 箱：

序号	标准章条编号	意见内容及理由	备注
1			
2			
3			
4			
5			
.....			

意見提出人（簽名）：

年 月 日