|  |  |
| --- | --- |
| ICS | 13.080 |
| CCS | |  | | --- | | D:\000000部门项目\09标准化插件开发\程序源代码\StandardEditor_ShanDongKeXieYuan\团标首页面字母T.pngD:\000000部门项目\09标准化插件开发\程序源代码\StandardEditor_ShanDongKeXieYuan\团标首页面字母T后面的反斜杠.png HNNMIA |   Z18 |

     团体标准

T/HNNMIA 001—2023

土壤和沉积物 六价铬的测定 电感耦合等离子体发射光谱法

Soil and sediment

Determination of chromium(VI)

Inductively coupled plasma optical emission spectrometry

XXXX - XX - XX发布

XXXX - XX - XX实施

河南省有色金属行业协会       发布

目次

[前言 II](#_Toc151822213)

[1 范围 1](#_Toc151822214)

[2 规范性引用文件 1](#_Toc151822215)

[3 术语和定义 1](#_Toc151822216)

[4 方法原理 1](#_Toc151822217)

[5 试剂和材料 1](#_Toc151822218)

[6 仪器设备 2](#_Toc151822219)

[7 样品 2](#_Toc151822220)

[8 测定 3](#_Toc151822221)

[9 结果 4](#_Toc151822222)

[10 精密度 4](#_Toc151822223)

[11 正确度 5](#_Toc151822224)

[12 试验报告 5](#_Toc151822225)

[附录A（资料性） 仪器参考工作条件 6](#_Toc151822226)

[附录B（资料性） 实验室间协作试验数据统计结果 7](#_Toc151822227)

[参考文献 8](#_Toc151822228)

1. 前言

本文件按照GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

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。

本文件由河南省地质局地质灾害防治中心提出。

本文件由河南省有色金属行业协会归口。

本文件起草单位：河南省地质局地质灾害防治中心。

本文件主要起草人：王 琳、李志伟、胡家祯、于亚辉、刘春霞、程祎、刘丽、孙勇、陈砚、张帆、吴林海、王敏捷、申硕果、杜华涛、冯瑞选、杜文娟、朱少璇。

土壤和沉积物

六价铬的测定

电感耦合等离子体发射光谱法

* 1. 范围

本文件描述了采用电感耦合等离子体光谱法测定土壤和沉积物中六价铬含量的方法。

本文件适用于土壤和沉积物中六价铬的测定，测定下限为 0.82 mg/kg。

* 1. 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

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 6379.4 测量方法与结果的准确度(正确度与精密度)第 4 部分：确定标准测量方法正确度的基本方法

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定

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/T 91.2 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

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

* 1. 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

* 1. 方法原理

用 pH 大于等于 11.5 氢氧化钠和碳酸钠的混合碱性浸取液，沸水浴浸取土壤和沉积物样品中的六价铬，浸取液由电感耦合等离子体发射光谱仪进行测试，获得六价铬的浓度，计算样品中六价铬的含量。

* 1. 试剂和材料

本文件除非另有说明，在分析中均使用符合国家标准的分析纯化学试剂，所用去离子水符合GB/T6682 规定的实验室用水。

* + 1. 无水碳酸钠 (Na2CO3)。
    2. 氢氧化钠 (NaOH)。
    3. 氯化镁 (MgCl2)。
    4. 磷酸氢二钾 (K2HPO4)。
    5. 磷酸二氢钾 (KH2PO4)。
    6. 聚乙二醇20000。
    7. 重铬酸钾(K2Cr2O7)：基准试剂。

称取 5.0 g 重铬酸钾于瓷坩埚中，在 105 ℃干燥箱中烘 2 h，冷却至室温，保存于干燥器内。

* + 1. 硝酸：ρ(HNO3)= l.42 g/mL，优级纯。
    2. 硝酸 (1+1)。
    3. 磷酸氢二钾-磷酸二氢钾缓冲溶液：pH=7。

称取 87.1 g 磷酸氢二钾(5.4)和 68.0 g 磷酸二氢钾(5.5)溶于水中，稀释定容至2 L。

* + 1. 碱性浸取溶液

称取 30 g 碳酸钠(5.1)与 20 g 氢氧化钠(5.2)溶于水中，稀释定容至 1 L，贮存在密封聚乙烯瓶中。

* + 1. 聚乙二醇 20000 溶液(0.05%)

称取 0.5g 聚乙二醇 20000(5.6)加入含 100 mL水的 250 mL烧杯中，煮沸溶解，冷却后稀释定容至1 L。

* + 1. 氯化镁溶液(20%)

称取 200.0 g 氯化镁(5.3)溶解于水中，稀释定容至 1 L。

* + 1. 六价铬标准储备溶液(1000 mg/L)

称取 2.8290 g (精确至 0.1 mg)重铬酸钾(5.7)溶于水中，稀释定容至 1 L或采用有证标准溶液。

* + 1. 六价铬标准储备液(100 mg/L)

移取 10.0 mL 六价铬标准储备液(5.14)加入 100 mL 容量瓶中，用去离子水定容至刻度， 摇匀。

* + 1. 聚四氟离心杯：250 mL 带盖。
    2. 尼龙筛：0.149 mm。
  1. 仪器设备
     1. 电感耦合等离子体发射光谱仪，配耐高盐雾化器，推荐工作条件见附录A。
     2. 六价铬恒温搅拌器，具有磁力加热搅拌器、控温装置，工作范围 0 ℃ ～ 100 ℃ ( ±1 ℃)。
     3. 离心机，转速0 r/min ～ 4500 r/min。
     4. pH 计，精度 0.1 。
     5. 天平，精度 0.01 g。
  2. 样品
     1. 样品的采集和保存
        1. 土壤样品的采集和保存

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。

* + - 1. 沉积物样品的采集和保存

按照HJ/T 91.2、HJ 494 或HJ 495 的相关要求进行沉积物样品的采集和保存。

* + - 1. 海洋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。

* + 1. 制备

按照 HJ/T 166，将采集的样品在实验室中风干或冻干、破碎、过尼龙筛(5.17)。

* + 1. 试料

称取试样 5.00 g，精确至 0.01 g。

* 1. 测定
     1. 水分的测定

按照 HJ 613 测定土壤试样(7.2)的干物质含量，按照 GB 17378.5 测定沉积物试样(7.2)

的含水率。

* + 1. 试液的浸取
       1. 将试料(7.3)置于 250 mL聚四氟离心杯(5.16)中，加入 50.0 mL碱性浸取溶液(5.11)，加入 2.0 mL氯化镁溶液(5.13)和 1.0 mL磷酸氢二钾-磷酸二氢钾缓冲溶液(5.10)。 置于已沸腾的六价铬恒温搅拌器(6.2)上，搅拌速度 800 r/min。
       2. 待水浴温度重新达到沸腾后，保持 60 min。取下离心杯，冷却至室温。
       3. 加入 2 mL聚乙二醇 20000 溶液(5.12)摇匀 ，用离心机(6.3) 4500 r/min离心固液分离，将滤液置于 250 mL的聚四氟离心杯(5.16)中，加水稀释约80 mL，用硝酸(5.9)调节溶液的 pH 值至 7.5±0.5。将滤液转移至 100 mL容量瓶中，用水稀释至刻线，摇匀，待测。

1. 调节试样溶液 pH 值时，如果有絮状沉淀产生，需再用离心机(6.3)离心分离。
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。
   * 1. 空白试验

随同试样进行两份空白试验。

* + 1. 验证试验

随同试样分析与被测试样性质相同或相近的标准物质。

* + 1. 试样测定
       1. 设置仪器工作条件

按照附录A设置电感耦合等离子体发射光谱仪的工作条件，在铬元素波长 283.563 nm处建立分析方法。

* + - 1. 试样测定

按照与标准曲线绘制(8.5.3)相同的分析条件进行空白试验溶液(8.3)、验证试验溶液(8.4)和试样溶液(8.2)的测定，根据标准曲线计算试样中六价铬的质量分数。若测定过程中试液中六价铬的浓度超出校准曲线的范围，可以将试液用碱性浸取液(5.11)稀释后重新测定。

* + - 1. 校准曲线绘制

分别移取 0 mL、0.10 mL、0.20 mL、0.50 mL、1.00 mL、2.00 mL六价铬标准储备液(5.15) 置于250 ml 聚四氟离心杯中，按照8.2试样制备的步骤，制备工作曲线溶液，六价铬的浓度依次为：0 mg/L、0.10 mg/L、0.20mg/L、0.50 mg/L、1.00 mg/L、2.00 mg/L，按浓度由低到高顺序依次测定其强度。以工作曲线溶液系列中六价铬的量为横坐标，工作曲线溶液系列测定发射强度值为纵坐标，由计算机自动绘制校准曲线并储存。

* 1. 结果
     1. 结果的计算
        1. 土壤样品的结果计算

土壤样品中六价铬的质量分数以ω(Cr6+)计（计算结果以mg/kg表示），按式（1）计算：

()

式中：

ρi —— 从工作曲线上查得试样溶液中六价铬的质量浓度，mg/L；

ρ0 ——从工作曲线上查得空白溶液中六价铬的质量浓度，mg/L；

V —— 浸取液定容体积，mL；

f —— 试样稀释倍数；

m ——土壤试样称取的重量，g；

ωdm ——土壤试样干物质含量，%。

* + - 1. 沉积物样品的结果计算

沉积物样品中六价铬的质量分数以ω(Cr6+)计（计算结果以mg/kg表示），按式（2）计算：

()

式中：

ρi —— 从工作曲线上查得试样溶液中六价铬的质量浓度，mg/L；

ρ0 ——从工作曲线上查得空白溶液中六价铬的质量浓度，mg/L；

V —— 浸取液定容体积，mL；

f —— 试样稀释倍数；

m ——沉积物试样称取的重量，g；

ωdm ——沉积物试样含水率，%。

* + 1. 结果的表示

数值修约按GB/T8170的规定执行，计算结果表示为：0.××、×.××、××.×、×××。

* 1. 精密度
     1. 按照GB/T 6379.2 规定的方法，确定电感耦合等离子体发射光谱法测定土壤和沉积物中六价铬含量的重复性和再现性，方法精密度数据统计结果见表 1 和附录B相关部分。
     2. 在重复性条件下获得的两次独立的测试结果，在表 1给出的水平范围内，其绝对差值超过重复性限（r）的情况下不超过5 %，重复性限（r）按照表 1 所列方程式计算。
     3. 在再现性条件下获得的两次独立的测试结果，在表 1给出的水平范围内，其绝对差值超过再现性限（R）的情况下不超过5 %，再现性限（R）按照表 1 所列方程式计算。

1. 方法精密度

单位为毫克每千克

| 成分 | 精密度试验水平 *m* | 重复性限 *r* | 再现性限 *R* |
| --- | --- | --- | --- |
| 六价铬 | 0.89 ～ 67 | *r* = 0.0082 + 0.0141 *m* | *R* = 0.0039 + 0.0413 *m* |
| 注：精密度数据是按照GB/T 6379.2 规定的方法，由 7 家实验室对 5 个含量水平样品，分别在重复性条件下测定4次，对数据统计剔除离群值后计算得到。 | | | |

* 1. 正确度

按照GB/T 6379.4 规定的方法，确定电感耦合等离子体发射光谱法测定土壤和沉积物中六价铬含量的方法正确度的数据统计见附录B。

* 1. 试验报告

试验报告应包括下列内容：

1. 本部分编号、名称及所使用的方法；
2. 关于识别样品、实验室、分析日期、报告日期等所有的必要的信息；
3. 以适当的形式表达试验结果；
4. 试验过程中出现的异常现象；
5. 在本部分中没有明确说明或可选择的、可能影响结果的任何操作；
6. 试验、审核等相关责任人的签名。

2. （资料性）  
   仪器参考工作条件

电感耦合等离子体原子发射光谱仪参考工作条件见表A.1。

* 1. 电感耦合等离子体原子发射光谱仪参考工作条件

| 参数 | 设定值 | 参数 | 设定值 |
| --- | --- | --- | --- |
| 等离子气流量 | 15 L/min | 观测高度 | 12 mm |
| 冷却气流量 | 12 L/min | 长波积分时间 | 6 s |
| 辅助气流量 | 0.5 L/min | 短波积分时间 | 15 s |
| 雾化气流量 | 0.2 L/min | 样品冲洗时间 | 30 s |
| 高频功率 | 1.15 KW | 蠕动泵转速 | 55 r/min |

1. （资料性）  
   实验室间协作试验数据统计结果

根据GB/T 6379.2 和GB/T 6379.4 规定的方法,通过实验室间协作试验,确定测量方法的重复性限与再现性限及测量的方法偏倚,数据统计结果见表 B.1。

* 1. 重复性限与再现性限及测量方法偏倚统计结果

| 统计参数 | LJCr001 | LJCr002 | LJCr003 | LJCr004 | LJCr005 |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 单元测定次数(n) | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 |
| 可接受结果的实验室数（p） | 7 | 7 | 7 | 7 | 7 |
| 测试结果总平均值（μg/g） | 0.90 | 2.78 | 3.69 | 7.11 | 68.1 |
| 标准物质认定值  （μg/g） | 0.89 | 2.7 | 3.6 | 7.0 | 67 |
| 重复性标准差（Sr） | 0.02155 | 0.05181 | 0.05593 | 0.09365 | 1.22358 |
| 再现性标准差（SR） | 0.04157 | 0.12945 | 0.13203 | 0.38138 | 2.72723 |
| γ = SR / Sr | 1.929 | 2.498 | 2.360 | 4.072 | 2.229 |
| A | 0.765 | 0.756 | 0.757 | 0.746 | 0.759 |
| A\*SR | 0.032 | 0.098 | 0.100 | 0.285 | 2.071 |
| 测量方法的偏倚（δ） | 0.012 | 0.082 | 0.091 | 0.105 | 1.107 |
| δ-A\*SR | -0.020 | -0.016 | -0.009 | -0.179 | -0.963 |
| δ+A\*SR | 0.044 | 0.180 | 0.191 | 0.390 | 3.178 |
| RE% | 1.364 | 3.029 | 2.539 | 1.505 | 1.652 |

参考文献

[1] GB/T 20000.1-2014标准化工作指南 第1部分：标准化和相关活动的通用术语。

[2] HJ 1082-2019 土壤沉积物 六价铬的测定 碱溶液提取-火焰原子吸收分光光度法。

