

固体废物 六价铬的测定 微波消解-电感
耦合等离子体发射光谱法

Solid waste—Determination of chromium(VI)—Microwave digestion-inductively
coupled plasma atomic emission spectrometry

2022 - 08 - 08 发布

2022 - 09 - 08 实施

目 次

前言	II
引言	III
1 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 试剂和材料	1
6 仪器设备	2
7 样品的采集和保存	2
8 分析步骤	2
8.1 空白试验	2
8.2 验证试验	2
8.3 样品处理	3
8.4 校准溶液系列的配制	3
8.5 测定	3
8.6 校准曲线的绘制	3
9 结果计算与表示	3
9.1 样品中六价铬的含量	3
9.2 结果表示	3
10 分析结果的一般处理	4
10.1 精密度	4
10.2 准确度	4
11 试验报告	5
12 说明	5
附录 A（资料性） 微波消解仪参考条件	6
附录 B（资料性） 电感耦合等离子体发射光谱仪参考条件	7
参考文献	8

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。

本文件由山东省自然资源厅提出并组织实施。

本文件由山东省自然资源标准化技术委员会归口。

引 言

六价铬具有致癌、致畸、致突变危害，已被列为国际公认的47种最危险废物之一。我国的《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）将六价铬列入基本监测污染物名单。为了规范我省固体废物及工业用地土壤中六价铬的检测工作，满足现代分析技术快速、准确、高效的要求，更加及时为政府决策部门掌握敏感地块内危险源分布、安全风险受控程度、管理重点、治理措施、事故应急等提供基础数据支撑，特制定本文件。

固体废物 六价铬的测定 微波消解-电感耦合等离子体发射光谱法

警告：本文件并未指出所有可能的安全问题。使用者有责任采取适当的安全和健康措施，并保证符合国家有关法规规定的条件。

1 范围

本文件规定了微波消解—电感耦合等离子体发射光谱法测定六价铬含量的方法。

本文件适用于固体废物、土壤中六价铬含量的测定。本文件的检出限为0.089 mg/kg，测定范围为0.36 mg/kg~20 000 mg/kg。

2 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 6379.1 测量方法与结果的准确度（正确度与精密度） 第1部分：总则与定义

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

GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定

GB/T 32722 土壤质量 土壤样品长期和短期保存指南

HJ/T 20 工业固体废物采样制样技术规范

HJ/T 166 土壤环境监测技术规范

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

当微波穿过溶液时，在振荡电场的取向作用下产生的热运动加剧了溶剂结构的无序化，形成了相对封闭的“体加热”。在规定的温度和时间，碱性体系保证了对固体样品基体的破坏作用，将晶格中的六价铬全部释放到溶液中；含 Mg^{2+} 的磷酸缓冲溶液的加入可以有效抑制三价铬的氧化。用0.45 μm 的滤膜进行过滤后，可以将六价铬（溶液）与三价铬（沉淀）分离。用电感耦合等离子体发射光谱仪完成样品溶液中六价铬的定量。

5 试剂和材料

除非另有说明，本文件所用试剂均为分析纯，水为GB/T 6682规定的二级水。

- 5.1 氢氧化钠 (NaOH)。
- 5.2 碳酸钠 (Na_2CO_3)。
- 5.3 盐酸 (HCl)： $\rho = 1.18 \text{ g/mL}$ 。
- 5.4 无水氯化镁 (MgCl_2)。
- 5.5 磷酸氢二钾 (K_2HPO_4)。
- 5.6 磷酸二氢钾 (KH_2PO_4)。
- 5.7 重铬酸钾 ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ，分子量 294.1846)：光谱纯。

使用前应于105℃烘干2 h处理。

- 5.8 碱性提取剂。

准确称取20.00 g氢氧化钠 (5.1) 和30.00 g碳酸钠 (5.2) 溶解于700 mL水中，然后转移至1 000 mL容量瓶中，加水定容后摇匀。若碱性提取剂pH小于11.5，应重新配制。

- 5.9 磷酸盐缓冲溶液。

准确称取87.09 g磷酸氢二钾 (5.5) 和68.04 g磷酸二氢钾 (5.6) 溶解在700 mL水中，然后转移至1 000 mL容量瓶中，稀释定量，形成pH=7.0的0.5 mol/L的磷酸氢二钾-磷酸二氢钾缓冲溶液。

- 5.10 盐酸溶液 (1+4)。

量取10 mL盐酸 (5.3)，加水稀释至50 mL。

- 5.11 铬标准储备溶液。

1 000 mg/L。准确称取2.828 9 g干燥后的重铬酸钾 (5.7) 溶解于水中，转移至1 000 mL容量瓶中，用水稀释定容，配制成1 000 mg/L的铬标准储备溶液。

- 5.12 铬标准溶液：100 mg/L。

准确量取铬标准储备溶液 (5.11) 10 mL于100 mL容量瓶中，然后用水稀释至刻度，摇匀，配制成100 mg/L的铬标准溶液。

6 仪器设备

- 6.1 微波消解仪：带有聚四氟乙烯耐压消解罐。
- 6.2 电感耦合等离子体发射光谱仪：带有 ICP 光源射频发生器，频率 27.12 MHz。
- 6.3 真空过滤器：收容瓶容量 250 mL，混合纤维素质滤膜 0.45 μm 。
- 6.4 容量瓶：100 mL、1 000 mL。
- 6.5 分析天平：感量 0.1 mg。
- 6.6 pH 计：感量 0.01。

7 样品的采集和保存

按HJ/T 20、HJ/T 166及GB/T 32722的相关规定进行固体废物（或土壤）样品的采集和保存。

8 分析步骤

8.1 空白试验

随同样品进行双份空白试验，所用试剂应取自同一份试剂瓶，加入同等的量。

8.2 验证试验

随同样品分析同类型、含量相近的标准物质。

8.3 样品处理

称取1.000 0 g的固体废物样品于70 mL聚四氟乙烯消解罐中，若样品中六价铬含量较高，可适当减少样品称样量。加入15 mL碱性提取剂（5.8），同时加入200 mg无水氯化镁（5.4）和1.0 mL的磷酸盐缓冲溶液（5.9），抑制三价铬的氧化，然后将消解罐放入微波消解仪内，微波消解仪参考条件见附录A。

消解完毕后，取下消解罐，冷却至室温。将消解液通过0.45 μm的滤膜进行过滤，采用10 mL水洗涤固体残渣，滤液置于100 mL的烧杯中，用盐酸（5.10）调节溶液的pH值为9.0±0.2，在调节pH值过程中如果有絮状沉淀产生，应再用0.45 μm的滤膜进行过滤。将此溶液转移至100 mL容量瓶中，用水定容后摇匀。

消解后的试料，若不能立即分析，在0℃~4℃下密封保存，保存期30 d。

8.4 校准溶液系列的配制

依次移取0 mL、0.10 mL、0.50 mL、1.00 mL、5.00 mL、10.00 mL、50.00 mL铬标准溶液（5.12），分别置于7只100 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀，得一系列铬浓度为0.0 mg/L、0.1 mg/L、0.5 mg/L、1 mg/L、5 mg/L、10.0 mg/L、50.0 mg/L的校准曲线溶液；移取20.00 mL铬标准储备溶液（5.11），置于100 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀，得铬元素浓度为200.0 mg/L的校准曲线溶液。

8.5 测定

电感耦合等离子体发射光谱仪参考条件见附录B，将仪器调节至最佳状态，进样测定。分别测量校准溶液（8.4）、试剂空白（8.1）、样品溶液（8.3）和标准物质溶液（8.2）中铬的谱线强度。

8.6 校准曲线的绘制

以校准溶液系列中铬的浓度（0 mg/L~200 mg/L）为横坐标，与其对应的谱线强度为纵坐标，绘制校准曲线或计算回归方程。

9 结果计算与表示

9.1 样品中六价铬的含量

样品中六价铬的含量按式（1）计算。

$$W_i = \frac{(\rho_i - \rho_0) \times V \times 10^{-3}}{m \times 10^{-3}} \dots\dots\dots (1)$$

式中：

W_i ——样品中六价铬的含量，mg/kg；

ρ_i ——由标准曲线查得或回归方程计算得到的样品溶液中六价铬的浓度，mg/L；

ρ_0 ——由标准曲线查得或回归方程计算得到的空白溶液中六价铬的浓度，mg/L；

V ——样品溶液的定容体积，mL；

m ——称样重量，g。

9.2 结果表示

样品中六价铬的含量结果应按照GB/T 8170的规定修约，计算结果至少保留三位有效数字。

10 分析结果的一般处理

10.1 精密度

10.1.1 方法精密度函数

本文件的精密度数据是由 6 家实验室对 3 件六价铬固体废物样品进行共同分析的试验结果，根据 GB/T 6379.1 和 GB/T 6379.2 统计方法确定的精密度与含量水平函数关系见表 1。

表1 方法精密度函数关系式

指标	水平范围 W	重复性限 r	再现性限 R
六价铬	0.36 mg/kg~20 000 mg/kg	$r = 10^{(0.7739 \times \log_{10} W - 0.7189)}$	$R = 10^{(0.7183 \times \log_{10} W - 0.5079)}$
注： W 指两个分析结果的平均值。			

10.1.2 平行试验精密度

在重复性条件下，实验室内获得的两次独立测试结果的绝对差值应不大于重复性限（ r ）。

10.1.3 实验室间精密度

在再现性条件下，实验室间获得的两次独立测试结果的绝对差值应不大于再现性限（ R ）。

10.2 准确度

10.2.1 标准样品验证试验

正确度检查使用认有证标准物质（CRM）或参考物质（RM）来进行验证，实验室最终结果用来与 CRM 或 RM 的标准值 A_c 比较，将出现两种可能：

a) $|\mu_c - A_c| \leq C$ ，这种情况下，可认为测量值与标准值之间无显著差异；

b) $|\mu_c - A_c| > C$ ，这种情况下，可认为测量值与标准值之间有显著差异。

式中：

μ_c —— CRM 或 RM 的测量值；

A_c —— CRM 或 RM 的标准值；

C —— 其值取决于 CRM 或 RM 的种类。

通过多个实验室间确定的认证标准样品（CRM）或标准样品（RM）的 C 值按式（2）计算：

$$C = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{R^2 - \frac{n-1}{n} r^2 + 8u^2} \dots\dots\dots (2)$$

式中：

R —— 实验室间再现性限；

r —— 实验室内重复性限；

n —— 标准样品重复测定次数；

u —— CRM 或 RM 样品标准值的不确定度。

10.2.2 加标回收率试验

在试样中定量加入适当的已知浓度的标准溶液，按照8.3、8.5中规定的步骤进行回收率分析，回收率应介于85 %~110 %。

11 试验报告

试验报告应包括下列信息：

- a) 实验室名称和地址；
- b) 试验报告发布日期；
- c) 本文件的编号；
- d) 试验本身必要的详细说明；
- e) 分析结果；
- f) 测定过程中存在的任何异常特性和在本文件中没有规定的可能对试样或标准样品的分析结果产生影响的任何操作。

12 说明

12.1 微波消解时，消解温度不宜超过 99 ℃，否则容易引起样品中的三价铬氧化为六价铬，致使六价铬分析结果偏高。

12.2 实验中产生的六价铬溶液或废料须收集后交由有相关危险废物处置资质的单位处置。

附 录 A
(资料性)
微波消解仪参考条件

微波消解仪参考条件见表A. 1。

表A. 1 微波消解仪参考条件

仪器参数	设定条件
加热功率	900 W
消解温度	90 ℃
升温时间	5 min
消解时间	20 min

附 录 B

(资料性)

电感耦合等离子体发射光谱仪参考条件

电感耦合等离子体发射光谱仪参考条件见表B. 1。

表 B. 1 电感耦合等离子体发射光谱仪参考条件

仪器参数	设定条件
垂直观测高度	8 mm
发射功率	1 200 W
等离子气流量	12. 0 L/min
辅助气流量	1. 0 L/min
雾化气流量	0. 7 L/min
蠕动泵速	50 r/min
稳定时间	20 s
积分时间	10 s
谱线波长	267. 716 nm

参 考 文 献

- [1] HJ 687 固体废物 六价铬的测定 碱消解—火焰原子吸收分光光度法
 - [2] USEPA 3060A Alkaline Digestion for Hexavalent Chromium
-