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

征求意见稿20220818

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。

征求意见稿20220818

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

征求意见稿20220818

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。

征求意见稿20220818

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

征求意见稿20220818

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的分析纯试剂，实验用水为新制备的去离子水。

6.1 硝酸: $\rho(HNO_3)$=1.42 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（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：ρ(Cr)=1000 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：ρ(Cr)=100 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$\rho(MgCl_2)$=200 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。

征求意见稿20220818

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。

征求意见稿20220818

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/（$L\cdot min^{-1}$）	15
辅助气流量/（$L\cdot min^{-1}$）	1.0
雾化器流量/（$L\cdot min^{-1}$）	0.8
进样量/（$mL\cdot min^{-1}$）	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

征求意见稿20220818

10.1 土壤样品的结果计算

土壤样品中六价铬的含量ω（Cr），按照公式（1）进行计算：

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

式中：$\omega(Cr)$——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ω（Cr），按照公式（2）进行计算：

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

式中：$\omega(Cr)$—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。

征求意见稿20220818

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)070252	GBW(E)070253	GBW(E)070254	GBW(E)070255
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≤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≤20%。

RD%=（基本分析结果-抽检分析结果）/(基本分析结果+抽查分析结果)×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)。

征求意见稿20220818