

ICS 点击此处添加 ICS 号

点击此处添加中国标准文献分类号

DB46

海南省地方标准

DB46/T XXXXX—XXXX

土壤和沉积物 六价铬的测定 碱溶液提取-柱后衍生离子色谱法 (征求意见稿)

XXXX - XX - XX 发布

XXXX - XX - XX 实施

海南省市场监督管理局 发布

目 次

前 言	II
1 适用范围	1
2 规范性引用文件	1
3 方法原理	1
4 干扰和消除	1
5 试剂和材料	1
6 仪器和设备	2
7 样品	3
8 分析步骤	3
9 结果计算与表示	5
10 精密度和准确度	5
11 质量保证和质量控制	6
12 废物处理	7
13 注意事项	7

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。

本标准由海南省生态环境厅提出并归口。

本标准起草单位：海南省生态环境监测中心。

本标准主要起草人：何书海、符式锦、李晓敏、吴小龙、张临、黄玉洁

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这些专利的责任。

本标准于2023年XX月XX日首次发布，自2023年XX月XX日实施。

土壤和沉积物 六价铬的测定 碱溶液提取-柱后衍生离子色谱法

1 适用范围

本标准规定了测定土壤和沉积物中六价铬的碱溶液提取-柱后衍生离子色谱法。

本标准适用于土壤和沉积物中六价铬的测定。

当土壤和沉积物取样量为 5.0 g，定容体积为 100 mL，提取液进样体积为 100 μ L 时，本标准测定的六价铬的方法检出限为 0.008 mg/kg，检出下限为 0.032 mg/kg。

2 规范性引用文件

本标准引用了下列文件或其中的条款。凡是不注日期的引用文件，其有效版本适用于本标准。

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 91.1 污水监测技术规范

HJ 91.2 地表水环境质量监测技术规范

HJ 442.4 近岸海域环境监测技术规范 第四部分 近岸海域沉积物监测

HJ 494 水质 采样技术指导

HJ 613 土壤 干物质和水分的测定 重量法

HJ 779 环境空气 六价铬的测定 柱后衍生离子色谱法

HJ 1082 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/T 166 土壤环境监测技术规范

3 方法原理

用 pH 不低于 11.5 的碱性提取液，提取出样品中以铬酸根及重铬酸根形式存在的六价铬，碱性提取液中六价铬经阴离子色谱柱分离后，与显色剂二苯碳酰二肼形成紫红色化合物，用紫外可见检测器于 540 nm 处测定该化合物的吸光度，吸光度与样品中六价铬的质量浓度呈线性关系。

4 干扰和消除

4.1 当样品存在基质干扰时，可通过优化色谱条件、减少进样体积、稀释样品或对样品进行预处理等方式降低或消除基质干扰。

4.2 当土壤或沉积物提取液中硫代硫酸盐含量 >20.0 mg/L 时，会对六价铬测定产生负干扰，可通过添加碘溶液消除干扰。

5 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，实验用水为电阻率 ≥ 18.2 M Ω ·cm 的去

离子水。

- 5.1 浓硝酸 (HNO₃) : $\rho=1.4$ g/mL, 分析纯。
- 5.2 浓硫酸 (H₂SO₄) : $\rho = 1.84$ g/mL, 优级纯。
- 5.3 碳酸钠 (Na₂CO₃) : 纯度 $\geq 99\%$ 。
- 5.4 氢氧化钠 (NaOH) : 纯度 $\geq 99\%$ 。
- 5.5 氯化镁 (MgCl₂) : 纯度 $\geq 98\%$ 。
- 5.6 氨水 (NH₃·H₂O) : $\rho = 0.91$ g/mL, 优级纯。
- 5.7 甲醇 (CH₃OH) : 优级纯。
- 5.8 二苯碳酰二肼 (C₁₃H₁₄N₄O) : 色谱纯。
- 5.9 磷酸氢二钾 (K₂HPO₄) : 纯度 $\geq 99\%$ 。
- 5.10 磷酸二氢钾 (KH₂PO₄) : 纯度 $\geq 99\%$ 。
- 5.11 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 (5.9) 和 68.0 g 磷酸二氢钾 (5.10) 溶于水中, 定容至 1 L。

- 5.12 碱性提取溶液。

称取 30 g 碳酸钠 (5.3) 与 20 g 氢氧化钠 (5.4) 溶于水中, 定容至 1 L, 贮存在密封聚乙烯瓶中。使用前必须保证其 pH 大于 11.5。

- 5.13 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, 备用。

- 5.14 六价铬标准贮备液: $\rho=1000$ mg/L。

准确称取 0.2829 g (精确至 0.1 mg) 重铬酸钾 (5.13) 溶于水中, 定容至 100 mL。也可直接购买市售有证标准物质或者有证标准溶液。

- 5.15 六价铬标准中间液: $\rho=100$ mg/L。

准确移取 10.0 mL 六价铬标准贮备液 (5.14) 加入 100 mL 容量瓶中, 用水定容, 摇匀。该标准中间液可常温保存 6 个月。

- 5.16 六价铬标准使用液: $\rho=10$ mg/L。

准确移取 10.0 mL 六价铬标准中间液 (5.15) 加入 100 mL 容量瓶中, 用水定容, 摇匀。现配现用。

- 5.17 聚乙烯薄膜。

- 5.18 衍生化试剂。

称取 0.80 g 二苯碳酰二肼 (5.8), 溶解于 100 mL 甲醇 (5.7) 中。将 10 mL 浓硫酸 (5.2) 缓缓加入 500 mL 水中, 混匀, 冷却至室温。将二苯碳酰二肼-甲醇溶液转至硫酸水溶液中, 加水定容至 1000 mL, 摇匀后转移至衍生试剂瓶中, 避光常温条件下可保存 3 天。

注: 使用前需加氮气 $41.3685 \times 10^3 \text{pa} \sim 62.05275 \times 10^3 \text{pa}$ 进行脱气, 防止气泡影响测定。

- 5.19 淋洗液。

分别移取 6.7 mL 浓硝酸 (5.1) 和 10.0 mL 氨水 (5.6) 溶于 500 mL 水中, 再转移至 1000 mL 容量瓶中, 用水定容, 充分混匀。用浓硝酸 (5.1) 或氨水 (5.6) 调节其 pH 在 8.0~9.0 之间。

- 5.20 清洗液。

移取 100 mL 淋洗液 (5.19) 至 1000 mL 容量瓶中, 用水定容, 摇匀。

- 5.21 氮气: 纯度 $\geq 99.999\%$ 。

6 仪器和设备

- 6.1 离子色谱仪: 带柱后衍生装置, 带紫外可见检测器。

- 6.2 色谱柱：阴离子交换柱（填料为聚二乙烯基苯/乙基乙烯苯基质/聚苯乙烯/聚乙烯醇、具有烷醇季铵功能团，具有亲水性、高容量色谱柱），保护柱或相当的阴离子交换柱。
- 6.3 pH 计：精度为 0.1 pH 单位。
- 6.4 分析天平：感量为 0.01 g 和 0.1 mg。
- 6.5 离心机：转速 \geq 6000 r/min。
- 6.6 搅拌加热装置：具有磁力搅拌、加热控温的装置，可升温至 100°C \pm 5°C。
- 6.7 尼龙筛：0.15 mm（100 目）。
- 6.8 一般实验室常用仪器和设备。

7 样品

7.1 样品采集和保存

土壤样品按照 HJ/T 166 和 HJ 25.2 的相关要求采集和保存，水体沉积物样品按照 HJ 91.1、HJ 91.2 和 HJ 494 的相关要求进行采集和保存，海洋沉积物样品按照 GB 17378.3 和 HJ 442.4 的相关要求进行采集和保存。样品的采集与保存应使用塑料或玻璃容器，不得使用金属制品贮存。

7.2 样品的制备

按照 HJ/T 166 制备土壤样品，按照 HJ 442.4 制备沉积物样品，将采集的样品在实验室中风干、破碎、研磨、过尼龙筛（6.7）、分装保存。

7.3 水分的测定

土壤样品（7.2）干物质含量按照 HJ 613 执行，沉积物样品（7.2）含水率按照 GB 17378.5 执行。

7.4 试样的制备

准确称取 5.00 g（精确至 0.01 g）样品（7.2）置于 250 mL 锥形瓶中，加入 50.0 mL 碱性提取溶液（5.12），再加入 400 mg 氯化镁（5.5）和 0.5 mL 磷酸氢二钾-磷酸二氢钾缓冲溶液（5.11），放入搅拌子，用聚乙烯薄膜（5.16）封口，置于搅拌加热装置（6.6）上。常温下搅拌 5 min 后，开启加热功能，加热搅拌至 90°C~95°C 后，保持 60 min。取下锥形瓶，冷却至室温。将样品提取液全部转移至离心管中，以 6000 r/min 的转速离心 10 min，将离心后的上清溶液全部转移至 100 mL 容量瓶中，用水定容，摇匀，待测。

注 1：制备好的试样，若不能立即分析，应在 0°C~4°C 下密封保存，保质期为 30 d。

注 2：当样品提取液中硫代硫酸盐含量 $>$ 20.0 mg/L 时，可在定容前按照 $n_{S_2O_3^{2-}} : n_{I_2} = 1 : 4$ （n 为物质的量）添加碘溶液。

7.5 空白试样的制备

不添加样品，按照与试样制备（7.4）相同的步骤制备空白试样。

8 分析步骤

8.1 仪器参考条件

根据仪器使用说明书优化测量条件或参数。最佳优化条件详见表 1。

表1 离子色谱仪工作条件

元素	六价铬
测定波长 (nm)	540
进样量 (μL)	100
淋洗液流速 (mL/min)	1.2
柱后衍生试剂流速 (mL/min)	0.7

8.2 工作曲线的绘制

分别准确移取0 mL、0.02 mL、0.10 mL、0.50 mL、1.00 mL、2.00 mL、5.00 mL六价铬标准使用液(5.16)，置于250 mL 锥形瓶中，按照试样制备的步骤，制备工作曲线溶液。参考浓度分别为：0 μg/L、2.00 μg/L、10.0 μg/L、50.0 μg/L、100 μg/L、200 μg/L、500 μg/L。以空白试样(7.5)调仪器零点，按照仪器参考条件(8.1)，从低浓度到高浓度依次注入离子色谱仪进行测定，得到不同浓度六价铬的仪器响应值(峰面积和峰高)。以六价铬浓度(μg/L)为横坐标，对应的峰面积或峰高为纵坐标，建立工作曲线。

8.3 标准样品谱图

在本标准推荐的仪器参考条件(8.1)下，六价铬标准溶液离子色谱图见图1。

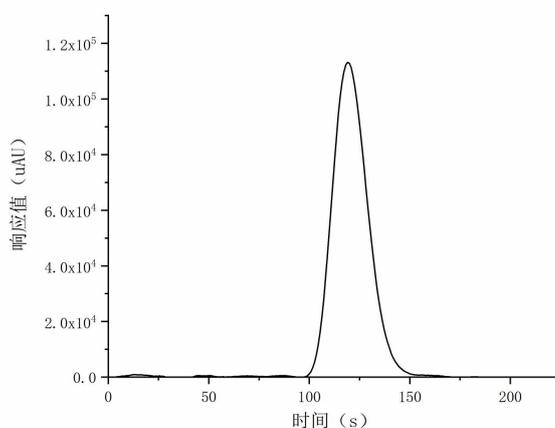


图1 50.0 μg/L 六价铬标准溶液离子色谱图

8.4 试样测定

将制备好的试样(7.4)，按照与绘制工作曲线相同的仪器分析条件进行测定。若浓度超过工作曲线线性范围，应将试样稀释后取样，再次按照与绘制工作曲线相同的仪器分析条件进行测定。

8.5 空白试验

按照与试样测定(8.4)相同的分析条件进行空白试样(7.5)测定。

9 结果计算与表示

9.1 定性分析

根据目标化合物与校准系列中已知化合物的保留时间进行定性。

9.2 结果计算

9.2.1 土壤样品的结果计算

土壤样品中六价铬含量 ω (mg/kg), 按公式 (1) 计算:

$$\omega = \frac{\rho \times V \times D}{m \times W_{dm} \times 1000} \quad (1)$$

式中:

ω ——土壤样品中六价铬含量, mg/kg;

ρ ——试样中六价铬浓度, $\mu\text{g/L}$;

V ——试样定容体积, mL;

D ——试样稀释倍数;

m ——称取土壤样品重量, g;

W_{dm} ——土壤样品干物质含量, %。

9.2.2 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), 按公式 (2) 计算:

$$\omega = \frac{\rho \times V \times D}{m \times (1 - W_{H_2O}) \times 1000} \quad (2)$$

式中:

ω ——沉积物样品中六价铬含量, mg/kg;

ρ ——试样中六价铬浓度, $\mu\text{g/L}$;

V ——试样定容体积, mL;

D ——试样稀释倍数;

m ——称取沉积物样品重量, g;

W_{H_2O} ——沉积物样品含水率, %。

9.3 结果表示

测定结果小数位数与方法检出限保持一致, 最多保留三位有效数字。

10 精密度和正确度

10.1 精密度

六家验证实验室分别对浓度为 0.92 ± 0.09 mg/kg、 2.9 ± 0.3 mg/kg、 29.0 ± 3.2 mg/kg 的 3 种土壤六价铬有证标准物质重复测定 6 次, 实验室内相对标准偏差分别为 0.36%~3.7%、0.30%~3.6%、0.27%~0.70%; 实验室间相对标准偏差分别为 5.1%、3.8%、1.4%; 重复性限分别为 0.038 mg/kg、0.12 mg/kg、0.34 mg/kg;

再现性限分别为 0.60 mg/kg、0.95 mg/kg、1.8 mg/kg。

六家验证实验室分别对浓度为 1.08 mg/kg 的土壤样品及 2 个加标样品（加标量分别为 2.0 mg/kg、10.0 mg/kg）重复测定 6 次，实验室内相对标准偏差分别为 0.77%~1.9%、0.38%~6.1%、0.37%~3.8%；实验室间相对标准偏差分别为 4.2%、2.8%、4.9%；重复性限分别为 0.037 mg/kg、0.23 mg/kg、0.57 mg/kg；再现性限分别为 0.61 mg/kg、0.93 mg/kg、2.1 mg/kg。

六家验证实验室分别对浓度为 0.224 mg/kg 的沉积物样品及 2 个加标样品（加标量分别为 0.3 mg/kg、2.0 mg/kg）重复测定 6 次，实验室内相对标准偏差分别为 1.7%~5.5%、0.78%~2.9%、0.24%~1.0%；实验室间相对标准偏差分别为 23.1%、13.2%、3.8%；重复性限分别为 0.020 mg/kg、0.022 mg/kg、0.045 mg/kg；再现性限分别为 0.64 mg/kg、0.74 mg/kg、0.81 mg/kg。

方法精密度汇总数据参见附录 A。

10.2 正确度

六家验证实验室分别对浓度为 0.92 ± 0.09 mg/kg、 2.9 ± 0.3 mg/kg、 29.0 ± 3.2 mg/kg 的 3 种土壤六价铬有证标准物质重复测定 6 次，相对误差分别为 -9.2%~4.2%、-7.9%~4.8%、-4.5%~4.1%；相对误差最终值分别为 -5.4% \pm 4.8%、-0.18% \pm 4.2%、-1.9% \pm 3.2%。

六家验证实验室分别对浓度为 1.08 mg/kg，加标量分别为 2.00 mg/kg、10.0 mg/kg 的土壤样品重复测定 6 次，加标回收率分别为 90.5%~101%、93.3%~107%；加标回收率最终值分别为 95.8% \pm 3.4%、97.3% \pm 5.1%；平均含量为 0.224 mg/kg，加标量分别为 0.300 mg/kg、2.00 mg/kg 的沉积物样品重复测定 6 次，加标回收率分别为 81.0%~113%、93.7%~102%；加标回收率最终值分别为 101% \pm 11%、98.5% \pm 3.3%。

方法正确度汇总数据参见附录 A。

11 质量保证和质量控制

11.1 空白试验

每 20 个样品或每批次（少于 20 个样品/批）至少分析一个实验室空白。实验室空白测定结果应低于方法检出限。

11.2 工作曲线

每批样品测定前应绘制工作曲线，相关系数 ≥ 0.999 ，否则应重新建立。每分析 20 个样品或每批次（少于 20 个样品/批）应测定一个工作曲线中间浓度点标准溶液，测定结果与曲线该点浓度的相对误差应在 $\pm 10\%$ 以内。

11.3 平行样

每 20 个样品或每批次（少于 20 个样品/批）应至少分析一个平行样，平行样分析结果相对偏差应 $\leq 20\%$ 。

11.4 基体加标

每 20 个样品或每批次（少于 20 个样品/批）应至少分析一个基体加标样，加标回收率应在 70%~130%之间。

11.5 有证标准物质

每 10 个样品或每批次（少于 10 个样品/批）至少分析 1 个有证标准物质，测定值应控制在标准

值允许范围内。

12 废物处理

实验中产生的废物应集中收集，并做好相应标识，委托有资质的单位进行处理。

13 注意事项

13.1 实验所用器具均不可用酸浸泡清洗，尽量使用聚丙烯或聚四氟乙烯材质的一次性器皿。

13.2 柱后衍生过程中，衍生化试剂因室温变化易产生气泡影响测定，可通过超声脱气降低影响。

13.3 聚乙烯薄膜封口时需薄膜上制适量微孔，以防加热时瓶内气压过大，薄膜破损，导致试样损失。

附录 A

(规范性附录)

方法的精密度和正确度

六家实验室测定的有证标准物质精密度数据汇总表见表 A.1。

表 A.1 方法精密度汇总表（有证标准物质）

标准物质	平均值 (mg/kg)	实验室内相对标准偏差 (%)	实验室间相对标准偏差 (%)	重复性限 r/(mg/kg)	再现性限 R/(mg/kg)
GBW(E)070251	0.871	0.36%~3.7%	5.1	0.038	0.60
GBW(E)070252	2.85	0.30%~3.6%	3.8	0.12	0.95
D22030008	28.1	0.27%~0.70%	1.4	0.34	1.8

六家实验室实际样品加标精密度数据汇总表见表 A.2。

表 A.2 方法精密度汇总表（实际样品）

项目	平均值 (mg/kg)	实验室内相对标准偏差 (%)	实验室间相对标准偏差 (%)	重复性限 r/(mg/kg)	再现性限 R/(mg/kg)
土壤中六价铬	1.08	0.77%~1.9%	4.2	0.037	0.61
	3.00	0.38%~6.1%	2.8	0.23	0.93
	10.8	0.37%~3.8%	4.9	0.57	2.1
沉积物中六价铬	0.224	1.7%~5.5%	23.1	0.020	0.64
	0.528	0.78%~2.9%	13.2	0.022	0.74
	2.20	0.24%~1.0%	3.8	0.045	0.81

六家实验室有证标准物质正确度数据汇总表见表 A.3。

表 A.3 方法正确度汇总表（有证标准物质）

标准物质	平均值 (mg/kg)	真值及不确定度 (mg/kg)	相对误差范围 \overline{RE} (%)	相对误差最终值 \overline{RE} (%) $\pm S_{RE}$ (%)
GBW(E)070251	0.871	0.92 \pm 0.09	-9.2%~4.2%	-5.4% \pm 4.8%
GBW(E)070252	2.85	2.9 \pm 0.3	-7.9%~4.8%	-0.18% \pm 4.2%
D22030008	28.1	29.0 \pm 3.2	-4.5%~4.1%	-1.9% \pm 3.2%

六家实验室实际样品加标回收率数据汇总表见表 A.4。

表 A.4 方法正确度汇总表（实际样品）

项目	加标量 (mg/kg)	加标回收率范围 \bar{P} (%)	加标回收率最终值 \bar{P} (%) \pm $S_{\bar{P}}$ (%)
土壤中六价铬	2.00	90.5%~101%	95.8% \pm 3.4%
	10.0	93.3%~107%	97.3% \pm 5.1%
沉积物中六价铬	0.300	81.0%~113%	101% \pm 11%
	2.00	93.7%~102%	98.5% \pm 3.3%