

ICS 13.020.01

Z 18

# 团 体 标 准

T/GSC 002—2022

---

## 土壤和沉积物 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

Soil and sediment—Determination of Cr(VI)—Alkaline digestion/  
Inductively coupled plasma optical emission spectrometry method

2022-12-30发布

2022-12-30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。

本文件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、再版或使用本文件及其章节，包括电子版、影印件，或发布在互联网及内部网络等。

## 目 次

前言.....	II
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.....	2
6 试剂或材料.....	2
7 仪器设备.....	3
8 样品.....	3
9 试验步骤.....	4
10 试验数据处理.....	5
11 精密度和正确度.....	6
12 质量保证和控制.....	6
13 废物处理.....	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》和 GB/T 20001.4-2015 标准编写规则 第 4 部分：试验方法标准的规定起草。

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、河南省地质矿产勘查开发局第一地质环境调查院。

本文件的参与单位有：湖北省地质实验测试中心化学分析研究室、武汉智慧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。

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、马右敏、周仲天、袁锡泰、万立涛。

本文件为 2022 年首次发布。

# 土壤和沉积物 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

警示——实验中所使用的硝酸等化学试剂有强氧化性和腐蚀性，操作时应按规定佩戴防护用品，溶液配制及样品预处理过程应在通风橱中进行操作！

### 1 适用范围

本文件规定了土壤和沉积物中六价铬测定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含量的测定。

当样品称样量为 5.0 g，定容体积为 100 mL 时，本文件测定六价铬的方法检出限为 0.30 mg/kg，测定下限为 1.20 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 5085.3 危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别 附录 T

GB/T 32722 土壤质量 土壤样品长期和短期保存指南

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 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

在水浴恒温条件下，用碱性提取液浸提样品中六价铬，以氯化镁为抑制剂抑制三价铬的浸出，浸出液中的铬全部以六价铬形式存在。调节浸出液的pH=7.5，在283.563 nm 处用电感耦合等离子体发射光谱仪测定铬原子的发射光谱强度，用工作曲线法计算六价铬的含量。

## 5 干扰和消除

### 5.1 光谱干扰

本文件采用背景扣除法和基体匹配的方法来消除光谱干扰。

### 5.2 非光谱干扰

非光谱干扰主要包括化学干扰和物理干扰等，在实际分析过程中各类干扰很难截然分开。本文件消除此类干扰的方法是稀释法和基体匹配法。

## 6 试剂或材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准的分析纯及以上纯度试剂，实验用纯水为二级以上实验用水。

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

6.2 碳酸钠( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )。

6.3 氢氧化钠( $\text{NaOH}$ )。

6.4 无水氯化镁( $\text{MgCl}_2$ )。

6.5 磷酸氢二钾 ( $\text{K}_2\text{HPO}_4$ ) 。

6.6 磷酸二氢钾 ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ) 。

6.7 磷酸氢二钾-磷酸二氢钾缓冲溶液 (pH=7.0)

于每 100 mL 实验用水中加入 8.71 g 磷酸氢二钾 (6.5) 和 6.80g 磷酸二氢钾 (6.6)，4°C 冷藏保存，保存期限 30 天。

6.8 碱性提取溶液

分别称取 30 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (6.2) 与 20 g  $\text{NaOH}$  (6.3)，溶于 1000 mL 实验用水中。贮存于塑料瓶中，使用前确保 pH 值大于 11.5。

6.9 稀碱性提取液

将 6.8 的碱性提取液与实验用水按照等体积混合，摇匀。

6.10 六价铬标准贮备液： $\rho(\text{Cr}^{6+})=1000 \text{ mg/L}$ 。

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实验用水中，稀释定容至 1 L。或市售有证标准溶液同样适用。

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

称取 50.0 g 无水氯化镁（6.4）溶于实验用水中，稀释定容至 250 mL，贮存在密封聚乙烯瓶中。

#### 6.12 硝酸溶液（1+1）

量取 50 mL 硝酸（6.1）溶于 50 mL 实验用水，混匀，盛入塑料试剂瓶中，于室温暗处存放。

#### 6.13 六价铬标准使用液： $\rho(\text{Cr}^{6+})=100 \text{ mg/L}$ 。

移取 10.00 mL 六价铬标准贮备液（6.10）加入 100 mL 容量瓶中，用实验用水定容至标线，摇匀。常温保存 6 个月。

## 7 仪器设备

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：最大相对离心力 $\geq 5000 \times g$ ，配 80 mL 聚乙烯/聚丙烯离心管。

7.4 天平：感量为 0.01 g。

7.5 浸提瓶：250 mL 带盖，能耐 100℃高温。

7.6 尼龙筛：孔径 0.15 mm（筛号 100 目）。

7.7 聚四氟乙烯磁力搅拌转子：8\*30 mm。

7.8 塑料烧杯：100 mL。

注：试验所用仪器设备经过检定或校准合格，并在有效期内。

## 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。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。样品的干燥也可采用冷冻干燥法。

### 8.3 干物质或水分的测定

在制备样品的同时要干物质或水分的测定。按照 HJ 613 测定土壤样品的干物质含量，按照

GB 17378.5 测定沉积物样品的含水率。

#### 8.4 试液的制备

称取 5.0 g（精确至 0.01 g）样品（8.2）置于 250 mL 浸提瓶（7.5）中，加入 50.0 mL 碱性提取溶液（6.8）、2.0 mL 氯化镁溶液（6.11）、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，置于已沸腾的磁力搅拌水浴锅内（7.2），调节搅拌转速为 800 r/min，保持沸水浴 60 min。将上述试液全部转移至离心管中，冷却至室温，在 4500 r/min 条件下用离心机（7.3）离心 5 min。将上清液完全转移至 100 mL 塑料烧杯（7.8），用硝酸溶液（6.12）调节溶液 pH 值至  $7.5 \pm 0.5$ ，排尽气泡后用实验用水定容至 100 mL，摇匀后待测。

注 1：土壤提取液离心后如果浑浊，需要提高离心转数，确保上层提取液分层、清澈，或通过  $0.45 \mu\text{m}$  水系滤膜过滤。

注 2：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 3：制备好的试液，应在 24 h 内完成检测；若不能及时检测，则在固液分离后，不调节 pH，在  $0^{\circ}\text{C} \sim 4^{\circ}\text{C}$  下密封保存，保存期限为 30 d，测定前调 pH 并定容。

#### 8.5 空白试液的制备

不加样品，按照与试液制备（8.4）相同的步骤制备空白试液。

### 9 试验步骤

#### 9.1 仪器参考条件

不同型号的电感耦合等离子体发射光谱仪可根据实际情况择优选择合适的测量条件。本文件提供可参考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
分析谱线波长/nm	283.563
射频功率/W	1100
雾化器压力/KPa	110
冷却气流量/ ( $\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$ )	15
辅助气流量/ ( $\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$ )	1.0
雾化气流量/ ( $\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$ )	0.8
进样量/ ( $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ )	1.5
观测位置高度/mm	12

#### 9.2 校准曲线的建立

分别移取 0.00 mL、0.10 mL、0.20 mL、0.50 mL、1.00 mL、2.00 mL 六价铬标准使用液（6.13）置于 250 mL 浸提瓶（7.5）中，加入 50.0 mL 碱性提取溶液（6.8）、2.0 mL 氯化镁溶液（6.11）、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，置于已沸腾的磁力搅拌水浴锅内 (7.2)，调节搅拌转速为 800 r/min，保持沸水浴 60 min。将上述试液全部转移至离心管中，冷却至室温，在 4500 r/min 条件下用离心机 (7.3) 离心 5 min。将上清液完全转移至 100 mL 塑料烧杯 (7.8)，用硝酸溶液 (6.12) 调节溶液 pH 至  $7.5 \pm 0.5$ ，排尽气泡后用实验用水定容至 100 mL，摇匀后待测。

在确定的仪器工作条件下，按浓度由低至高依次测定系列校准溶液，绘制校准曲线，六价铬的浓度依次为：0.00 mg/L、0.10 mg/L、0.20 mg/L、0.50 mg/L、1.00 mg/L、2.00 mg/L。

### 9.3 测定

分别测试空白溶液和试样溶液中铬的光谱强度，从校准曲线上校准计算出铬的含量。若测定过程中发现试液六价铬的浓度超出校准曲线的范围，可以将试液用稀碱性提取液 (6.9) 稀释后重新测定。

## 10 试验数据处理

### 10.1 土壤样品的结果计算

土壤样品中六价铬的含量  $\omega(\text{Cr}^{6+})$ ，按照公式 (1) 进行计算：

$$\omega(\text{Cr}^{6+}) = \frac{(\rho_1 - \rho_0) \times V \times D}{m \times W_{\text{dm}}} \dots\dots\dots (1)$$

式中： $\omega(\text{Cr}^{6+})$ ——样品中六价铬的含量，mg/kg；

$\rho_1$ ——从校准曲线上查得样品溶液中六价铬的质量浓度，mg/L；

$\rho_0$ ——从校准曲线上查得空白试验溶液中六价铬的质量浓度，mg/L；

$V$ ——浸提后试液总体积，100 mL；

$D$ ——试液稀释倍数；

$m$ ——称取样品的重量，g；

$W_{\text{dm}}$ ——土壤样品中干物质含量，%。

### 10.2 沉积物样品的结果计算

沉积物样品中六价铬的含量  $\omega(\text{Cr}^{6+})$ ，按照公式 (2) 进行计算：

$$\omega(\text{Cr}^{6+}) = \frac{(\rho_1 - \rho_0) \times V \times D}{m \times (1 - W_{\text{H}_2\text{O}})} \dots\dots\dots (2)$$

式中： $\omega(\text{Cr}^{6+})$ ——样品中六价铬的含量，mg/kg；

$\rho_1$ ——从校准曲线上查得样品溶液中六价铬的质量浓度，mg/L；

$\rho_0$ ——从校准曲线上查得空白试验溶液中六价铬的质量浓度，mg/L；

$V$ ——浸提后试液总体积，100 mL；

$D$ ——试液稀释倍数；

$m$ ——称取样品的重量，g；

$W_{\text{H}_2\text{O}}$ ——沉积物样品中含水率，%

### 10.3 计算结果的表示

六价铬测试计算结果小于 10 mg/kg 时保留小数点后两位数字，大于或等于 10 mg/kg 时保留小数点后 1 位，大于或等于 100 mg/kg 时保留 3 位有效数字。

## 11 精密度和正确度

6 家实验室对六价铬含量为 4.26 mg/kg、28.8 mg/kg、224 mg/kg 的实际土壤样品平行测定 6 次，实验室内的相对标准偏差分别为：4.26~15.1%、7.5%~14.1%、4.9%~10.7%；实验室间的相对标准偏差分别为：11.2%、11.4%、7.6%。6 家实验室对六价铬含量为 1.62 mg/kg、5.20 mg/kg、13.5 mg/kg 的实际沉积物样品平行测定 6 次，实验室内的相对标准偏差分别为：7.2%~12.6%、4.1%~14.9%、4.4%~9.4%；实验室间的相对标准偏差分别为：10.9%、10.8%、8.0%。

6 家实验室对 GBW(E)070252、GBW(E)070253、GBW(E)070254、GBW(E)070255 等 4 个不同含量水平的有证标准物质水平测定 6 次，平均相对误差 RE 分布在 -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。

## 12 质量保证和控制

### 12.1 校准曲线

每批样品测定前均应绘制校准工作曲线，相关系数应大于等于 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等于 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 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 个），重复分析与基本分析结果按下式计算， $RD \leq 20\%$ 。

$$RD = (\text{基本分析结果} - \text{重复分析结果}) / (\text{基本分析结果} + \text{重复分析结果}) \times 100\%$$

### 12.4 正确度

每批次样品应按样品总数 5% 的比例插入标准物质样品；当批次样品数小于 20 个时，应至少插入 1 个标准物质样品， $RE \leq 20\%$ ，判定为合格。

$$RE = (\text{测定值} - \text{认定值}) / \text{认定值} \times 100\%$$

## 13 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。

### 参考文献

- [1] 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
- [2] GB 5085.3-2007 危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别 附录T
- [3] GB/T 20001.4-2015 标准编写规则 第4部分：试验方法标准
- [4] GB/T 32722-2016 土壤质量 土壤样品长期和短期保存指南
- [5] 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）
- [6] GB 17378.5-2007 海洋监测规范 第5部分 沉积物分析
- [7] 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
- [8] DZ/T 0130.4-2006 地质矿产实验室测试质量管理规范
- [9] 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
- [10] HJ/T 166-2004 土壤环境监测技术规范
- [11] HJ 168-2020 环境监测 分析方法标准制修订技术导则
- [12] HJ 494-2009 水质 采样技术指导
- [13] HJ 495-2009 水质 采样方案设计技术规定
- [14] HJ 613-2011 土壤 干物质和水分的测定 重量法
- [15] HJ 687-2014 固体废物 六价铬的测定 碱消解/火焰原子吸收分光光度法
- [16] 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
- [17] JJG 768-2005 发射光谱仪检定规程
- [18] EPA Method 3060A: Alkaline Digestion for Hexavalent Chromium
- [19] EPA Method 7199: Determination of Hexavalent Chromium in Drinking Water, Ground water and Industrial Waste water Effluents by Ion Chromatography
- [20] SW-846 Method 7196A: Hexavalent Chromium in Soil and Water, Colorimetric
- [21] Zátka 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.
- [22] 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.

T/GSC 002-2022

T/GSC 002-2022