

HJ

中华人民共和国国家环境保护标准

HJ 491—2009

代替 GB/T 17137—1997

土壤 总铬的测定

火焰原子吸收分光光度法

Soil quality—Determination of total chromium

—Flame atomic absorption spectrometry

2009-09-27 发布

2009-11-01 实施

环 境 保 护 部 发 布

中华人民共和国环境保护部

公告

2009年 第47号

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》，保护环境，保障人体健康，现批准《水质 多环芳烃的测定 液液萃取和固相萃取高效液相色谱法》等十八项标准为国家环境保护标准，并予发布。

标准名称、编号如下：

- 一、《水质 多环芳烃的测定 液液萃取和固相萃取高效液相色谱法》(HJ 478—2009)；
- 二、《环境空气 氮氧化物(一氧化氮和二氧化氮)的测定 盐酸萘乙二胺分光光度法》(HJ 479—2009)；
- 三、《环境空气 氟化物的测定 滤膜采样氟离子选择电极法》(HJ 480—2009)；
- 四、《环境空气 氟化物的测定 石灰滤纸采样氟离子选择电极法》(HJ 481—2009)；
- 五、《环境空气 二氧化硫的测定 甲醛吸收-副玫瑰苯胺分光光度法》(HJ 482—2009)；
- 六、《环境空气 二氧化硫的测定 四氯汞盐吸收-副玫瑰苯胺分光光度法》(HJ 483—2009)；
- 七、《水质 氟化物的测定 容量法和分光光度法》(HJ 484—2009)；
- 八、《水质 铜的测定 二乙基二硫代氨基甲酸钠分光光度法》(HJ 485—2009)；
- 九、《水质 铜的测定 2,9-二甲基-1,10 菲啰啉分光光度法》(HJ 486—2009)；
- 十、《水质 氟化物的测定 茜素磺酸锆目视比色法》(HJ 487—2009)；
- 十一、《水质 氟化物的测定 氟试剂分光光度法》(HJ 488—2009)；
- 十二、《水质 银的测定 3,5-Br₂-PADAP 分光光度法》(HJ 489—2009)；
- 十三、《水质 银的测定 镉试剂 2B 分光光度法》(HJ 490—2009)；
- 十四、《土壤 总铬的测定 火焰原子吸收分光光度法》(HJ 491—2009)；
- 十五、《空气质量 词汇》(HJ 492—2009)；
- 十六、《水质 样品的保存和管理技术规定》(HJ 493—2009)；
- 十七、《水质 采样技术指导》(HJ 494—2009)；
- 十八、《水质 采样方案设计技术指导》(HJ 495—2009)。

以上标准自 2009 年 11 月 1 日起实施，由中国环境科学出版社出版，标准内容可在环境保护部网站 (bz.mep.gov.cn) 查询。

自以上标准实施之日起，由原国家环境保护局批准、发布的下述二十项国家环境保护标准废止，标准名称、编号如下：

- 一、《水质 六种特定多环芳烃的测定 高效液相色谱法》(GB 13198—91)；
- 二、《空气质量 氮氧化物的测定 盐酸萘乙二胺比色法》(GB 8969—88)；
- 三、《环境空气 氮氧化物的测定 Saltzman 法》(GB/T 15436—1995)；
- 四、《环境空气 氟化物质量浓度的测定 滤膜·氟离子选择电极法》(GB/T 15434—1995)；
- 五、《环境空气 氟化物的测定 石灰滤纸·氟离子选择电极法》(GB/T 15433—1995)；
- 六、《环境空气 二氧化硫的测定 甲醛吸收-副玫瑰苯胺分光光度法》(GB/T 15262—94)；
- 七、《空气质量 二氧化硫的测定 四氯汞盐-盐酸副玫瑰苯胺比色法》(GB 8970—88)；
- 八、《水质 氟化物的测定 第一部分 总氟化物的测定》(GB 7486—87)；

HJ 491—2009

- 九、《水质 氰化物的测定 第二部分 氰化物的测定》(GB 7487—87);
- 十、《水质 铜的测定 二乙基二硫代氨基甲酸钠分光光度法》(GB 7474—87);
- 十一、《水质 铜的测定 2,9-二甲基-1,10-菲啰啉分光光度法》(GB 7473—87);
- 十二、《水质 氰化物的测定 茜素磺酸锆目视比色法》(GB 7482—87);
- 十三、《水质 氰化物的测定 氟试剂分光光度法》(GB 7483—87);
- 十四、《水质 银的测定 3,5-Br₂-PADAP 分光光度法》(GB 11909—89);
- 十五、《水质 银的测定 镉试剂 2B 分光光度法》(GB 11908—89);
- 十六、《土壤质量 总铬的测定 火焰原子吸收分光光度法》(GB/T 17137—1997);
- 十七、《空气质量 词汇》(GB 6919—86);
- 十八、《水质采样 样品的保存和管理技术规定》(GB 12999—91);
- 十九、《水质 采样技术指导》(GB 12998—91);
- 二十、《水质 采样方案设计技术规定》(GB 12997—91)。

特此公告。

2009年9月27日

目 次

前 言	iv
1 适用范围	1
2 方法原理	1
3 试剂和材料	1
4 仪器和设备	1
5 干扰及消除	2
6 样品	2
7 分析步骤	3
8 结果计算	3
9 精密度和准确度	3

前 言

为了贯彻《中华人民共和国环境保护法》和《中华人民共和国水污染防治法》，保护环境，保障人体健康，规范土壤中总铬的监测方法，制定本标准。

本标准规定了测定土壤中总铬的火焰原子吸收分光光度法。

本标准是对《土壤质量 总铬的测定 火焰原子吸收分光光度法》(GB/T 17137—1997)的修订，原标准起草单位为中国环境监测总站；首次发布于1997年12月8日，本次是第一次修订。

主要修订内容如下：

——采用盐酸-硝酸-氢氟酸-高氯酸全分解的方法；

——增加了微波消解的前处理方法；

——简化土壤前处理步骤；

——增加了铬储备液的配制方法。

自本标准实施之日起，原国家环境保护局1997年12月8日批准、发布的国家环境保护标准《土壤质量 总铬的测定 火焰原子吸收分光光度法》(GB/T 17137—1997)废止。

本标准由环境保护部科技标准司组织制订。

本标准主要起草单位：中国环境监测总站、辽宁省环境监测中心站。

本标准环境保护部2009年9月27日批准。

本标准自2009年11月1日起实施。

本标准由环境保护部解释。

土壤 总铬的测定 火焰原子吸收分光光度法

1 适用范围

本标准规定了测定土壤中总铬的火焰原子吸收分光光度法。

本标准适用于土壤中总铬的测定。

称取 0.5 g 试样消解定容至 50 ml 时，本方法的检出限为 5 mg/kg，测定下限为 20.0 mg/kg。

2 方法原理

采用盐酸-硝酸-氢氟酸-高氯酸全分解的方法，破坏土壤的矿物晶格，使试样中的待测元素全部进入试液，并且，在消解过程中，所有铬都被氧化成 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 。然后，将消解液喷入富燃性空气-乙炔火焰中。在火焰的高温下，形成铬基态原子，并对铬空心阴极灯发射的特征谱线 357.9 nm 产生选择性吸收。在选择的最佳测定条件下，测定铬的吸光度。

3 试剂和材料

本标准所用试剂除非另有说明，分析时均适用符合国家标准和分析纯化学试剂，实验用水为新制备的去离子水或蒸馏水。实验所用的玻璃器皿需先用洗涤剂洗净，再用 1+1 硝酸溶液浸泡 24 h（不得使用重铬酸钾洗液），使用前再依次用自来水、去离子水洗净。

3.1 盐酸（HCl）： $\rho=1.19$ g/ml，优级纯。

3.2 盐酸溶液，1+1：用（3.1）配制。

3.3 硝酸（ HNO_3 ）： $\rho=1.42$ g/ml，优级纯。

3.4 氢氟酸（HF）： $\rho=1.49$ g/ml。

3.5 10%氯化铵水溶液：准确称取 10 g 氯化铵（ NH_4Cl ），用少量水溶解后全量转移入 100 ml 容量瓶中，用水定容至标线，摇匀。

3.6 铬标准储备液， $\rho=1.000$ mg/ml：准确称取 0.2829 g 基准重铬酸钾（ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ），用少量水溶解后全量转移入 100 ml 容量瓶中，用水定容至标线，摇匀，冰箱中 2~8℃ 保存，可稳定 6 个月。

3.7 铬标准使用液， $\rho=50$ mg/L：移取铬标准储备液（3.6）5.00 ml 于 100 ml 容量瓶中，加水定容至标线，摇匀，临用时现配。

3.8 高氯酸（ HClO_4 ）： $\rho=1.68$ g/ml，优级纯。

4 仪器和设备

4.1 仪器设备

原子吸收分光光度计、带铬空心阴极灯、微波消解仪、玛瑙研磨机等。

4.2 仪器参数

不同型号仪器的最佳测定条件不同，可根据仪器使用说明书自行选择。通常本标准采用表 1 中的测量条件，微波消解仪采用表 2 中的升温程序。

表 1 仪器测量条件

元素	Cr
测定波长/nm	357.9
通带宽度/nm	0.7
火焰性质	还原性
次灵敏线/nm	359.0; 360.5; 425.4
燃烧器高度	8 mm (使空心阴极灯光斑通过火焰亮蓝色部分)

表 2 微波消解仪升温程序

升温时间/min	消解温度/℃	保持时间/min
5.0	120	1.0
3.0	150	5.0
4.0	180	10.0
6.0	210	30.0

5 干扰及消除

5.1 铬易形成耐高温的氧化物，其原子化效率受火焰状态和燃烧器高度的影响较大，需使用富燃烧性（还原性）火焰。

5.2 加入氯化铵可以抑制铁、钴、镍、钒、铝、镁、铅等共存离子的干扰。

6 样品

6.1 采集与保存

将采集的土壤样品（一般不少于 500 g）混匀后用四分法缩分至约 100 g。缩分后的土样经风干（自然风干或冷冻干燥）后，除去土样中石子和动植物残体等异物，用木棒（或玛瑙棒）碾压，通过 2 mm 尼龙筛（除去 2 mm 以上的沙砾），混匀。用玛瑙研钵将通过 2 mm 尼龙筛的土样研磨至全部通过 100 目（孔径 0.149 mm）尼龙筛，混匀后备用。

6.2 试样的制备

6.2.1 全消解方法

准确称取 0.2~0.5 g（精确至 0.000 2 g）试样于 50 ml 聚四氟乙烯坩埚中，用水润湿后加入 10 ml 盐酸（3.1），于通风橱内的电热板上低温加热，使样品初步分解，待蒸发至约剩 3 ml 时，取下稍冷，然后加入 5 ml 硝酸（3.3）、5 ml 氢氟酸（3.4）、3 ml 高氯酸（3.8），加盖后于电热板上中温加热 1 h 左右，然后开盖，电热板温度控制在 150℃，继续加热除硅，为了达到良好的飞硅效果，应经常摇动坩埚。当加热至冒浓厚高氯酸白烟时，加盖，使黑色有机碳化物分解。待坩埚壁上的黑色有机物消失后，开盖，驱赶白烟并蒸至内容物呈黏稠状。视消解情况，可再补加 3 ml 硝酸（3.3）、3 ml 氢氟酸（3.4）、1 ml 高氯酸（3.8），重复以上消解过程。取下坩埚稍冷，加入 3 ml 盐酸溶液（3.2），温热溶解可溶性残渣，全量转移至 50 ml 容量瓶中，加入 5 ml 氯化铵水溶液（3.5），冷却后用水定容至标线，摇匀。

6.2.2 微波消解法

准确称取 0.2 g（精确至 0.000 2 g）试样于微波消解罐中，用少量水润湿后加入 6 ml 硝酸（3.3）、2 ml 氢氟酸（3.4），按照一定升温程序进行消解，冷却后将溶液转移至 50 ml 聚四氟乙烯坩埚中，加入 2 ml 高氯酸（3.8），电热板温度控制在 150℃，驱赶白烟并蒸至内容物呈黏稠状。取下坩埚稍冷，加入盐酸溶液（3.2）3 ml，温热溶解可溶性残渣，全量转移至 50 ml 容量瓶中，加入 5 ml NH_4Cl 溶液（3.5），冷却后定容至标线，摇匀。

由于土壤种类较多，所含有有机质差异较大，在消解时，应注意观察，各种酸的用量可视消解情况酌情增减；电热板温度不宜太高，否则会使聚四氟乙烯坩埚变形；样品消解时，在蒸至近干过程中需特别小心，防止蒸干，否则待测元素会有损失。

7 分析步骤

7.1 校准曲线

准确移取铬标准使用液（3.7）0.00、0.50、1.00、2.00、3.00、4.00 ml 于 50 ml 容量瓶中，然后，分别加入 5 ml NH_4Cl 溶液（3.5），3 ml 盐酸溶液（3.2），用水定容至标线，摇匀，其铬的质量浓度分别为 0.50、1.00、2.00、3.00、4.00 mg/L。此质量浓度范围应包括试液中铬的质量浓度。按 4.2 中的仪器测量条件由低到高质量浓度顺序测定标准溶液的吸光度。

用减去空白的吸光度与相对应的铬的质量浓度（mg/L）绘制校准曲线。

7.2 空白试验

用去离子水代替试样，采用和试液制备相同的步骤和试剂，制备全程序空白溶液，并按与 7.1 相同条件进行测定。每批样品至少制备 2 个以上的空白溶液。

7.3 测定

取适量试液，并按与 7.1 相同条件测定试液的吸光度。由吸光度值在校准曲线上查得铬质量浓度。每测定约 10 个样品要进行一次仪器零点校正，并吸入 1.00 mg/L 的标准溶液检查灵敏度是否发生了变化。

8 结果计算

土壤样品中铬的含量 w (mg/kg) 按下式计算：

$$w = \frac{\rho \times V}{m \times (1 - f)}$$

式中： ρ ——试液的吸光度减去空白溶液的吸光度，然后在校准曲线上查得铬的质量浓度，mg/L；

V ——试液定容的体积，ml；

m ——称取试样的重量，g；

f ——试样中水分的含量，%。

9 精密度和准确度

9.1 本方法分析 ESS 系列土壤标样中铬的精密度和准确度实验结果见表 3。

表 3 方法的精密度和准确度实验结果

土壤标样	消解方法	保证值/ (mg/kg)	平均值/ (mg/kg)	标准偏差	相对标准偏差/ %
ESS-4	全消解法	70.4±4.9	66.3	1.99	3.0
ESS-4	微波消解法		65.4	3.01	4.6
GSD-4	全消解法	81.0±6.0	75.8	1.82	2.4
GSD-4	微波消解法		75.2	2.56	3.4

9.2 多个实验室用本方法分析 ESS 系列土壤标样中铬的精密度和准确度实验结果见表 4。

表 4. 方法的精密度和准确度实验结果

土壤标样	实验室数	保证值/ (mg/kg)	总均值/ (mg/kg)	室内相对标准偏差/ %	室间相对标准偏差/ %	相对误差/ %
ESS-1	16	57.2±4.2	56.1	2.0	9.8	-1.9
ESS-3	18	98.0±7.1	93.2	2.3	8.3	-4.9

9.3 在全消解（盐酸+硝酸+氢氟酸+高氯酸）情况下，标准土样回收率为 88%~94%，微波加电热板消解（硝酸+氢氟酸+高氯酸）情况下，标准土样的回收率为 90%~100%。

中华人民共和国国家环境保护标准

土壤 总铬的测定
火焰原子吸收分光光度法

HJ 491—2009

*

中国环境科学出版社出版发行

(100062 北京崇文区广渠门内大街 16 号)

网址: <http://www.cesp.com.cn>

电话: 010-67112738

北京市联华印刷厂印刷

版权所有 违者必究

*

2009 年 11 月第 1 版 开本 880×1230 1/16

2009 年 11 月第 1 次印刷 印张 0.75

字数 40 千字

统一书号: 135111·023

定价: 12.00 元