



# 中华人民共和国国家环境保护标准

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

Solid waste- Determination of Hexavalent Chromium - by Alkaline

digestion/flame atomic absorption spectrophotometric

(发布稿)

本电子版为发布稿。请以中国环境科学出版社出版的正式标准文本为准。

2014-1-13发布

2014-4-1实施

环 境 保 护 部 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 .....	2
8 分析步骤 .....	3
9 结果计算与表示 .....	3
10 精密度和准确度 .....	4
11 质量保证和质量控制 .....	4
12 废物处理 .....	4

## 前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》和《中华人民共和国固体废物污染环境防治法》，保护生态环境，保障人体健康，规范固体废物中六价铬的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定固体废物中六价铬的碱消解/火焰原子吸收分光光度法。

本标准适用于固体废物中六价铬的测定。

本标准为首次发布。

本标准主要起草单位：上海市环境监测中心。

本标准验证单位：江苏省环境监测中心、南京市环境监测中心站、上海市纺织节能环保中心、上海市环境科学院、上海市普陀区环境监测站、上海市浦东新区环境监测站。

本标准环境保护部 2014 年 1 月 13 日批准。

本标准自 2014 年 4 月 1 日起实施。

本标准由环境保护部解释。

# 固体废物 六价铬的测定

## 碱消解/火焰原子吸收分光光度法

### 1 适用范围

本标准规定了测定固体废物中六价铬的碱消解/火焰原子吸收分光光度法。

本标准适用于固体废物中六价铬的测定。

固体废物取样量为 2.5g, 定容体积为 100ml 时, 本方法检出限为 2mg/kg, 测定下限为 8mg/kg, 测定范围为 8mg/kg~320mg/kg。

### 2 规范性引用文件

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

HJ/T20 工业固体废物采样制样技术规范

HJ/T298 危险废物鉴别技术规范

GB/T6682 国家实验室用水规格和试验方法

### 3 方法原理

样品在碱性介质中, 加入氯化镁和磷酸氢二钾-磷酸二氢钾缓冲溶液, 消解溶出六价铬, 用火焰原子吸收分光光度法测定六价铬的含量。

### 4 干扰和消除

样品在碱性介质中, 经氯化镁和磷酸氢二钾-磷酸二氢钾缓冲溶液抑制, 三价铬的存在对六价铬的测定无干扰。

### 5 试剂和材料

除非另有说明, 分析时均使用符合国家标准的分析纯试剂, 实验室用水为去离子水, 符合 GB/T6682, 三级。

5.1 浓硝酸:  $\rho(\text{HNO}_3)=1.42\text{g/ml}$ , 优级纯。

5.2 碳酸钠 ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )。

5.3 氢氧化钠 ( $\text{NaOH}$ )。

5.4 氯化镁 ( $\text{MgCl}_2$ )。

5.5 磷酸氢二钾( $\text{K}_2\text{HPO}_4$ ) - 磷酸二氢钾( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ) 缓冲溶液: ( $\text{pH}=7$ )。

称取 87.1g 磷酸氢二钾和 68.0g 磷酸二氢钾溶于去离子水中, 稀释定容至 1L。

5.6 碳酸钠( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )/氢氧化钠( $\text{NaOH}$ )混合溶液

称取 20.0g 氢氧化钠和 30.0g 碳酸钠溶于去离子水中, 稀释至 1L。储存在密封聚乙烯瓶中。使用前测量其 pH 值, 若小于 11.5 需重新配制。

5.7 重铬酸钾 ( $K_2Cr_2O_7$ ): 基准试剂或优级纯。

称取 5.0g 重铬酸钾于磁坩埚中，在 105℃ 干燥箱中烘 2h，冷却至室温，保存于干燥器内，备用。

5.8 重铬酸钾贮备溶液:  $\rho(Cr^{6+})=1000mg/L$ 。

准确称取 2.829g 重铬酸钾（5.7）溶于去离子水中，稀释定容至 1000ml。也可直接购买市售有证标准物质或者有证标准溶液。常温保存 6 个月。

5.9 重铬酸钾标准使用液:  $\rho(Cr^{6+})=100mg/L$ 。

取 10.00ml 重铬酸钾贮备溶液（5.8）移入 100ml 容量瓶中，用去离子水稀释至标线，摇匀。常温保存 6 个月。

## 6 仪器和设备

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准的 A 级玻璃量器。

6.1 火焰原子吸收分光光度计。

6.2 铬空心阴极灯。

6.3 搅拌加热装置：具有磁力加热搅拌器，控温装置（带 NIST 刻度），并可升温至 100℃。

6.4 真空抽滤装置。

6.5 pH 计：精度 0.01pH 单位。

6.6 天平：精度 0.0001g。

6.7 滤膜（ $0.45\mu m$ ）：纤维材质或聚碳酸酯滤膜。

6.8 圆底烧瓶：250ml，硅酸盐玻璃或石英材质。

6.9 聚乙烯薄膜。

6.10 一般实验室常用仪器。

## 7 样品

7.1 样品的采集

按照 HJ/T20、HJ/T298 的相关规定进行固体废物样品的采样和保存。样品采集和保存应使用塑料或玻璃装置和容器，不得使用金属制品贮存器。

7.2 样品的制备和保存

固废样品采集后，按照 HJ/T20、HJ/T298 的相关规定制备和保存。

7.3 试料的制备

准确称取固体废物样品（7.2）2.50g（ $m$ ）（精确至 0.0001g）置 250ml 圆底烧瓶（6.8）中，加入 50.0ml 碳酸钠/氢氧化钠混合溶液（5.6）、加 400mg 氯化镁（5.4）和 50.0ml 磷酸氢二钾-磷酸二氢钾缓冲溶液（5.5）。放入搅拌子用聚乙烯薄膜（6.9）封口，置于搅拌加热装置（6.3）上。常温下搅拌样品 5 分钟后，开启加热装置，加热搅拌至 90-95℃，消解 60 分钟。消解完毕，取下圆底烧瓶，冷却至室温。用  $0.45\mu m$  的滤膜（6.7）抽滤，滤液置于 250ml 的烧杯中，用浓硝酸（5.1）调节溶液的 pH 值至

9.0±0.2。将此溶液转移至100ml容量瓶中，用去离子水稀释定容( $V$ )，摇匀，待测。

注1：调节样品pH值时，如果有絮状沉淀产生，需再用0.45μm滤膜过滤。

注2：如果固体废物样品中六价铬含量较高，可适当减少样品称量或对消解液稀释后进行测定。

注3：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天。

## 8 分析步骤

### 8.1 仪器参考条件

不同型号原子吸收分光光度计的最佳测定条件不同，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	8mm (使空心阴极灯光斑通过火焰亮蓝色部分)

### 8.2 校准曲线的绘制

准确移取六价铬标准使用液(5.9)0.00、0.20、0.80、2.00、4.00、8.00ml于100ml容量瓶中，用去离子水定容至标线，摇匀，其六价铬的浓度分别为0.00、0.20、0.80、2.00、4.00、8.00μg/ml。按浓度由低到高的顺序依次测定标准溶液的吸光度。以零质量浓度校准吸光度为纵坐标，以相应铬的浓度(μg/ml)为横坐标，绘制校准曲线。

### 8.3 样品测定

将制备好的试料(7.3)与绘制校准曲线相同仪器分析条件进行测定。

### 8.4 空白试验

按7.3步骤制备空白试料，按8.2步骤进行空白测定。

## 9 结果计算与表示

### 9.1 固体废物中六价铬的浓度

固体废物样品中六价铬的含量 $\omega$ (mg/kg)按下式计算：

$$\omega = \frac{\rho \times V \times f}{m}$$

式中： $\rho$ ——试料的吸光度在校准曲线上查得的六价铬的浓度(μg/ml)；

$m$ ——称取固体废物样品的重量，g；

$f$ ——稀释倍数；

$V$ ——试料定容的体积，ml；

### 9.2 结果表示

六价铬测试计算结果小于1mg/kg时保留小数点后2位，大于或等于1mg/kg时保留3位有效数字。

## **10 精密度和准确度**

### **10.1 精密度**

六家实验室分别对含有六价铬浓度约为  $2.50\text{mg/kg}$ ,  $1.00\times 10^3\text{mg/kg}$ ,  $1.60\times 10^4\text{mg/kg}$  等三个固体废物统一样品进行了测定：实验室相对标准偏差分别为： 3.4%~14%； 1.6%~4.7%； 0.9%~5.7%；实验室间相对标准偏差分别为： 9.5%， 8.3%， 7.6%；

重复性限为：  $0.852\text{mg/kg}$ ;  $79.8\text{ mg/kg}$ ;  $1.52\times 10^3\text{ mg/kg}$ ;

再现性限为：  $1.06\text{ mg/kg}$ ;  $225\text{ mg/kg}$ ;  $3.54\times 10^3\text{ mg/kg}$ ;

### **10.2 准确度**

六个实验室对含六价铬浓度为  $175\text{mg/kg}$  (不确定度：44.4-217mg/kg) 的标准固体物质进行了相对误差分析，并对浓度分别为  $2.50\text{mg/kg}$ ,  $1.00\times 10^3\text{mg/kg}$ ,  $1.60\times 10^4\text{mg/kg}$  等三个固体废物统一样品进行了加标回收率分析测定：

相对误差为： 0.7%~47%;  $P=22\%\pm 31\%$

加标回收率分别为： 94.2%, 104%, 88.5%;

加标回收率最终值：  $94.2\pm 19.0\%$ ;  $104\pm 31.8\%$ ;  $88.5\pm 17.6\%$ ;

## **11 质量保证和质量控制**

### **11.1 每次分析样品均应绘制校准曲线，相关系数应大于等于 0.999。**

### **11.2 样品空白**

每消解一批样品（最多 20 个）中至少做二个空白样品，其所测得的 Cr(VI) 浓度必须低于方法的检测限。

### **11.3 样品平行**

每分析一批（最多 20 个）样品至少做 10~20% 的平行测定，相对偏差≤20%。

### **11.4 样品加标回收**

每分析一批（最多 20 个）样品应做 10~20% 的样品加标回收测定。加标回收率应在 70-130% 之间。

### **11.5 有证标准物质**

每批样品测定至少做 1 个有证标准物质/有证标准样品。

## **12 废物处理**

实验中产生的六价铬溶液或废料收集后送有资质的危险废物处置中心处置。