

中华人民共和国国家环境保护标准

HJ 757-2015

水质 铬的测定 火焰原子吸收分光光度法

Water quality - Determination of chromium

-Flame atomic absorption spectrometry

(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。

2015-10-22 发布

2015-12-01 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 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.....	1
7 仪器和设备.....	2
8 样品.....	2
9 分析步骤.....	3
10 结果计算与表示.....	4
11 精密度和准确度.....	4
12 质量保证和质量控制.....	5
13 废物处理.....	5
14 注意事项.....	5
附录 A（规范性附录）基体干扰检查方法.....	6
附录 B（规范性附录）标准加入法.....	7
附录 C（规范性附录）标准加入法的适用性判断.....	8

前言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》和《中华人民共和国水污染防治法》，保护环境，保障人体健康，规范水中铬的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定水和废水中高浓度可溶性铬和总铬的火焰原子吸收分光光度法。

本标准首次发布。

本标准的附录 A、B 为规范性附录，附录 C 为资料性附录。

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：辽宁省环境监测实验中心。

本标准验证单位：吉林省环境监测中心站、鞍山市环境监测中心站、丹东市环境监测中心站、抚顺市环境监测中心站、锦州市环境监测中心站和铁岭市环境监测中心站。

本标准环境保护部 2015 年 10 月 22 日批准。

本标准自 2015 年 12 月 1 日起实施。

本标准由环境保护部解释。

水质 铬的测定 火焰原子吸收分光光度法

警告：盐酸具有强腐蚀性和强挥发性，硝酸和双氧水具有强腐蚀性和强氧化性，操作时应按规定佩戴防护器具，避免接触皮肤和衣物。所有样品的预处理应在通风橱中进行。

1 适用范围

本标准规定了测定水中铬的火焰原子吸收分光光度法。

本标准适用于水和废水中高浓度可溶性铬和总铬的测定。

当取样体积与试样制备后定容体积相同时，本方法测定铬的检出限为 0.03 mg/L，测定下限为 0.12 mg/L。

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 678 水质 金属总量的消解 微波消解法

HJ/T 91 地表水和污水监测技术规范

HJ/T 164 地下水环境监测技术规范

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

3.1 可溶性铬 soluble chromium

指未经酸化的样品经 0.45 μm 滤膜过滤后测定的铬。

3.2 总铬 total quantity of chromium

指未经过滤的样品经消解后测定的铬。

4 方法原理

试样经过滤或消解后喷入富燃性空气-乙炔火焰，在高温火焰中形成的铬基态原子对铬空心阴极灯或连续光源发射的 357.9 nm 特征谱线产生选择性吸收，在一定条件下，其吸光度值与铬的质量浓度成正比。

5 干扰和消除

5.1 1 mg/L 的 Fe 和 Ni、2 mg/L 的 Co、5 mg/L 的 Mg、20 mg/L 的 Al、100 mg/L 的 Ca 对铬的测定有负干扰；加入氯化铵可以消除上述金属离子的干扰；20 mg/L 的 Cu 和 Zn、500 mg/L 的 Na 和 K 对铬的测定没有干扰，加入氯化铵对上述金属离子的测定无影响。

5.2 当存在的基体干扰不能用上述方法消除时，可采用标准加入法消除其干扰，参见附录 B，基体干扰的检查见附录 A，标准加入法的适用性判断见附录 C。

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，实验用水为去离子水或同等纯度的水。

- 6.1 盐酸： $\rho(\text{HCl}) = 1.19 \text{ g/ml}$ ，优级纯。
- 6.2 盐酸溶液：1+1，用盐酸（6.1）配制。
- 6.3 硝酸： $\rho(\text{HNO}_3) = 1.42 \text{ g/ml}$ ，优级纯。
- 6.4 硝酸： $\rho(\text{HNO}_3) = 1.42 \text{ g/ml}$ 。
- 6.5 硝酸溶液：1+9，用硝酸（6.4）配制。
- 6.6 过氧化氢： $\omega(\text{H}_2\text{O}_2) = 30\%$ 。
- 6.7 氯化铵 $[\text{NH}_4\text{Cl}]$ 。
- 6.8 氯化铵溶液： $\rho(\text{NH}_4\text{Cl}) = 100 \text{ g/L}$ 。

准确称取 10 g 氯化铵（6.7），用少量水溶解后全量转移到 100 ml 容量瓶中，用水定容至标线，摇匀。

- 6.9 重铬酸钾 $[\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7]$ ：基准试剂。
- 6.10 铬标准贮备液： $\rho(\text{Cr}) = 1000 \text{ mg/L}$ 。

准确称取预先在 $120^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ 烘干 2h 并恒重的 0.2829 g 重铬酸钾（6.9），用少量水溶解后全量转移到 100 ml 容量瓶中，加入 0.5 ml 硝酸（6.3），用水定容至标线，摇匀。室温暗处保存于聚乙烯瓶或硼硅酸盐玻璃瓶中并使 pH 值在 1~2 之间，可保存 1 年。或购买市售有证标准物质。

- 6.11 铬标准使用液： $\rho(\text{Cr}) = 50.0 \text{ mg/L}$ 。

移取 5.00 ml 铬标准贮备液(6.10)至 100 ml 容量瓶中，加入 0.1 ml 硝酸（6.3），用水稀释至标线。可保存 1 个月。

- 6.12 燃气：乙炔，纯度 $\geq 99.6\%$ 。
- 6.13 助燃气：空气，进入燃烧器之前应经过适当过滤以除去其中的水、油和其它杂质。
- 6.14 滤膜：孔径为 $0.45 \mu\text{m}$ 的醋酸纤维或聚乙烯滤膜。

7 仪器和设备

- 7.1 火焰原子吸收分光光度计及相应的辅助设备。
- 7.2 光源：铬空心阴极灯或具有 357.9 nm 的连续光源。
- 7.3 微波消解仪：微波功率为 $600 \text{ W} \sim 1500 \text{ W}$ ；温控精度能达到 $\pm 2.5^\circ\text{C}$ ；配备微波消解罐。
- 7.4 温控电热板：温控范围为室温 $\sim 200^\circ\text{C}$ 。
- 7.5 样品瓶：500 ml，聚乙烯瓶或硬质玻璃瓶。
- 7.6 一般常用实验室仪器和设备。

8 样品

8.1 样品的采集

样品采集参照 HJ/T 91 和 HJ/T 164 的相关规定执行，可溶性铬和总铬的样品应分别采集。

8.2 样品的保存

8.2.1 可溶性铬样品

样品采集后尽快用 $0.45 \mu\text{m}$ 的滤膜（6.14）过滤，弃去初始的滤液。收集所需体积的滤液于样品瓶中。每 100 ml 滤液中加入 1 ml 硝酸（6.3），14 天内测定。

8.2.2 总铬样品

样品采集后加入硝酸（6.3）酸化至 $\text{pH} \leq 2$ ，14 天内测定。

8.3 试样的制备

8.3.1 可溶性铬试样

量取一定体积的水样于 50 ml 容量瓶中，加入 5 ml 氯化铵溶液（6.8）和 3 ml 盐酸溶液（6.2），用水稀释至标线。

8.3.2 总铬试样

（1）电热板消解法

量取 50.0 ml 混合均匀的水样于 150 ml 烧杯或锥形瓶中，加入 5 ml 硝酸（6.3），置于温控电热板（7.4）上，盖上表面皿或小漏斗，保持电热板温度 $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，不沸腾加热回流 30 min，移去表面皿，蒸发至溶液为 5 ml 左右时停止加热。待冷却后，再加入 5 ml 硝酸（6.3），盖上表面皿，继续加热回流。如果有棕色的烟生成，重复这一步骤（每次加入 5ml 硝酸），直到不再有棕色的烟生成，将溶液蒸发至 5 ml 左右。待上述溶液冷却后，缓慢加入 3 ml 过氧化氢（6.6），继续盖上表面皿，并保持电热板温度 $95\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，加热至不再有大量气泡产生，待溶液冷却，继续加入过氧化氢（6.6），每次为 1 ml，直至只有细微气泡或大致外观不发生变化，移去表面皿，继续加热，直到溶液体积蒸发至约 5ml。溶液冷却后，用适量水淋洗内壁至少 3 次，转移至 50ml 容量瓶中，加入 5 ml 氯化铵溶液（6.8）和 3 ml 盐酸溶液（6.2）用水稀释至标线。

（2）微波消解法

样品消解参照 HJ 678 的相关方法执行，消解液转移到 50 ml 容量瓶中，加入 5 ml 氯化铵溶液（6.8）和 1 ml 盐酸溶液（6.2）用水稀释定容至标线。低浓度样品也可用电热板加热浓缩，转移至 25 ml 容量瓶中，加入 2.5 ml 氯化铵溶液（6.8）和 0.5 ml 盐酸溶液（6.2）用水稀释定容至标线。

注 1：高浓度样品需稀释后测定，按照附录 A 的方法判断是否存在基体干扰。

8.4 空白试样的制备

可溶性铬空白试样，用水代替样品，按照 8.3.1 的步骤制备。

总铬空白试样，用水代替样品，按照 8.3.2 的步骤制备。

9 分析步骤

9.1 仪器调试

依据仪器操作说明书调节仪器至最佳工作状态，参考测量条件见表 1。

表 1 参考测量条件

测定波长, nm	357.9
通带宽度, nm	0.2
燃烧器高度, mm	10
火焰类型	空气-乙炔火焰, 富燃还原型

注 2：点燃空气-乙炔火焰后，应使燃烧器温度达到热平衡后方可进行测定。

注 3：火焰类型和燃烧器高度对于测定铬的灵敏度有很大影响，因此，应严格控制乙炔和空气的比例，调节燃烧器高度。

9.2 标准曲线的建立

分别移取 0.00, 0.50, 1.00, 2.00, 3.00, 4.00, 5.00 ml 铬标准使用液 (6.11) 于 50 ml 容量瓶中, 分别加入 5 ml 氯化铵溶液 (6.8) 和 3 ml 盐酸溶液 (6.2), 用水定容至标线, 摇匀, 标准系列质量浓度分别为 0, 0.50, 1.00, 2.00, 3.00, 4.00 和 5.00 mg/L。按照 (9.1) 的条件, 由低质量浓度到高质量浓度依次测量标准系列溶液的吸光度。

以铬的质量浓度 (mg/L) 为横坐标, 以其对应的扣除零浓度后的吸光度为纵坐标, 建立标准曲线。

9.3 试样测定

按照与标准曲线相同步骤测量试样的吸光度。

9.4 空白试验

按照与试样测定 (9.3) 相同步骤测量空白试样的吸光度。

10 结果计算与表示

10.1 结果计算

样品中铬的质量浓度 ρ , 按照式 (1) 进行计算。

$$\rho = \frac{(\rho_1 - \rho_0) \times V_1 \times f}{V} \quad (1)$$

式中: ρ — 样品中可溶性铬或总铬的质量浓度, mg/L;

ρ_1 — 由标准曲线得到的试样中可溶性铬或总铬的质量浓度, mg/L;

ρ_0 — 由标准曲线得到的空白试样中可溶性铬或总铬的质量浓度, mg/L;

V_1 — 试样制备后定容体积, ml;

V — 取样体积, ml;

f — 稀释倍数。

10.2 结果表示

测定结果小于 1 mg/L 时, 保留小数点后两位, 测量结果大于等于 1 mg/L 时, 保留三位有效数字。

11 精密度和准确度

11.1 精密度

六家实验室对铬质量浓度分别为 0.20 mg/L、2.50 mg/L 和 4.50 mg/L 的统一标准溶液进行可溶性铬的 6 次重复测定, 实验室内相对标准偏差为 1.7%~6.2%、0.1%~2.0%、0.1%~2.7%, 实验室间相对标准偏差为 9.4%、1.0%和 0.9%; 重复性限 r 为 0.02 mg/L、0.10 mg/L 和 0.17 mg/L; 再现性限 R 为 0.06 mg/L、0.11 mg/L 和 0.19 mg/L。

六家实验室对总铬质量浓度分别为 0.19 mg/L、1.53 mg/L 和 2.08 mg/L 的地表水、生活污水和工业废水用电热板消解法进行 6 次重复测定, 实验室内相对标准偏差分别为 2.4%~6.6%、0.8%~2.7%、0.3%~6.8%; 实验室间相对标准偏差为 3.3%、3.2%和 9.0%; 重复性限 r 分别为 0.02 mg/L、0.06 mg/L 和 0.16 mg/L; 再现性限 R 分别为 0.03 mg/L、0.15 mg/L 和 0.55 mg/L。

六家实验室对总铬质量浓度分别为 0.19 mg/L、1.53 mg/L 和 2.08 mg/L 的地表水、生活污

水和工业废水用微波消解法进行 6 次重复测定, 实验室内相对标准偏差分别为 2.7%~6.3%、0.7%~3.0%、0.6%~5.5%, 实验室间相对标准偏差为 4.6%、6.2%和 7.3%; 重复性限 r 为 0.02 mg/L、0.08 mg/L 和 0.13 mg/L; 再现性限 R 为 0.03 mg/L、0.28 mg/L 和 0.43 mg/L。

11.2 准确度

六家实验室对总铬质量浓度分别为 0.19 mg/L、1.53 mg/L 和 2.08 mg/L 的地表水、生活污水和工业废水用电热板消解法进行 6 次加标测定, 加标浓度分别为 0.20 mg/L、1.50 mg/L 和 2.00 mg/L, 加标回收率分别为 95.1%~107%, 89.2%~103%, 99.0%~104%; 加标回收率最终值分别为 $97.6\% \pm 11.2\%$, $98.4\% \pm 10.6\%$, $101\% \pm 3.8\%$ 。

六家实验室对总铬质量浓度分别为 0.19 mg/L、1.53 mg/L 和 2.08 mg/L 的地表水、生活污水和工业废水用微波消解法进行 6 次加标测定, 加标浓度分别为 0.20 mg/L、1.50 mg/L 和 2.00 mg/L, 加标回收率分别为 91.2%~107%, 90.7%~106%, 97.0%~107%; 加标回收率最终值 $96.0\% \pm 11.6\%$, $97.6\% \pm 11.2\%$, $101\% \pm 7.0\%$ 。

12 质量保证和质量控制

12.1 每批样品应至少做一个实验室空白, 其测定结果应低于方法检出限。

12.2 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。

12.3 每分析 10 个样品应进行一次仪器零点校正。

12.4 每 10 个样品应分析一个校准曲线的中间点浓度标准溶液, 其测定结果与校准曲线该点质量浓度的相对偏差应小于 10%。否则, 需重新绘制校准曲线。

12.5 每批样品应至少测定 10% 的平行双样, 样品数量少于 10 时, 应至少测定一个平行双样, 测定结果相对偏差小于 20%。

12.6 每批样品应至少测定 10% 的基体加标样品, 样品数量少于 10 时, 应至少测定一个加标样品, 加标回收率应在 85%~115% 之间。

13 废物处理

本实验产生的废液应妥善保管, 不得随意丢弃, 集中收集送往有资质的单位处置。

14 注意事项

实验所用的玻璃器皿、聚乙烯容器等不得使用重铬酸钾洗液清洗, 需先用洗涤剂洗净, 再用硝酸溶液 (6.5) 浸泡 24h 以上, 使用前再依次用自来水和实验用水洗净。

附录 A

（规范性附录）

基体干扰检查方法

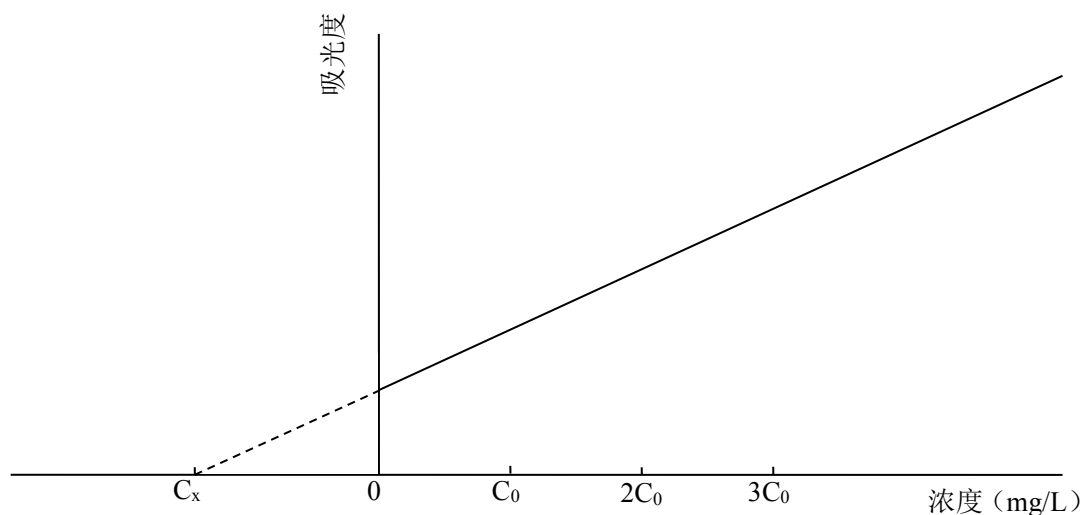
此方法适用于有一定浓度的样品。取两份相同水样，其中一份稀释 5 倍（1+4），稀释样品的测定值（不得小于检出限的 10 倍）乘以稀释倍数与未稀释样品测定值作比较，相对偏差在 $\pm 10\%$ 范围内视为无干扰。否则，表明有化学或物理干扰存在，可采取稀释或标准加入法消除。

当样品浓度低于上述要求，可用标准加入法曲线斜率与标准曲线斜率作比较，相对偏差在 $\pm 5\%$ 范围内视为无干扰。否则，表明有基体干扰存在。

附录 B
(规范性附录)
标准加入法

B.1 校准曲线的绘制

分别量取四份等量的待测试样，配制总体积相同的四份溶液。第 1 份不加标准溶液，第 2、3、4 份分别按比例加入不同浓度的标准溶液，四份溶液的浓度分别为： C_X 、 C_X+C_0 、 C_X+2C_0 、 C_X+3C_0 ；加入标准溶液 C_0 的浓度应约等于 0.5 倍量的试样浓度即 $C_0 \approx 0.5C_X$ 。用空白溶液调零，在相同测定条件下依次测定四份溶液的吸光度。以吸光度为纵坐标，加入标准溶液的浓度为横坐标，绘制校准曲线，曲线反向延伸与浓度轴的交点即为待测试样的浓度。待测试样浓度与对应吸光度的关系见附图 B.1。



附图 B.1 待测试样浓度与对应吸光度的关系图

B.2 注意事项

- B.2.1 本方法只适用于待测样品浓度与吸光度呈线性的区域。
- B.2.2 加入标准溶液后所引起的体积误差不应超过 0.5%。
- B.2.3 本方法只能消除基体效应带来的影响，不能消除背景吸收的影响。
- B.2.4 干扰效应须不随待测元素与基体的浓度比值的变化而变化。加入的标准与待测元素在所选的测量条件下应有相同的分析响应。

附录 C
(资料性附录)

标准加入法的适用性判断

测定待测试样的吸光度为 A ，从校准曲线上查得浓度为 x 。再向待测试样中加入标准溶液，加标浓度为 s ，测定其吸光度为 B ，从校准曲线上查得浓度为 y 。按照公式 (C.1) 计算待测试样的含量 c ：

$$c = \left(\frac{s}{y-x} \right) \times x \quad (\text{C.1})$$

当不存在基体效应时， $s/(y-x)$ 应为 1，即 $c=x$ ，此时可用标准溶液校准曲线法。当存在基体效应时， $s/(y-x)$ 在 0.5~1.5 之间，可用标准加入法， $s/(y-x)$ 超出此范围时，标准加入法不适用，必须预先分离基体后才能进行测定。