ICS 73.080
D59

DZ

中华人民共和国地质矿产行业标准

DZ/T 0064.17—2021
代替 DZ/T 0064.17-1993

地下水质分析方法 第17部分：总铬和六价铬量的测定 二苯碳酰二肼分光光度法

Methods for analysis of groundwater quality
——Part 17：Determination of total chromium and chromium(Ⅵ) content
—1,5 Diphenylcarbahydrazide spetrophotometry

2021－02－22 发布　　2021－07－01 实施

中华人民共和国自然资源部　发布

前　言

DZ/T 0064《地下水质分析方法》分为85个部分：

——第1部分：一般要求

——第2部分：水样的采集和保存

——第3部分：温度的测定 温度计（测温仪）法

——第4部分：色度的测定 铂-钴标准比色法

——第5部分：pH值的测定 玻璃电极法

——第6部分：电导率的测定 电极法

——第7部分：Eh值的测定 电位法

——第8部分：悬浮物的测定 重量法

——第9部分：溶解性固体总量的测定 重量法

——第10部分：砷量的测定 二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法

——第11部分：砷量的测定 氢化物发生-原子荧光光谱法

——第12部分：钙和镁量的测定 火焰原子吸收分光光度法

——第13部分：钙量的测定 乙二胺四乙酸二钠滴定法

——第14部分：镁量的测定 乙二胺四乙酸二钠滴定法

——第15部分：总硬度的测定 乙二胺四乙酸二钠滴定法

——第17部分：总铬和六价铬量的测定 二苯碳酰二肼分光光度法

——第18部分：总铬和六价铬量的测定 催化极谱法

——第20部分：铜、铅、锌、镉、镍和钴量的测定 螯合树脂交换富集-火焰原子吸收分光光度法

——第21部分：铜、铅、锌、镉、镍、铬、钼和银量的测定 无火焰原子吸收分光光度法

——第22部分：铜、铅、锌、镉、锰、铬、镍、钴、钒、锡、铍和钛量的测定 电感耦合等离子体发射光谱法

——第23部分：铁量的测定 二氮杂菲分光光度法

——第24部分：铁量的测定 硫氰酸盐分光光度法

——第25部分：铁量的测定 火焰原子吸收分光光度法

——第26部分：汞量的测定 冷原子吸收分光光度法

——第27部分：钾和钠量的测定 火焰发射光谱法

——第28部分：钾、钠、锂和铵量的测定 离子色谱法

——第29部分：锂量的测定 火焰发射光谱法

——第30部分：锂量的测定 火焰原子吸收分光光度法

——第31部分：锰量的测定 过硫酸铵分光光度法

——第32部分：锰量的测定 火焰原子吸收分光光度法

——第33部分：钼量的测定 催化极谱法

——第36部分：铷和铯量的测定 火焰发射光谱法

——第37部分：硒量的测定 催化极谱法

——第38部分：硒量的测定 氢化物发生-原子荧光光谱法

——第39部分：锶量的测定 火焰发射光谱法

——第42部分：钙、镁、钾、钠、铝、铁、锶、钡和锰量的测定 电感耦合等离子体发射光谱法

——第43部分：酸度的测定 滴定法

——第44部分：硼量的测定 H酸-甲亚胺分光光度法

——第45部分：硼量的测定 甘露醇碱滴定法

——第46部分：溴化物的测定 溴酚红分光光度法
——第47部分：游离二氧化碳的测定 滴定法
——第48部分：侵蚀性二氧化碳的测定 滴定法
——第49部分：碳酸根、重碳酸根和氢氧根的测定 滴定法
——第50部分：氯化物的测定 银量滴定法
——第51部分：氯化物、氟化物、溴化物、硝酸盐和硫酸盐的测定 离子色谱法
——第52部分：氰化物的测定 吡啶-吡唑啉酮分光光度法
——第53部分：氟化物的测定 茜素络合物分光光度法
——第54部分：氟化物的测定 离子选择性电极法
——第55部分：碘化物的测定 催化还原分光光度法
——第56部分：碘化物的测定 淀粉分光光度法
——第57部分：氨氮的测定 纳氏试剂分光光度法
——第58部分：硝酸盐的测定 二磺酸酚分光光度法
——第59部分：硝酸盐的测定 紫外分光光度法
——第60部分：亚硝酸盐的测定 分光光度法
——第61部分：磷酸盐的测定 磷铋钼蓝分光光度法
——第62部分：硅酸的测定 硅钼黄分光光度法
——第63部分：硅酸的测定 硅钼蓝分光光度法
——第64部分：硫酸盐的测定 乙二胺四乙酸二钠-钡滴定法
——第65部分：硫酸盐的测定 比浊法
——第66部分：硫化物的测定 碘量法
——第67部分：硫化物的测定 对氨基二甲基苯胺分光光度法
——第68部分：耗氧量的测定 酸性高锰酸钾滴定法
——第69部分：耗氧量的测定 碱性高锰酸钾滴定法
——第70部分：耗氧量的测定 重铬酸钾滴定法
——第71部分：α-六六六、β-六六六、γ-六六六、δ-六六六、六氯苯、p, p′-滴滴伊、p, p′-滴滴滴、o,p′-滴滴涕和p,p′-滴滴涕的测定 气相色谱法
——第72部分：敌敌畏、甲拌磷、乐果、甲基对硫磷、马拉硫磷、毒死蜱和对硫磷的测定 气相色谱法
——第73部分：挥发性酚的测定 4-氨基安替吡啉分光光度法
——第74部分：氡气、氢气、氧气、氩气、氮气、甲烷、一氧化碳、二氧化碳和硫化氢的测定 气相色谱法
——第75部分：镭和氡放射性的测定 射气法
——第76部分：总α和总β放射性的测定 放射化学法
——第77部分：^{18}O的测定 CO_2-H_2O平衡-气体同位素质谱法
——第78部分：氘的测定 金属锌还原—气体同位素质谱法
——第79部分：氚的测定 放射化学法
——第80部分：锂、铷、铯等40个元素量的测定 电感耦合等离子体质谱法
——第81部分：汞量的测定 原子荧光光谱法
——第82部分：钠量的测定 火焰原子吸收分光光度法
——第83部分：铜、锌、镉、镍和钴量的测定 火焰原子吸收分光光度法
——第84部分：锶量的测定 火焰原子吸收分光光度法
——第85部分：挥发性酚的测定 流动注射在线蒸馏法
——第86部分：氰化物的测定 流动注射在线蒸馏法
——第87部分：^{13}C的测定 在线磷酸酸解-气体同位素质谱法
——第88部分：^{14}C的测定 合成苯-液体闪烁计数法
——第89部分：氘的测定 在线高温热转换-气体同位素质谱法
——第90部分：^{18}O的测定 在线CO_2-H_2O平衡-气体同位素质谱法

——第91部分：二氯甲烷、氯乙烯、1,1-二氯乙烷等24种挥发性卤代烃类化合物的测定 吹扫捕集/气相色谱-质谱法

本部分为 DZ/T 0064 的第 17 部分。

本部分按照 GB/T 1.1—2009 和 GB/T 20001.4—2015 给出的规则起草。

本部分代替 DZ/T 0064.17—1993《地下水质检验方法 二苯碳酰二肼分光光度法测定铬》。

本部分与 DZ/T 0064.17—1993 相比，主要变化如下：

——标准名称改为“地下水质分析方法 第 17 部分：总铬和六价铬量的测定 二苯碳酰二肼分光光度法”；

——增加了警示内容；

——以定量限代替最低检测质量；

——增加了规范性引用文件；

——完善了方法原理；

——增加了质量保证与控制内容；

本部分由中华人民共和国自然资源部提出。

本部分由全国自然资源与国土空间规划标准化技术委员会归口。

本部分起草单位：中国地质科学院水文地质环境地质研究所。

本部分主要起草人：桂建业、张莉。

本部分所代替标准的历次版本发布情况为：

——DZ/T 0064.17—1993。

地下水质分析方法
第17部分：总铬和六价铬量的测定
二苯碳酰二肼分光光度法

警示——本部分的操作人员应具有正规的实验室实践经验。本章节内容并未指出所有可能的安全问题。使用者有责任采取适当的安全和健康措施，并保证符合国家有关法规规定的条件。

1 范围

DZ/T 0064的本部分规定了二苯碳酰二肼分光光度法测定地下水中总铬和六价铬的方法。

DZ/T 0064的本部分适用于地下水资源调查、评价、监测和利用等水样中总铬和六价铬的测定。

本方法总铬和六价铬定量限为0.004 mg/L，测定范围为0.004 mg/L～0.08 mg/L。含量高于此范围可稀释后测定。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅所注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

DZ/T 0130 地质矿产实验室测试质量管理规范

3 原理

在微酸性溶液中，六价铬与二苯碳酰二肼作用生成红紫色的络合物，络合物在波长540 nm处有最大吸收，其吸光度与水中的六价铬的质量浓度成正比。在酸性条件下，用高锰酸钾将三价铬氧化为六价铬，过量的高锰酸钾用叠氮化钠还原后，六价铬与二苯碳酰二肼作用生成红紫色的络合物，在相同的波长下测定总铬的含量。

4 试剂或材料

警示——硫酸溶液具有强腐蚀性和强氧化性！配制时应在通风橱进行，将硫酸缓慢加入水中。叠氮化钠亦具有毒性和可爆炸性，并且与酸反应可以生成毒性和爆炸性更强的物质，操作时应配带相应的防护用品。

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准的分析纯试剂。

4.1 纯水，符合GB/T 6682 规定的二级水。

4.2 叠氮化钠（NaN_3）溶液（5 g/L），现用现配。

4.3　硫酸溶液（1+5）：在通风橱内，将浓硫酸与水以 1:5 的比例混合，将硫酸缓慢倒入水中，并用玻璃棒不断搅拌，以防止大量放热而沸腾。最后将混合好的溶液转移至合适的器皿中保存。

4.4　高锰酸钾溶液（30 g/L）。

4.5　氢氧化钠溶液（80 g/L）。

4.6　氢氧化钠溶液（40 g/L）。

4.7　氢氧化钠溶液（240 g/L）。

4.8　二苯碳酰二肼溶液（0.4 g/L）：称取二苯碳酰二肼[$CO(NHNHC_6H_5)_2$]0.1 g，加入乙醇 50 mL 使其溶解，再加硫酸溶液（1+9）200 mL，贮于棕色瓶中，于 4 ℃左右保存在冰箱内。此试液应为无色，变色后不能使用。

4.9　六价铬标准贮备溶液[$\rho(Cr^{6+})$=100.0 mg/L]：称取在 110 ℃经 2 h 烘干过的基准重铬酸钾（$K_2Cr_2O_7$）0.1414 g，加纯水溶解，移入 500 mL 棕色容量瓶中，以纯水定容至刻度。

4.10　六价铬标准使用溶液[$\rho(Cr^{6+})$=1.0 mg/L]：吸取六价铬标准贮备溶液（4.9）1.0 mL 于 100 mL 棕色容量瓶中，用纯水定容至刻度。

4.11　酚酞酒精溶液（10 g/L）：称量 1 g 酚酞溶解于 100 mL 酒精中。

5　仪器设备

分光光度计。

6　试验步骤

6.1　六价铬的测定

6.1.1　样品分析

取原水样 50 mL 于 50 mL 比色管中，加酚酞溶液（4.11）1 滴，用氢氧化钠溶液（4.5）中和至微红色，加入二苯碳酰二肼溶液（4.8）2.50 mL，摇匀，放置 10 min，在波长 540 nm 处，用 3 cm 比色杯，以试剂空白作参比，测量吸光度。

6.1.2　空白试验

取 50 mL 纯水代替样品，按 6.1.1 步骤与样品同时进行测定。

6.1.3　校准曲线的绘制

吸取六价铬标准使用溶液（4.10）0 mL，0.20 mL，0.40 mL，1.00 mL，2.00 mL 和 4.00 mL 于一系列 50 mL 比色管中，用纯水稀释至刻度，以下步骤按 6.1.1 进行。其标准溶液中所含六价铬的质量分别为 0 μg，0.20 μg，0.40 μg，1.00 μg，2.00 μg 和 4.00 μg。以六价铬的质量为横坐标，吸光度为纵坐标绘制校准曲线。

6.2　总铬的测定

6.2.1　样品分析

取 50.0 mL 水样于烧杯中，加入硫酸溶液（4.3）4 mL，逐滴加入高锰酸钾溶液（4.4）至呈明显紫色，煮沸 5 min～10 min（如紫色退尽，应再加高锰酸钾溶液至有明显紫色为止）。趁热滴加叠氮化钠溶液（4.2）1 滴～2 滴，慢慢摇动，使高锰酸钾紫色退去，如紫色不退，可再加叠氮化钠溶液（4.2）1 滴～2 滴，直至紫色退去。取下烧杯，待完全冷却后，加氢氧化钠溶液（4.7）中和，最后用氢氧化钠溶液（4.6）调至中性。转入 50 mL 比色管中，用纯水稀释至刻度，然后按 6.1.1 步骤进行。

6.2.2 空白试验

取 50.0 mL 纯水于烧杯中，按 6.2.1 步骤与试样同时进行测定。

6.2.3 校准曲线的绘制

吸取六价铬标准使用溶液（4.10）0 mL，0.20 mL，0.40 mL，1.00 mL，2.00 mL 和 4.00 mL 于一系列 50 mL 比色管中，以下步骤按 6.2.1 进行。其标准溶液中所含六价铬的质量分别为 0 μg，0.20 μg，0.40 μg，1.00 μg，2.00 μg 和 4.00 μg。以六价铬的质量为横坐标，吸光度为纵坐标绘制校准曲线。

从校准曲线上查得的六价铬的质量即为总铬的质量。

7 试验数据处理

按公式（1）分别计算六价铬或总铬质量浓度。

$$\rho(\mathrm{Cr})=\frac{m}{V} \qquad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots (1)$$

式中：

ρ(Cr)———水样中六价铬或总铬的质量浓度，单位为毫克每升（mg/L）；

m———从校准曲线上查得试样中六价铬或总铬的质量，单位为微克（μg）；

V———所取水样体积，单位为毫升（mL）。

8 精密度和准确度

同一实验室测定含铬为 0.080 mg/L 的水样，5 次测定的相对标准偏差为 1.3%。

9 质量保证与控制

9.1 每批样品（一般 20 个样品为一批）至少做 1 个空白样品分析，结果应小于分析方法的定量限。

9.2 每批样品至少抽取 10%的试样做加标回收实验，分析结果应符合 DZ/ T 0130 中“水样分析”部分准确度控制的规定。

9.3 每批样品随机抽取 20%的试样作为检查分析样，分析结果应符合 DZ/ T 0130 中“水样分析”部分精密度控制的规定。

9.4 每测定 20 个样品后，测定 1 个校准溶液，校准溶液的浓度值取校准曲线的中间点。测定结果的相对偏差小于 5%，否则重新绘制校准曲线。