ICS 73.080
D59

DZ

中华人民共和国地质矿产行业标准

DZ/T 0064.18—2021
代替 DZ/T 0064.18-1993

地下水质分析方法 第18部分：总铬和六价铬量的测定 催化极谱法

Methods for analysis of groundwater quality
—Part 18：Determination of total chromium and chromium(VI) content
—Catalytic polarographic method

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 18 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 0064.18—1993《地下水质检验方法　催化极谱法测定铬》。

本部分与 DZ/T 0064.18—1993 相比，主要变化如下：

——标准名称改为“地下水质分析方法 第 18 部分: 总铬和六价铬量的测定 催化极谱法”；

——增加了警示内容；

——增加了规范性引用文件；

——以定量限代替了最低检测质量；

——完善了方法原理；

——修改了计算公式；

——增加了质量保证与控制内容；

——在附录中增加了温度控制要求；

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、张永涛、张莉。

本部分所代替标准的历次版本发布情况为：

——DZ/T 0064.18—1993。

地下水质分析方法
第18部分：总铬和六价铬量的测定
催化极谱法

警示——使用本部分的人员应有正规实验室工作的实践经验。汞及汞蒸气有毒，应小心操作，收集废液并安装下排风装置。本部分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的本部分规定了催化极谱法测定地下水中总铬和六价铬含量的方法。

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含量的测定。

本方法总铬和六价铬定量限为0.4 μg /L，测定范围为0.4 μg/L～20.0 μg /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pH为9.1的a,a′-联吡啶-亚硝酸钠-氯化铵-氢氧化铵体系中，铬(Ⅵ)在-1.10 V处，能产生十分灵敏的催化波，其峰电流与总铬的浓度成正比。在pH为4.7～7的介质中，通过735阳离子交换树脂分离三价铬后，在上述体系中，测定六价铬的峰电流。

4 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试剂。

4.1 纯水，符合GB/T 6682 规定的二级水。

4.2 盐酸溶液(1+2)。

4.3 氢氧化钠溶液[c(NaOH)=0.5 mol/L]：称取NaOH20.0 g溶于1 L纯水中，混合均匀。

4.4 乙醇溶液（1+1）。

4.5 盐酸溶液[c(HCl)=0.5 mol/L]：量取盐酸（ρ_{20}=1.19 g/mL）42 mL溶于1 L纯水中，混合均匀。

4.6　735 阳离子交换树脂：先用纯水浸泡，漂洗后，用盐酸溶液(4.2)浸泡 1 天～2 天；用纯水洗至中性，浸泡于纯水中。

4.7　CyDTA 溶液[c(CyDTA)=0.01 mol/L]：称取 1,2-环己二胺四乙酸($C_{14}H_{22}O_8N_2 \cdot H_2O$)0.36 g 溶于 100 mL 纯水中，难溶解时，可加 1 滴～2 滴氢氧化铵溶液助溶。

4.8　混合溶液：称取氯化铵(NH_4Cl)12.84 g，优级纯亚硝酸钠($NaNO_2$)17.8 g，a,a′-联吡啶($C_{10}H_8N_2$)2.52 mg，亚硫酸钠(Na_2SO_3)4 g 溶于纯水中，加氢氧化铵溶液(ρ_{20}=0.91 g/mL)25.6 mL，移入 200 mL 棕色容量瓶中定容。

4.9　2,4-二硝基酚溶液(1 g/L)：称取 2,4-二硝基酚 0.1 g 溶于 100 mL 乙醇溶液 (4.4)中。

4.10　铬标准贮备溶液[$\rho(Cr^{6+})$=100.0 mg/L]：称取经 110 ℃烘干 2 h 的基准重铬酸钾($K_2Cr_2O_7$)0.1414 g，加纯水溶解，移入 500 mL 棕色容量瓶中定容。

4.11　铬标准中间溶液[$\rho(Cr^{6+})$=1.0 mg/L]：吸取铬标准贮备溶液(4.10)1.0 mL 于 100 mL 棕色容量瓶中，用纯水定容至刻度。

4.12　铬标准使用溶液[$\rho(Cr^{6+})$=10.0 μg/L]：吸取铬标准中间溶液(4.11)1.0 mL 于 100 mL 棕色容量瓶中，用纯水定容至刻度。

5　仪器设备

5.1　极谱仪，银片作参比电极。

5.2　交换柱：用颈长 10 cm、内径 5 mm 玻璃漏斗，在下端塞上脱脂棉，然后装入 5 cm 高的 735 阳离子交换树脂(4.6)，上端用脱脂棉塞好。用氢氧化钠溶液(4.3)10 mL 淋洗后，以纯水洗至中性(用 pH 试纸检查)。

6　试验步骤

6.1　总铬的测定

取水样 10.00 mL 于 25 mL 容量瓶中，加 CyDTA 溶液(4.7)3 滴，摇匀。加混合溶液(4.8)2.5 mL，用纯水定容，放置 30 min。以银片为参比电极，于起始电位-1.10 V 扫描，测定总铬的导数波。

6.2　六价铬的测定

取水样 10.00 mL 于 50 mL 烧杯中，如水样 pH 值在 4.7～7 之间，可直接倒入交换柱(5.2)中分离三价铬；若水样 pH<4.7 或 pH>7 时，加 2,4-二硝基酚溶液(4.9)1 滴，用盐酸溶液(4.2)或氢氧化钠溶液(4.3)调节 pH 值为 4.7～7(指示剂变黄)后，倒入交换柱中分离三价铬。以 25 mL 容量瓶盛接流出溶液(应仍为黄色)，用少量纯水洗烧杯及交换柱。以下步骤同 6.1。

6.3　空白试验

以 10.00 mL 纯水代替水样，以下步骤同 6.1 或 6.2。

6.4　校准曲线的绘制

吸取铬标准使用溶液(4.12) 0 mL，0.40 mL，1.00 mL，2.00 mL，4.00 mL，8.00 mL，16.00 mL 和

20.00 mL 于一系列 25 mL 容量瓶中，以下步骤同 6.1。此标准系列中铬的质量浓度分别为 0 μg/L，0.16 μg/L，0.40 μg/L，0.80 μg/L，1.60 μg/L，3.20 μg/L，6.40 μg/L 和 8.00 μg/L。以铬的质量浓度为横坐标，峰电流值为纵坐标绘制校准曲线。

7 试验数据处理

按公式（1）分别计算六价铬或总铬的质量浓度：

$$\rho(\mathrm{Cr})=\frac{\rho_1\times V_1}{V} \quad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots (1)$$

式中：

ρ(Cr)———水样中六价铬或总铬的质量浓度，单位为微克每升（μg/L）；

ρ_1———从校准曲线上查得试样中六价铬或总铬的质量浓度，单位为微克每升（μg/L）；

V_1———测定时样品的体积，单位为毫升（mL）；

V———所取水样体积，单位为毫升（mL）。

8 精密度和准确度

同一实验室测定总铬含量为4.78 μg/L时，平行测定15次的相对标准偏差为4.7%；测定六价铬含量为0.20 μg/L水样时，平行测定10次的相对标准偏差为8.6%。对含铬量为0.2 μg/L～0.5 μg/L的水样加六价铬0.02 μg 的回收率为95%～110%。

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。

附 录 A
（资料性附录）
注意事项

A.1 铁含量大于 0.12 mg/L时，将产生严重的负干扰，可加入少量CyDTA（1,2-环己二胺四乙酸）掩蔽三价铁。

A.2 加入CyDTA溶液 3 滴，可消除 5 mg/L铁的干扰，加入多时反而使铬的催化波偏高。含铁量大于 5 mg/L时，应少取水样测定。

A.3 当水中有机物含量较高时，应用硝酸消化处理后测定。

A.4 离子交换树脂的再生，可用 2 mL盐酸洗脱被树脂吸附的阳离子，再用纯水洗至中性后，用氢氧化钠溶液（3.2）10 mL淋洗、转型。以保证三价铬的交换分离。

A.5 动力催化是具有高灵敏度的检测技术，对试剂浓度、反应时间、温度等条件要求较严。本方法中较适宜的温度范围为 20 ℃～30 ℃，并保持测定时温度一致。测得的为包括有机硒在内的总硒量。