

ICS  
N

# 团 体 标 准

T/CWEC XXX-2020

T/CAQI XXX-2020

---

水质 三价铬和六价铬的测定

高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱联用法

Water quality - Determination of Cr(III) and Cr(VI) – method  
using high-performance liquid chromatography hyphenated to  
inductively coupled plasma mass spectrometry (HPLC-ICP-MS)

(征求意见稿)

2021-xx-xx 发布

2021-xx-xx 实施

---

中国水利企业协会 发布  
中国质量检验协会

## 目 次

前 言 .....	III
1 范围.....	1
2 规范性引用文件.....	1
3 术语和定义.....	1
4 原理.....	1
5 试剂和材料.....	1
6 仪器设备.....	2
7 样品.....	2
7.1 样品采集.....	2
7.2 样品保存.....	2
8 测定步骤.....	3
8.1 样品处理.....	3
8.2 仪器参考条件.....	3
8.3 标准工作曲线的绘制.....	3
8.4 测定.....	3
8.5 空白试验.....	4
9 结果计算与表示.....	4
9.1 结果计算.....	4
9.2 结果表示.....	4
10 精密度和正确度.....	4
10.1 精密度.....	4
10.2 正确度.....	4
11 质量控制和质量保证.....	5
12 注意事项.....	5
附录 A（资料性）Cr(III)和 Cr(VI)的标准物质色谱图.....	7
参考文献.....	8

## 前 言

本文件按照 GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第 1 部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利，本文件的发布机构不承担识别这些专利的责任。

本文件主编单位：中国水利水电科学研究院

本标准参编单位：北京师范大学、中国环境监测总站、中国环境科学研究院、水利部长江水利委员会水文局、生态环境部长江流域生态环境监督管理局生态环境监测与科学研究中心、赛默飞世尔科技（中国）有限公司、安捷伦科技有限公司、青岛中质脱盐质量检测有限公司

本标准主要起草人：

# 水质 三价铬和六价铬的测定 高效液相色谱-电感耦合等离 子体质谱联用法

## 1 范围

本标准规定了高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱联用法测定水中 Cr(III)和 Cr(VI)的方法。

本标准适用于地表水、地下水和生活饮用水中 Cr(III)和 Cr(VI)含量的同时分离测定。

本标准方法 Cr(III)和 Cr(VI)的检出限分别为：0.06  $\mu\text{g/L}$  和 0.05  $\mu\text{g/L}$ ，测定下限分别为 0.24  $\mu\text{g/L}$  和 0.20  $\mu\text{g/L}$ 。

## 2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件。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 5750.2 生活饮用水标准检验方法 水样的采集与保存

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

SL 219 水环境监测规范

HJ/T 91 地表水和污水监测技术规范

HJ 164 地下水环境监测技术规范

## 3 术语和定义

### 3.1 价态 valence state

元素的一个原子与其他原子相互化合的数目。

## 4 原理

在一定 pH 条件下以不同形态存在的三价铬（Cr(III)）和六价铬（Cr(VI)），与 EDTA 络合后，可通过阴离子交换色谱柱分离。样品流出色谱柱后使用电感耦合等离子体质谱检测，外标法定量。

## 5 试剂和材料

5.1 硝酸： $\rho=1.37 \text{ g/mL}$ ，优级纯或优级纯以上，必要时经纯化处理。

5.2 氨水： $\rho=0.903 \text{ g/mL}$ ，优级纯或优级纯以上，必要时经纯化处理。

5.3 硝酸溶液：10+90。

5.4 硝酸溶液：20+80。

5.5 氨水溶液：10+90。

5.6 硝酸铵溶液 ( $c=40$  mmol/L)：在 1 L 水中加入 3.2 mL 浓氨水，混匀后加入 3.06 mL 浓硝酸，测定 pH 值，再用硝酸溶液 (5.3) 和氨水溶液 (5.5) 将 pH 调至  $7.4 \pm 0.2$ 。如浓硝酸或氨水与以上浓度不一致，应调整其用量。

5.7 乙二胺四乙酸 (EDTA) 二钠缓冲溶液 ( $c=5$  mmol/L)：称取 1861.2 mg EDTA 二钠，溶于 1 L 纯水中，摇匀后用 10% 的硝酸和 10% 的氨水调至 pH 7.4。

5.8 不同价态 Cr 标准储备液 ( $c=1000$  mg/L)。

5.9 不同价态 Cr 标准工作溶液：适量的 Cr(III) 和 Cr(VI) 标准储备液 (5.8) 使用 EDTA 二钠缓冲溶液 (5.7) 稀释 10 倍，50°C 水浴 1 h，置于 4°C 冰箱冷藏，上机前用 EDTA 二钠缓冲溶液 (5.7) 逐级稀释到标线范围内，现用现配。参考混合标准工作溶液的线性范围为：0  $\mu\text{g/L}$ 、0.1  $\mu\text{g/L}$ 、0.5  $\mu\text{g/L}$ 、1  $\mu\text{g/L}$ 、5  $\mu\text{g/L}$ 、10  $\mu\text{g/L}$ 、30  $\mu\text{g/L}$ 。

## 6 仪器设备

6.1 液相色谱仪。

6.2 电感耦合等离子体质谱仪。

6.3 电子天平，感量为 0.01 g 和 0.0001 g。

6.4 超声波清洗仪。

6.5 水浴锅。

6.6 pH 计。

6.7 孔径 0.45  $\mu\text{m}$  水系滤膜。

## 7 样品

### 7.1 样品采集

7.1.1 采用器皿：采样前，用超纯水清洗所有接触样品的器皿。

7.1.2 地表水样品的采集分别按照 SL 219 和 HJ/T 91 的相关规定执行。

地下水样品的采集分别按照 SL 219 和 HJ 164 的相关规定执行。

生活饮用水样品的采集分别按照 GB/T 5750.2 的相关规定执行。

### 7.2 样品保存

7.2.1 样品采集后应在 4°C 左右低温保存。

7.2.2 采集的样品中应加入缓冲溶液（5.7）固定并调节 pH 值至 7.4。样品在一周内测完。

## 8 测定步骤

### 8.1 样品处理

取一定量的待测样品，过 0.45  $\mu\text{m}$  滤膜，滤液作为待测样液，备用。可依据需要对待测液用缓冲溶液（5.7）进行稀释。

### 8.2 仪器参考条件

#### 8.2.1 液相色谱参考条件如下：

- a) 色谱柱：阴离子交换色谱柱；
- b) 流动相：40 mmol/L 硝酸铵（5.6），pH = 7.4；
- c) 流速：0.8 mL/min；
- d) 柱温：室温；
- e) 进样量：100  $\mu\text{L}$ 。

#### 8.2.2 电感耦合等离子体质谱参考条件如下：

- a) 射频功率：1550 W；
- b) 载气流速：0.9 L/min；
- c) 反应模式：He 模式；
- d) 采样模式：时间积分；
- e) 采集时间：270 s；
- f) 监测质量数： $^{52}\text{Cr}$ 。

### 8.3 标准工作曲线的绘制

按照 8.2 仪器参考条件检测，以标准系列溶液 0  $\mu\text{g/L}$ 、0.1  $\mu\text{g/L}$ 、0.5  $\mu\text{g/L}$ 、1  $\mu\text{g/L}$ 、5  $\mu\text{g/L}$ 、10  $\mu\text{g/L}$ 、30  $\mu\text{g/L}$  的质量浓度为横坐标，以对应的计数值（响应值）为纵坐标进行线性回归得到标准曲线方程。标准溶液需现用现配。

Cr(III)和 Cr(VI)的标准溶液色谱图参见附录 A。

### 8.4 测定

按照 8.2 仪器参考条件，取步骤 8.1 中的滤液进样，用标准曲线方程进行定量计算，得到试样溶液中 Cr(III)和 Cr(VI)的浓度。

试样中 Cr(III)和 Cr(VI)的响应值应在标准曲线线性范围内，超过线性范围则应将样品用

缓冲溶液经过适当的稀释后重新测定。

按测定程序，先测定样品空白，再按程序依次测定各样品浓度。

## 8.5 空白试验

空白试样不加样品，与样品测定采样相同的分析步骤测定，仅用 EDTA 二钠缓冲溶液 (5.7) 代替试样。

## 9 结果计算与表示

### 9.1 结果计算

样品中 Cr(III)和 Cr(VI)含量按照公式 (1) 进行计算。

$$\rho = (\rho_1 - \rho_2) \times f \quad (1)$$

式中：

$\rho$ ——样品中 Cr(III)或 Cr(VI)的浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

$\rho_1$ ——稀释后样品中 Cr(III)或 Cr(VI)的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

$\rho_2$ ——稀释后实验室空白样品中 Cr(III)或 Cr(VI)的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

$f$ ——稀释倍数。

### 9.2 结果表示

测定结果小数点位数与方法检出限一致，最多保留 3 位有效数字。

## 10 精密度和正确度

### 10.1 精密度

6 家实验室对浓度为 0.5  $\mu\text{g/L}$ 、2.5  $\mu\text{g/L}$ 、10  $\mu\text{g/L}$  的 Cr(III)和 Cr(VI)混合标准物质进行测定，Cr(III)实验室内的相对标准偏差分别为 0.95%–3.62%、0.48%–1.18%和 0.57%–2.62% 和 Cr(VI)实验室内的相对标准偏差分别为 1.27%–5.31%、0.59%–0.97%和 0.43%–1.98%；Cr(III)实验室间的相对标准偏差分别为 3.70%、1.93%和 2.29%，Cr(VI)实验室间的相对标准偏差分别为 3.00%、1.62%和 1.16%。

### 10.2 正确度

**10.2.1** 6 家实验室对浓度为 0.5  $\mu\text{g/L}$ 、2.5  $\mu\text{g/L}$ 、10  $\mu\text{g/L}$  的 Cr(III)和 Cr(VI)混合标准物质进行测定，Cr(III)的相对误差分别为 -5.47%–6.23%、-1.63%–3.87%和 -4.59%–1.45%；Cr(VI)的相对误差分别为 -6.5%–1.19%、-3.77%–0.56%和 -2.55%–0.50%。

**10.2.2** 6 家实验室分别对地表水、地下水和生活饮用水进行加标回收率的测定。满足下列

要求。

a) 地表水样品的加标回收率测定, 加标浓度为 0.5  $\mu\text{g/L}$ 、2.5  $\mu\text{g/L}$ 、10  $\mu\text{g/L}$  的 Cr(III)和 Cr(VI), Cr(III)的加标回收率为分别为 94.87%–116.00%、97.83%–106.54%和 99.50%–108.06%, 加标回收率最终值分别为  $103.63\% \pm 9.05\%$ 、 $101.50\% \pm 3.21\%$ 和  $103.85\% \pm 3.18\%$ ; Cr(VI)的加标回收率为分别为 72.23%–115.67%、87.53%–102.93%和 91.00%–103.50%, 加标回收率最终值分别为  $92.57\% \pm 15.26\%$ 、 $94.40\% \pm 6.20\%$ 和  $96.72\% \pm 4.55\%$ ;

b) 地下水样品的加标回收率测定, 加标浓度为 0.5  $\mu\text{g/L}$ 、2.5  $\mu\text{g/L}$ 、10  $\mu\text{g/L}$  的 Cr(III)和 Cr(VI), Cr(III)的加标回收率为分别为 91.97%–118.13%、96.98%–107.83%和 96.98%–113.51%, 加标回收率最终值分别为  $105.52\% \pm 10.48\%$ 、 $105.16\% \pm 5.93\%$ 和  $104.39\% \pm 5.95\%$ ; Cr(VI)的加标回收率为分别为 70.47%–114.37%、84.87%–116.45%和 93.56%–105.59%, 加标回收率最终值分别为  $90.28\% \pm 17.48\%$ 、 $98.11\% \pm 11.74\%$ 和  $99.24\% \pm 4.48\%$ ;

c) 生活饮用水样品的加标回收率测定, 加标浓度为 0.5  $\mu\text{g/L}$ 、2.5  $\mu\text{g/L}$ 、10  $\mu\text{g/L}$  的 Cr(III)和 Cr(VI), Cr(III)的加标回收率为分别为 92.20%–116.97%、97.34%–109.06%和 99.36%–117.32%, 加标回收率最终值分别为  $103.81\% \pm 8.82\%$ 、 $102.57\% \pm 5.22\%$ 和  $108.40\% \pm 6.80\%$ ; Cr(VI)的加标回收率为分别为 76.27%–100.40%、83.43%–101.89%和 77.57%–106.34%, 加标回收率最终值分别为  $90.38\% \pm 8.10\%$ 、 $92.99\% \pm 7.32\%$ 和  $95.81\% \pm 9.67\%$ 。

## 11 质量控制和质量保证

11.1 标准曲线: 每次分析样品均应绘制校准曲线。通常情况下, 校准曲线的相关系数应达到 0.999 以上。

11.2 空白: 每批样品至少应做一个实验室空白, 空白中 Cr(III)和 Cr(VI)的浓度应低于方法检出限。

11.3 平行样: 每批样品应至少测定 10%的平行样。

11.4 基体加标: 每批样品应至少测定一个基体加标, 基体加标回收率应控制在 70%–130%。

## 12 注意事项

12.1 测定过程中, 除非另有说明, 所有试剂均为分析纯, 水为 GB/T 6682 规定的一级水。上机前所有溶液均过膜并超声脱气。

12.2 实验所用器皿, 在使用前须用硝酸溶液 (5.4) 浸泡至少 12 h 后, 用去离子水冲洗干



T/CWEC-019-2020  
T-CAQI-12-2020

净后方可使用。

**12.3** 不同型号的色谱柱、高效液相色谱和电感耦合等离子体质谱可参考本标准选择合适的仪器条件，设定参数应能保证 Cr(III)和 Cr(VI)有效分离测定。

附录 A  
(资料性)

Cr(III)和 Cr(VI)的标准物质色谱图

Cr(III)和 Cr(VI)的标准物质色谱图参见图 A.1。

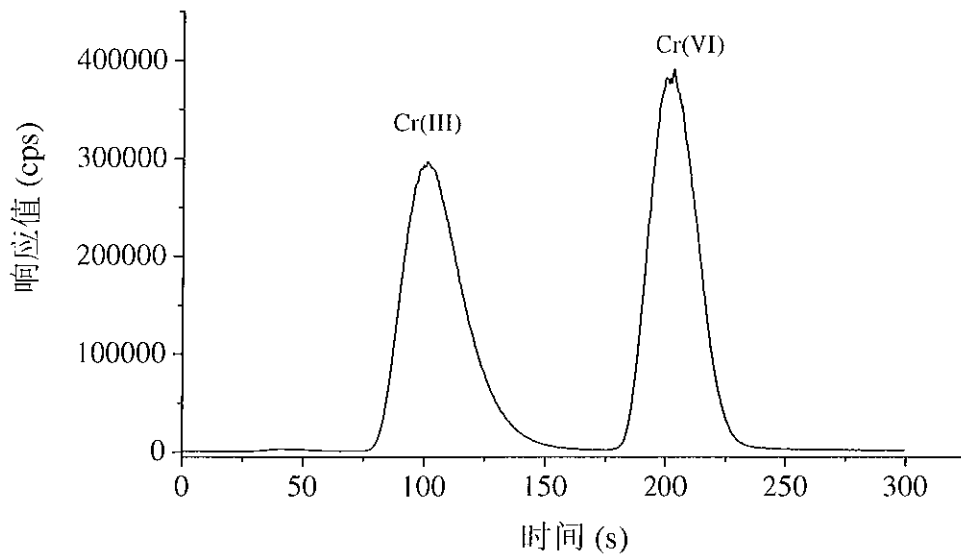


图 A.1 Cr(III)和 Cr(VI)的标准物质色谱图 (20  $\mu\text{g/L}$ )

### 参考文献

- [1] HJ 168 环境监测 分析方法标准制修订技术导则
  - [2] HJ 493 水质采样 样品的保存和管理技术规定
  - [3] SL/Z 390 水环境监测实验室安全技术导则
-

