

《水质 六价铬的测定 柱后衍生离子
色谱法（征求意见稿）》
编制说明

《水质 六价铬的测定 柱后衍生离子色谱法（征求意见稿）》

标准编制组

二〇二五年二月

项目名称：水质 六价铬的测定 柱后衍生离子色谱法

项目统一编号：2021-16

承担单位：中国环境监测总站 北京市生态环境监测中心

编制组主要成员：朱红霞、张慧兰、周健楠、刘思铭、陈圆圆

王 炜、王 婷、姜 丽、张霖琳、袁 懋

环境标准研究所技术管理负责人：裴淑玮

生态环境监测司项目负责人：仇 鹏

目 录

1	项目背景.....	1
1.1	任务来源.....	1
1.2	工作过程.....	1
2	标准制订的必要性分析.....	3
2.1	六价铬的环境危害.....	3
2.2	相关生态环境标准和环境管理工作的需要.....	3
3	国内外相关分析方法研究.....	4
3.1	主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究.....	4
3.2	国内相关分析方法研究.....	6
3.3	国内外相关标准分析方法与本标准关系.....	8
4	标准制订的基本原则和技术路线.....	9
4.1	标准制订的基本原则.....	9
4.2	标准的适用范围.....	9
4.3	标准制订的技术路线.....	9
5	方法研究报告.....	10
5.1	方法研究的目标.....	10
5.2	方法原理.....	10
5.3	试剂和材料.....	10
5.4	仪器和设备.....	14
5.5	色谱条件的优化.....	15
5.6	样品的前处理和保存.....	22
5.7	干扰和消除.....	28
5.8	方法性能指标.....	37
5.9	结果计算.....	40
5.10	结果表示.....	40
5.11	质量控制和质量保证.....	40
6	方法比对.....	43
6.1	方法比对方案.....	43
6.2	方法比对过程及结论.....	43
7	方法验证.....	51
7.1	方法验证方案.....	51
7.2	方法验证过程.....	52
7.3	方法验证结论.....	53
8	与开题报告的差异说明.....	54
9	标准征求意见稿技术审查情况.....	54

10 标准实施建议	55
11 参考文献	55
附一：方法验证报告	3

《水质 六价铬的测定 柱后衍生离子色谱法（征求意见稿）》编制说明

1 项目背景

1.1 任务来源

2021年1月，生态环境部公布了《关于开展2021年度国家生态环境标准项目实施工作的通知》（环办法规函〔2021〕312号），下达了制定《水质 六价铬的测定 柱后衍生离子色谱法》的标准项目计划，项目统一编号为2021-16，承担单位为中国环境监测总站和北京市生态环境监测中心。

1.2 工作过程

1.2.1 成立标准编制组

2021年8月，中国环境监测总站在接到《水质 六价铬的测定 柱后衍生离子色谱法》国家生态环境标准制订任务后，立即成立标准编制组（以下简称编制组），编制组成员主要包括对该项目分析经验丰富、多年从事离子色谱分析工作以及熟悉标准制修订工作的技术人员。

1.2.2 查询国内外相关标准和资料调研

2021年1月~8月，编制组根据《生态环境标准管理办法》（生态环境部令2020年第17号）和《国家生态环境标准制修订工作规则》（国环法规〔2020〕4号）的相关规定，查询和收集国内外相关标准和文献资料，对现有的水中六价铬的分析方法、研究进展以及存在问题进行调研，归纳总结后结合现有实验室仪器水平和分析研究实验条件等制订了技术路线和实验方案。

1.2.3 编写开题报告和文本草案

2021年9月~11月，标准编制组根据拟定的技术路线，开展了样品保存、前处理、干扰和消除以及离子色谱仪测定条件优化等相关实验研究，并在此基础上编写了开题论证报告及标准草案。

2021年11月25日，标准编制单位组织召开了标准草案研讨会，与会专家经质询、讨论，形成的审议意见为：1、补充完善其他行业相关标准；2、补充 CrO_4^{2-} 、 HCrO_4^{2-} 在离子色谱的相关实验，方法比对尽量在有 CrO_4^{2-} 、 HCrO_4^{2-} 的情况下进行，补充色度和浊度的影响实验；3、在优化标准曲线线性范围的前提下确定低、中和高浓度的验证方案。

会后编制组根据专家意见对该标准草案和开题报告进行了补充完善。具体见“5.7 干扰和消除”以及“7.1.2 方法验证方案”。

1.2.4 开题论证，确定验证方案并开展方法验证

2022年3月9日，生态环境部生态环境监测司以腾讯会议形式组织召开了本项目的开题论证会。专家组听取了标准编制组的汇报，经过质询、讨论，提出以下修改意见和建议：1、补充完善干扰和消除的内容，确定方法适用范围；2、根据确定的适用范围选择有代表性的实际样品进行方法验证，方法验证包括前处理过程；3、精密度和正确度验证可以选择有证标准物质和实际样品加标的数据进行统计，根据验证结果确定质量控制与质量保证指标；4、按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）和《环境保护标准编制出版技术指南》（HJ 565-2010）的相关要求进行标准文本和编制说明的编写。

2022年3月~6月，标准编制组根据专家意见完善并确定了验证方案，组织7家验证单位完成了方法验证并编制完成方法验证报告。同时标准编制组也根据专家组意见对实验的干扰和消除内容进行了补充完善。

1.2.5 编写征求意见稿及征求意见稿编制说明

2022年6月~7月，标准编制组根据开题论证报告，补充实验研究结果，以及方法验证报告，编写完成了《水质 六价铬的测定 柱后衍生离子色谱法》征求意见稿和编制说明。

2022年7月13日，标准编制单位组织召开了本标准征求意见稿研讨会，与会专家经质询、讨论，形成的审议意见为：1、编制组的汇报内容、标准文本及编制说明较全面，满足标准征求意见稿的要求；2、在编制说明中进一步说明测定海水、工业废水等特定样品与现有方法的差异性；3、按照HJ 168—2020、HJ 565—2010要求及专家意见，对标准文本及编制说明进行修改。

会后编制组按照研讨会专家意见，对标准文本和编制说明的格式进行修改完善，补充了皮革行业废水的比对数据，具体见“6.2 方法比对过程及结论”。同时对测定海水和工业废水与现有方法的差异进行了调研。

1.2.6 征求意见稿技术审查

2024年8月8日，生态环境部生态环境监测司以腾讯会议形式组织召开了本标准的征求意见稿技术审查会。专家组听取了标准编制组的汇报，经过质询、讨论，通过了本标准的征求意见稿技术审查，形成的审议意见为：1、标准文本中进一步完善干扰消除、样品保存、样品净化等文字表述；2、编制说明中补充海水方法比对试验、根据标准文本修改情况完善编制说明中相应内容；按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）和《环境保护标准编制出版技术指南》（HJ 565-2010）对标准文本和编制说明进行编辑性修改。

会后编制组按照审查会专家意见，对标准文本和编制说明的格式进行修改完善，修改了标准文本中干扰消除、样品保存、样品净化等文字表述，同时在编制说明的方法比对部分补充了海水比对试验数据，增加了国内外标准对水中六价铬的保存实验调研，完善了相应的表述。

2 标准制订的必要性分析

2.1 六价铬的环境危害

2.1.1 理化性质

六价铬是指铬化合物中呈+6价态的铬，其在水溶液中稳定存在，且一般不形成络合物。在水体中，六价铬一般以 CrO_4^{2-} 、 HCrO_4^{2-} 和 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 三种阴离子形式存在，受水中pH值、有机物、氧化还原物质、温度及硬度等条件影响，三价铬和六价铬的化合物可以互相转化^[1]。

2.1.2 环境危害

铬(Cr)在自然界中广泛存在，在地壳中含量约为0.01%，通常以三价和六价两种形态存在。其中三价铬为人体所必需的微量元素，在一定总量水平以下对人体有益，其主要生理功能是作为葡萄糖耐量因子的组成成分，可激活胰岛素、促进胆固醇和脂肪酸的生成；而六价铬毒性较大，常以 CrO_4^{2-} 或 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 的形态通过带负电荷的细胞膜，促使细胞氧化，从而导致病变，具有致癌和诱发基因突变的作用，是被国际癌症研究中心(IARC)确认的一种强致癌物^[2,3,4]。

铬的工业用途很广，六价铬化合物广泛存在于毛皮鞣制及制品加工、铁合金冶炼、含铬矿石的加工、金属塑料电镀、皮革鞣制、印染、印刷等行业排放的污水中，随地表水渗入地下，会污染水源、土壤和农作物^[5,6]，威胁人畜健康^[7]。超过10 mg/L的六价铬对水生生物具有致死作用；动物饮用含有六价铬的水后，六价铬会被动物体内许多组织和器官的细胞吸收；人体摄入过量的六价铬能夺取血液中的部分氧，致使红细胞失去携氧机能，造成窒息；同时六价铬对人体具有致突变和致癌等作用。

我国《污水综合排放标准》(GB 8978—1996)将六价铬列入第一类污染物名单，美国环保署(EPA)推出的国家推荐水质标准中也有六价铬总量的限值要求，欧盟、英国、加拿大、日本、韩国等饮用水源地水质标准中也有总铬或六价铬的限值要求。

2.2 相关生态环境标准和环境管理工作的需要

我国《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002)、《地下水质量标准》(GB/T 14848—2017)、《海水水质标准》(GB 3097—1997)、《污水综合排放标准》(GB 8978—1996)、《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB 18918—2002)以及《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2022)中均有对六价铬的限值要求，另外电子工业等工业水污染物排放标准中也有关于六价铬的限值要求，具体如表1所示。

国内相关质量和排放标准中推荐测定六价铬的方法均为二苯碳酰二肼分光光度法，《水质 六价铬的测定 二苯碳酰二肼分光光度法》(GB 7467—1987)的最低检出限为0.004 mg/L，对应的测定下限为0.016 mg/L，高于0.01 mg/L，不能满足地表水、地下水、海水等I类、II类水质的测定需求。故亟需制订特异性强、灵敏度高的监测方法标准，用于满足水样中低含量六价铬的测定。

表1 各项标准对六价格的限值要求

标准名称	限值要求 (mg/L)				
生活饮用水卫生标准 (GB 5749-2022)	0.05				
地表水环境质量标准 (GB 3838-2002)	I类	II类	III类	IV类	V类
	≤0.01	≤0.05	≤0.05	≤0.05	≤0.1
地下水质量标准 (GB/T 14848-2017)	I类	II类	III类	IV类	V类
	≤0.005	≤0.01	≤0.05	≤0.10	>0.10
海水水质标准 (GB 3097-1997)	第一类	第二类	第三类	第四类	
	≤0.005	≤0.010	≤0.020	≤0.050	
污水综合排放标准 (GB 8978-1996)	0.5				
城镇污水处理厂污染物排放标准 (GB 18918-2002)	0.05 (日均值)				
电子工业水污染物排放标准 (GB 39731-2020)	0.2				
合成树脂工业污染物排放标准 (GB 31572-2015)	0.5 (现有和新建企业); 0.5 (特别排放)				
无机化学工业污染物排放标准 (GB 31573-2015)	0.1 (现有和新建企业); 0.1 (特别排放)				
制革及毛皮加工工业水污染物排放标准 (GB 30486-2013)	0.2 (现有企业); 0.1 (新建企业); 0.05 (特别排放)				
纺织染整工业水污染物排放标准 (GB 4287-2012)	0.5 (现有企业); 不得检出 (新建企业); 不得检出 (特别排放)				
铁合金工业污染物排放标准 (GB 28666-2012)	0.5 (现有企业); 0.5 (新建企业); 0.5 (特别排放)				
钢铁工业水污染物排放标准 (GB 13456-2012)	0.5 (现有企业); 0.5 (新建企业); 0.05 (特别排放)				
铁矿采选工业污染物排放标准 (GB 28661-2012)	0.5 (现有企业); 0.5 (新建企业); 0.1 (特别排放)				
油墨工业水污染物排放标准 (GB 25463-2010)	0.2 (现有企业); 0.2 (新建企业); 0.05 (特别排放)				

3 国内外相关分析方法研究

3.1 主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究

国际标准化组织 (ISO)、美国国家环保局 (EPA)、美国材料与试验协会 (ASTM)、美国官方分析化学家协会方法 (AOAC)、英国标准协会 (BSI) 等公布的标准中, 测定六价格的方法包括分光光度法、流动注射法、以及离子色谱法等, 其中采用离子色谱测定六价格的方法最为普遍, 具体如表 2 所示。

表2 主要国家、地区及国际组织相关标准分析方法

来源	分析方法	使用仪器	适用范围	检测范围
国际标准化组织 (ISO)	ISO 11083: 1994 Water quality-Determination of chromium (VI) -Spectrometric method using 1,5-diphenylcarbazide	分光光度计	水样	0.05 mg/L~3 mg/L

来源	分析方法	使用仪器	适用范围	检测范围
	ISO 18412: 2005 Water quality-Determination of chromium (VI)-Photometric method for weakly contaminated water	分光光度计	饮用水, 地下水, 地表水	2 µg/L~50 µg/L
	ISO 23913: 2006 Water quality-Determination of chromium (VI)-Method using flow analysis (FIA and CFA) and spectrometric detection	流动分析仪	水样	FIA: 20 µg/L ~ 2000 µg/L; CFA: 2 µg/L ~ 200 µg/L
美国国家环保局 (EPA)	EPA Method 218.5 Chromium, Hexavalent Dissolved- AA, Furnace	石墨炉原子吸收分光光度计	—	—
	EPA Method 218.6 Determination of Dissolved Hexavalent Chromium in Drinking Water, Groundwater and Industrial Wastewater Effluents by Ion Chromatography	离子色谱 (紫外可见检测器)	饮用水, 地下水, 工业废水	1 µg/L~5000 µg/L 检出限0.4 µg/L
	EPA Method 218.7 Determination of Dissolved Hexavalent Chromium in Drinking Water by Ion Chromatography with Post-Column Derivatization and UV-Visible Spectroscopic Detection	离子色谱 (紫外可见检测器)	饮用水	—
	EPA Method 1636 Determination of Hexavalent Chromium by Ion Chromatography	离子色谱 (紫外可见检测器)	环境水样	1 µg/L~5000 µg/L 检出限0.23 µg/L
	EPA Method 7196A Chromium, Hexavalent (Colorimetric)	分光光度计	地下水, 提取液	0.5 mg/L~50 mg/L
	EPA Method 7198 Chromium, Hexavalent (Differential Pulse Polarography)	微分脉冲极谱法	自然水, 废水, 提取液	10 µg/L ~ 5000 µg/L
	EPA Method 7199 Determination of Hexavalent Chromium in Drinking Water, Groundwater and Industrial Wastewater Effluents by Ion Chromatography	离子色谱 (紫外可见检测器)	饮用水, 地下水, 工业废水	检出限0.3 µg/L
美国材料与试验协会 (ASTM)	Method D5257-2017 Standard Test Method for Dissolved Hexavalent Chromium in Water by Ion Chromatography	离子色谱 (紫外可见检测器)	饮用水, 地表水, 废水	1 µg/L~1000 µg/L
美国官方分析化学家协会方法 (AOAC)	Method 993.23 Dissolved Hexavalent Chromium in Drinking Water, Groundwater and Industrial Wastewater Effluents Ion Chromatographic Method First Action 1993	离子色谱 (紫外可见检测器)	饮用水, 地下水, 工业废水	1.2 µg/L~960 µg/L
英国标准协会 (BSI)	BS 6068-2.47-1995 Water quality-Physical, chemical and biochemical methods- Determination of chromium (VI) -Spectrometric method using 1,5-diphenylcarbazide	分光光度计	水样	0.05 mg/L~3 mg/L

3.2 国内相关分析方法研究

3.2.1 国内现有相关标准方法和文献方法研究

目前国内相关标准中,测定水质中六价铬的主要方法包括二苯碳酰二肼分光光度法和流动注射分光光度法,而离子色谱测定六价铬的标准只有适用于环境空气颗粒物的。具体如表 3 所示。

表 3 国内相关分析方法标准

分析方法标准	分析方法	适用范围	检出限
《水质 六价铬的测定 二苯碳酰二肼分光光度法》(GB 7467-1987)	分光光度法	地面水、工业废水	0.004 mg/L
《生活饮用水标准检验方法 第6部分:金属和类金属指标》(GB/T 5750.6-2023) 13.1	分光光度法	生活饮用水及其水源水	0.004 mg/L
《水质 六价铬的测定 流动注射-二苯碳酰二肼光度法》(HJ 908-2017)	流动注射分光光度法	地表水、地下水和生活污水	0.001 mg/L
《地下水水质分析方法 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》(DZ/T 0064.17-2021)	分光光度法	地下水	0.004 mg/L
《地下水水质分析方法 第18部分:总铬和六价铬量的测定 催化极谱法》(DZ/T 0064.18-2021)	催化极谱法	地下水	0.4 μg/L
《水质 总氮、挥发酚、硫化物、阴离子表面活性剂和六价铬的测定 连续流动分析-分光光度法》(SL/T 788-2019)	连续流动分光光度法	地表水、地下水、生活污水、饮用水和工业废水	0.001 mg/L
《环境空气 六价铬的测定 柱后衍生离子色谱法》(HJ 779-2015)	离子色谱法	环境空气颗粒物	0.005 ng/m ³
《海洋监测技术规程 第1部分:海水》HY/T 147.1 (6 六价铬便携式光谱仪法)	便携式光谱仪法	海水	16 μg/L

《水质 六价铬的测定 二苯碳酰二肼分光光度法》(GB 7467-1987)仅适用于地面水和工业废水中六价铬的测定,《生活饮用水标准检验方法 第6部分:金属和类金属指标》(GB/T 5750.6-2023) 13.1仅适用于生活饮用水及其水源水,《地下水水质分析方法 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》(DZ/T 0064.17-2021)仅适用于地下水,此类二苯碳酰二肼分光光度法在使用过程中存在干扰因素较多,尤其是浊度、色度较高的水样,必须对水样进行预处理,标准中列出的样品预处理步骤操作复杂,实际测定中容易出现假阳性的结果。

《水质 六价铬的测定 流动注射-二苯碳酰二肼光度法》(HJ 908-2017)和《水质 总氮、挥发酚、硫化物、阴离子表面活性剂和六价铬的测定 连续流动分析-分光光度法》(SL/T 788-2019)适用范围包括地表水、地下水和生活污水,饮用水和工业废水。与传统的二苯碳酰二肼分光光度法相比,具有方法简单、灵敏度高、分析速度快等优点,适合大批量样品的测定。该方法的检出限可达 0.001 mg/L,但该方法对于水样中的六价铬并没有色谱分离的过程,特异性相对离子色谱较弱。

《海洋监测规范 第4部分：海水分析》(GB 17378.4—2007)中在“10 总铬 10.2 二苯碳酰二肼分光光度法”中推荐了总铬的测定方法,《海洋监测技术规程 第1部分:海水》(HY/T 147.1-2013)推荐的六价铬测定方法是便携式光谱仪法,检出限为16 μg/L,相比其他方法检出限较高。

文献调研的结果显示我国水中六价铬的测定方法主要有分光光度法、液相色谱—电感耦合等离子体质谱联用、连续流动分析法、液相色谱法、离子色谱法、离子色谱-串联质谱法、离子色谱-电感耦合等离子体质谱联用等,具体如表4所示。其中离子色谱法测定六价铬灵敏度高、精密度和普适性强,且在国外已广泛应用,我国《环境空气 六价铬的测定 柱后衍生离子色谱法》(HJ 779—2015)就是由ASTM和EPA相关标准方法转化。鉴于水中痕量六价铬测定需求不断提升以及国内现行方法标准的缺陷,编制我国水中六价铬的离子色谱测定方法标准势在必行。

表4 国内相关文献方法比较

介质	目标化合物	文献/标准来源	分析方法	方法指标
水质	六价铬	《水质 六价铬的测定 二苯碳酰二肼分光光度法》(GB 7467—1987) ^[8]	分光光度法	试份体积50 ml,检出量为0.2 μg,最低检出浓度为0.004 mg/L,测定上限1.0 mg/L。
矿泉水	三价铬 六价铬	高效液相色谱与电感耦合等离子体质谱联用测定矿泉水中的三价铬与六价铬 ^[9]	液相色谱与电感耦合等离子体质谱联用	加标浓度低至0.1 μg/L,回收率在90%~105%。
水质	六价铬	连续流动分析技术测定水中六价铬及干扰因素的研究 ^[10]	连续流动分析法	检出限 3.66×10^{-4} mg/L,相对标准偏差小于2%,实际样品加标回收率在97.3%~102%之间。
饮用水	六价铬	高效液相色谱法测定生活饮用水中的六价铬 ^[11]	液相色谱法	方法定量限为10 μg/L,检出限为3 μg/L。在模拟样品中的3个质量浓度下,加标回收率分别为98.9%~101.5%、100.1%~101.8%、99.5%~100.5%,相对标准偏差为0.4%~0.9%。
海水	六价铬	离子色谱-柱后衍生可见光检测法测定海水中痕量六价铬 ^[12]	离子色谱法	进样体积200 μl,检出限0.03 μg/L
地表水、地下水、海水、生活污水、制铬工业废水和印染工业废水	六价铬	对离子色谱-柱后衍生-光度法测定六种不同水质六价铬的分析研究 ^[13]	离子色谱法	进样体积200 μl,不同淋洗液条件对应的检出限分别0.01 μg/L、0.05 μg/L和0.18 μg/L。
海水	六价铬	柱后衍生离子色谱法测定海水中的六价铬 ^[14]	离子色谱法	进样体积200 μl,检出限为0.001 mg/L,测定下限为0.004 mg/L
地表水、地	六价铬	基于柱后衍生-离子色谱法	离子色谱法	进样体积25 μl,检出限0.3 μg/L

介质	目标化合物	文献/标准来源	分析方法	方法指标
下水		分析地表水和地下水中六价铬的方法研究 ^[15]		
工业废水	六价铬	离子色谱-串联质谱法测定工业废水中的六价铬残留 ^[16]	离子色谱 串联质谱	方法定量限（LOQ）和检出限（LOD）分别为 1.0 μg/L 和 0.3 μg/L，加标回收率在 72.5%~94.0%之间，相对标准偏差（RSD）为 5.2%~8.6%。
饮用水	三价铬 六价铬	离子色谱-电感耦合等离子体质谱联用测定饮用水中的三价铬和六价铬 ^[17]	离子色谱与 电感耦合等 离子体质谱 联用	加标回收率为 95.7%~112.5%，相对标准偏差为 1.4%~3.8%。
水质	六价铬	用连续流动分析仪总氮通道测六价铬的探讨 ^[18]	连续流动分 析法	本方法检出限为 0.003 mg/L，准确度 < 5%。

3.2.2 离子色谱法与国内相关标准方法的比对研究

国内相关质量和排放标准中推荐测定六价铬的方法均为二苯碳酰二肼分光光度法，《水质 六价铬的测定 二苯碳酰二肼分光光度法》（GB 7467-1987）的最低检出限为 0.004 mg/L，对应的测定下限为 0.016 mg/L，高于 0.01 mg/L，不能满足相关质量标准中地表水、地下水、海水等水质的 I 类、II 类水质的测定需求。故亟需制订特异性强、灵敏度高的监测方法标准，用于满足水样中低含量六价铬的测定。

拟制订的水中六价铬测定的柱后衍生离子色谱法，利用六价铬在水中以阴离子 CrO_4^{2-} 、 HCrO_4^{2-} 和 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 存在的特性，采用离子色谱有效分离出目标物，通过柱后衍生的方式形成有色络合物，在可见光区进行测定。方法编制单位的前期研究结果显示，该方法在进样量为 200 μl 条件下，检出限可达 0.06 μg/L；进样量为 1000 μl 条件下，检出限可达 0.01 μg/L。相关测定下限可有效满足了相关质量标准的限值要求。同时由于六价铬经离子色谱柱分离，也可有效避免分光光度法测定六价铬时，样品本底颜色和浊度的干扰，特异性强。

离子色谱法测定六价铬的方法抗干扰强、灵敏度高、准确性高、稳定性好、检出限低，相较于其他方法样品预处理简单、操作简单迅速，有广泛的适用性。同时，我国各级环境监测站均具备离子色谱分析仪，仅需额外增加柱后衍生装置及紫外可见检测器便能满足测定需求，且鉴于 2015 年发布 HJ 779-2015，已有部分单位配置了相关的检测器，故将该方法应用到水质中六价铬的测定，具有一定的适用基础。

3.3 国内外相关标准分析方法与本标准关系

本方法的衍生化原理与传统分光光度法和流动注射分光光度法相同，原理和测试过程与 EPA 相关的离子色谱法类似。在干扰存在条件下，本方法无需进行絮凝、消解等复杂前处理，测试过程特异性强，不易造成假阳性结果。

本标准方法可以补充国内现行水质中六价铬测定标准，更适用于水中低浓度六价铬的测定。其他两种经典的二苯碳酰二肼分光光度法和流动注射分光光度法，由于其操作快捷简便，

设备价格适中，便于普及使用，操作成本较低，适用于少量样品和微量六价铬的测定，符合我国国情，也可以保留。不同浓度水平六价铬测试方法的同时施行，方可满足环境监测及调查工作的发展需要，适应水质中污染物生态风险的综合分析。

4 标准制订的基本原则和技术路线

4.1 标准制订的基本原则

本标准应优先遵从《国家生态环境标准制修订工作规则》（国环法规〔2020〕4号）和《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168—2020）的要求，参考《标准编写规则 第4部分：化学分析方法》（GB/T 20001.4—2015）和《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》（GB/T 1.1—2020）的要求，制定符合我国现阶段分析能力的分析方法。标准制订的基本原则如下：

（1）方法准确可靠，满足各项方法特性指标的要求。

通过至少6家验证实验室对方法进行验证，保证方法精密度和正确度良好，对实际样品加标样品进行测试，验证方法适用性。

（2）方法具有普遍适用性，易于推广使用。

本方法所需的离子色谱仪在全国范围内的地市级环境监测部门、高校、科研院所等非常普及，离子色谱法操作简单易掌握，灵敏度高、检出限低，可满足标准限值要求，同时验证选用不同厂家生产的仪器。

（3）方法的检出限和测定范围满足相关生态环境标准和环境管理工作的要求。

按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168—2020）要求测定方法检出限和测定范围，以现有离子色谱法测定六价铬的标准和文献方法为参考，通过实验室方法验证的测定结果确定本方法的检出限，确保本标准方法能满足后续国内相关生态环境标准和环境管理工作的要求。

4.2 标准的适用范围

本标准适用于地表水、地下水、生活污水、工业废水和海水中六价铬的测定。通过本标准的制订，使监测方法的检出限、精密度、正确度等满足《地表水环境质量标准》（GB 3838—2002）、《地下水质量标准》（GB/T 14848—2017）、《污水综合排放标准》（GB 8978—1996）、《海水水质标准》（GB 3097—1997）等相关环保标准和重点环保工作中对六价铬的测定要求。

4.3 标准制订的技术路线

本标准的制定工作严格执行《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168—2020）要求，在查阅国内外文献资料的基础上，编制适用于测定地表水、地下水、生活污水、工业废水和海水中六价铬的柱后衍生离子色谱法。通过样品前处理和色谱条件优化、相关干扰物质的研究，制定条件优化方案，确保本方法采样、前处理和测定过程所采用的试剂和仪器普遍易得、操作简便，能够普遍满足国内实验室的条件要求，完成特性指标参数及质量保证和

质量控制等内容，并进行方法验证。具体技术路线见图 1。

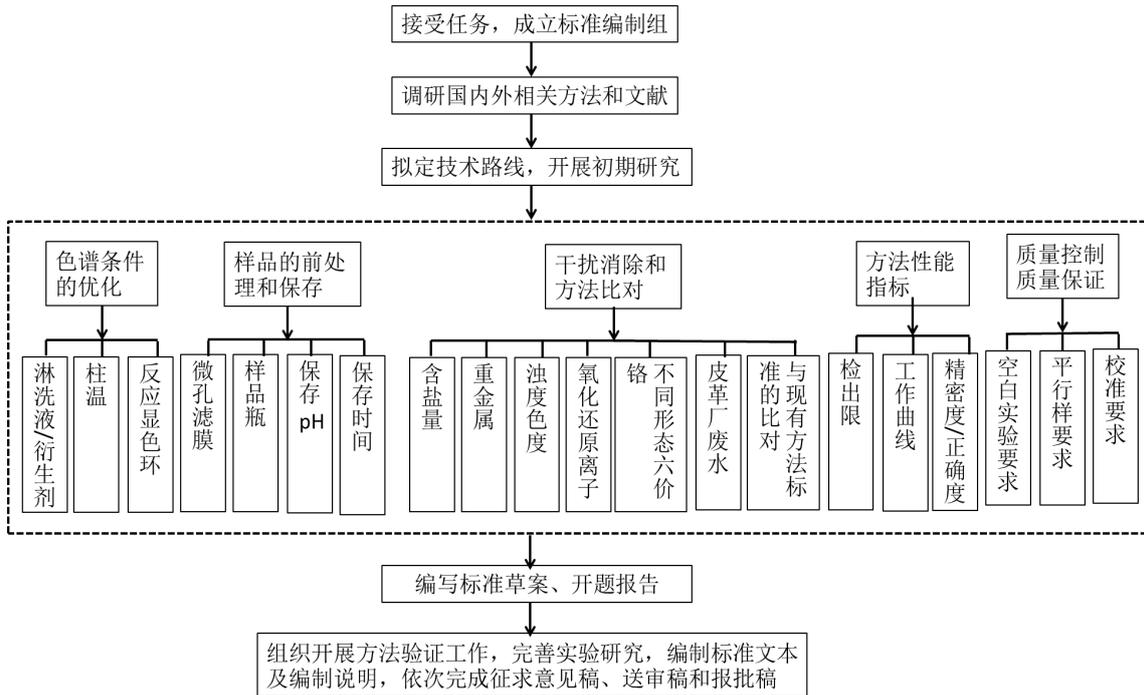


图 1 本标准制订的技术路线图

5 方法研究报告

5.1 方法研究的目标

本标准适用于地表水、地下水、生活污水、工业废水和海水中六价格的测定。

本标准制订后拟达到的特性指标：方法检出限、精密度、正确度等指标应满足《地表水环境质量标准》（GB 3838—2002）、《地下水质量标准》（GB/T 14848—2017）和《海水水质标准》（GB 3097—1997）等I类水质标准对六价格的测定要求。

5.2 方法原理

样品中的六价铬随淋洗液进入离子色谱分离柱分离，在柱后与二苯碳酰二肼反应生成紫红色化合物，经紫外可见检测器于 540 nm 处检测，保留时间定性，峰高或峰面积定量。

5.3 试剂和材料

参照新发布离子色谱标准 HJ 1288-2023 和 HJ 1271-2022，本标准对实验用水的要求同样为“实验用水为不含目标化合物的纯水”。

- 5.3.1 甲醇 (CH₃OH)：HPLC 级。
- 5.3.2 硫酸 (H₂SO₄)：优级纯。
- 5.3.3 硝酸 (HNO₃)：优级纯。
- 5.3.4 氨水 (NH₃·H₂O)：优级纯。市售氨水纯度一般为 20%~30%。
- 5.3.5 二苯碳酰二肼 (C₁₃H₁₄N₄O)：分析纯。
- 5.3.6 碳酸钠 (Na₂CO₃)：优级纯。

使用前应于 105 °C ± 5 °C 干燥 2 h，置于干燥器内保存。

- 5.3.7 碳酸氢钠 (NaHCO₃)：优级纯。使用前应置于干燥器内平衡 24 h。
- 5.3.8 硫酸铵 [(NH₄)₂SO₄]：优级纯。
- 5.3.9 重铬酸钾 (K₂Cr₂O₇)：优级纯。

使用前应于 105 °C ± 5 °C 干燥 2 h，置于干燥器内保存。

- 5.3.10 六价铬标准贮备液：ρ [Cr(VI)] = 100 mg/L。

六价铬标准贮备液的保存参照 HJ 908—2017。

100 mg/L 的贮备液配制和保存方式为：准确称取 0.1415 g 优级纯重铬酸钾，溶于适量水中，溶解后移至 500 ml 容量瓶中，用水定容至标线，摇匀。该溶液于 4 °C 以下密闭冷藏保存，可稳定保存 1 年。或直接购买市售有证标准样品。

- 5.3.11 六价铬标准使用液：ρ [Cr(VI)] = 1.00 mg/L。

(1) 使用液保存

GB 7467—1987 和 HJ 908—2017 中六价铬标准使用液的保存时间有所不同，GB 7467—1987 要求“使用当天配制此溶液”未说明具体保存时间，HJ 908—2017 要求“于 1 °C ~ 5 °C 密闭冷藏保存，可稳定 5 d”，但编制说明中没有六价铬标准使用液保存的支撑数据。故本标准对浓度为 1.00 mg/L 的六价铬标准使用液（由适量六价铬标准贮备液（5.3.10）逐级稀释）进行了保存条件的研究，测定结果如图 2 所示。由图 2 可以看出，六价铬使用液于 4 °C 以下冷藏条件可保存 2 个月，测定结果的回收率均在 91.0%~110% 之间。故最终六价铬标准使用液的保存条件确定为“于 4 °C 以下密闭冷藏保存，可稳定 2 个月”。

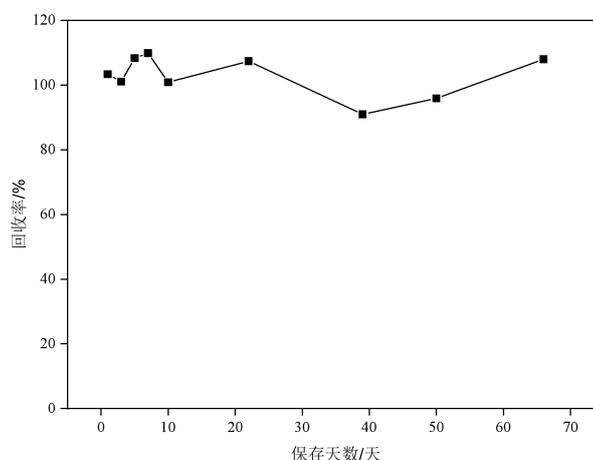


图2 保存时间对六价铬使用液测定的影响

(2) 使用液配制

1.00 mg/L标准使用液的配制和保存方式为：分取适量六价铬标准贮备液（5.3.10）逐级稀释至1.00 mg/L。该溶液于4 °C以下密闭冷藏保存，可稳定2个月。

5.3.12 淋洗液。

(1) 淋洗液 I： $c[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4] = 250 \text{ mmol/L}$ ， $c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) \approx 100 \text{ mmol/L}$ 。

称取 66 g 硫酸铵（5.3.8），溶解于水中，再加入 14 ml 氨水（5.3.4），摇匀，加水稀释至 2000 ml。该溶液 pH 值约为 8~9。

(2) 淋洗液 II： $c(\text{HNO}_3) = 100 \text{ mmol/L}$ ， $c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) \approx 133 \text{ mmol/L}$ 。

移取 7.0 ml 硝酸（5.3.3）和 9.5 ml 氨水（5.3.4）溶于少量水中，加水稀释至 1000 ml。该溶液 pH 值为 8~9。

(3) 淋洗液 III： $c(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 12.8 \text{ mmol/L}$ ， $c(\text{NaHCO}_3) = 4.0 \text{ mmol/L}$ ， $\rho[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4] = 2.5 \text{ g/L}$ 。

准确称取 2.71 g 碳酸钠（5.3.6）、0.67 g 碳酸氢钠（5.3.7）和 5.0 g 硫酸铵（5.3.8），加水溶解并定容至 2000 ml，摇匀。

配制好淋洗液后需立即转移到淋洗液瓶中，可加氮气保护，以减缓碱性淋洗液吸收空气中的 CO_2 后失效。淋洗液类型和浓度可以根据色谱柱型号进行调整。淋洗液 pH 值对目标物测定影响较大，而氨水（5.3.4）挥发性强，长时间放置易导致浓度偏低，故使用氨水配制淋洗液时，配制完成后需检查 pH 值，若不满足要求可适当调整氨水的加入量。

5.3.13 衍生剂。

(1) 衍生剂保存

离子色谱法使用的衍生剂与 GB 7467—1987 和 HJ 908—2017 中有所不同，故衍生剂配制和保存主要参照 HJ 779—2015，其要求的保存方式为“避光保存，保存时间不应超过 3 d”，但编制说明中并没有衍生剂保存的支撑数据和具体保存条件。故本标准采用 0.1 $\mu\text{g/L}$ 和 1.0 $\mu\text{g/L}$ 两种六价铬标准溶液对衍生剂的保存条件进行了研究，测定结果如图 3 和图 4 所示，衍生剂在保存期内的颜色变化如图 5 和图 6 所示。由图 3 可以看出，应用放置 30 天内的衍生剂测定 0.1 $\mu\text{g/L}$ 和 1.0 $\mu\text{g/L}$ 两浓度的六价铬标准溶液，测定结果的回收率偏差并不大。这是由于抽取衍生剂的管路顶端链接有 0.45 μm 的滤头，可以过滤掉衍生剂长时间存放产生的悬浮物或沉淀物，由图 5 可以明显看出衍生剂随时间的推移颜色逐渐加深。同时衍生剂颜色加深也会使色谱图基线提高，影响灵敏度，如图 4 所示，两种浓度色谱图基线随时间推移逐渐提高。由图 5 和图 6 可知，衍生剂 I 和衍生剂 II 在常温下保存 3 d 内不变色可正常使用，衍生剂 I 于 4 °C 以下冷藏保存 1 个月不变色，衍生剂 II 于 4 °C 以下冷藏保存 2 个月不变色，故根据实验结果且参照 HJ 779—2015，最终衍生剂的保存条件确定为“避光常温保存，保存时间不应超过 3 d，4 °C 以下冷藏可保存 30 d”。

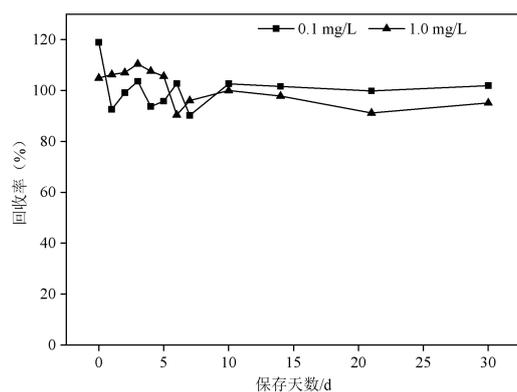


图 3 衍生剂保存时间对两种六价铬标准溶液测定的影响

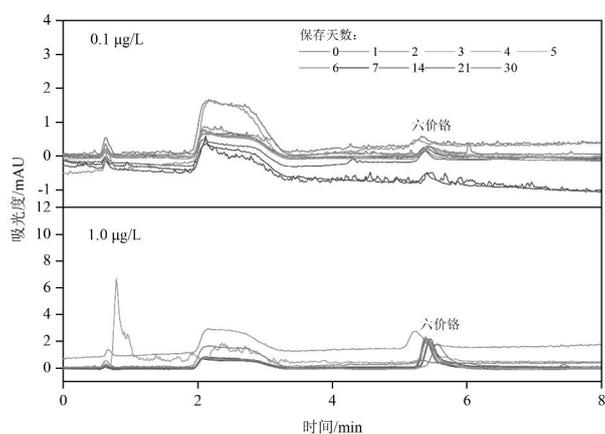


图 4 衍生剂在 30 天内的 2 种浓度标准样品离子色谱图的变化

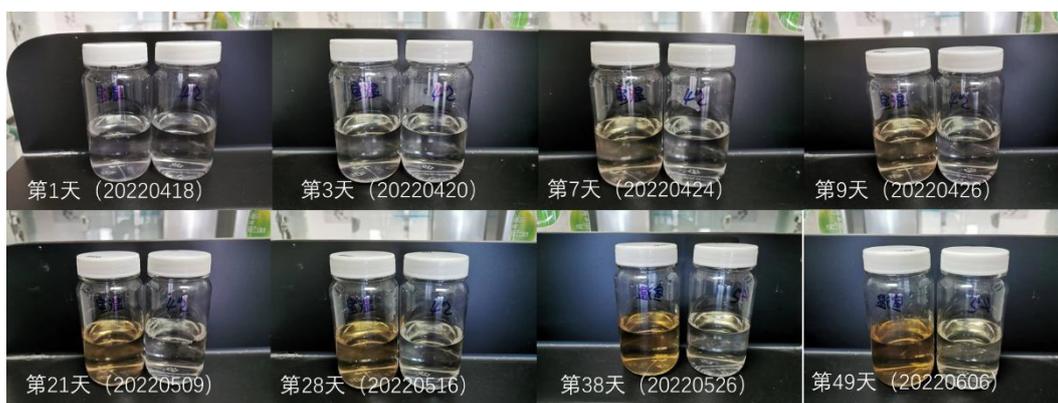


图 5 衍生剂 I 在 49 天内的颜色变化 (每图左瓶是常温存放, 右瓶是 4 °C 以下冷藏存放)

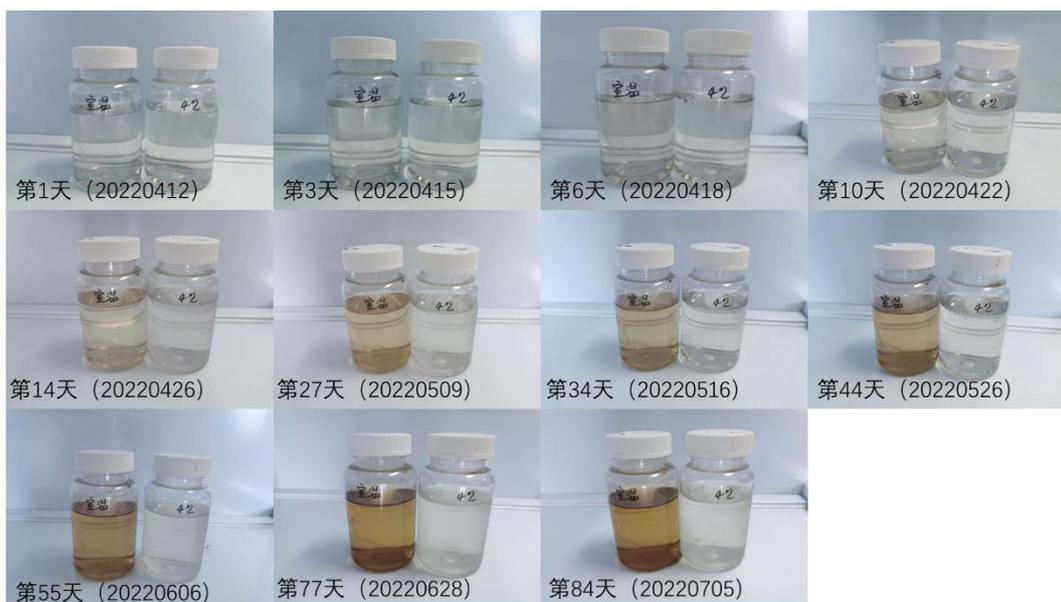


图 6 衍生剂 II 在 84 天内的颜色变化（每图左瓶是常温存放，右瓶是 4 °C 以下冷藏存放）

（2）衍生剂种类

根据色谱柱类型选择适用的衍生剂。

衍生剂 I：称取 0.50 g 二苯碳酰二肼（5.3.5），溶解于 100 ml 甲醇（5.3.1）。将 28 ml 硫酸（5.3.2）缓缓加入 300 ml 水中，并稀释至 500 ml。将二苯碳酰二肼-甲醇溶液转移至硫酸水溶液中，加水稀释至 1000 ml，并转移到衍生剂试剂瓶避光常温保存，3 d 内使用，于 4 °C 以下冷藏可保存 1 个月，如不变色可长时间使用。

衍生剂 II：称取 0.80 g 二苯碳酰二肼（5.3.5），溶解于 100 ml 甲醇（5.3.1）。将 11 ml 硫酸（5.3.2）缓缓加入 300 ml 水中，并稀释至 500 ml。将二苯碳酰二肼-甲醇溶液转移至硫酸水溶液中，加水稀释至 1000 ml，并转移到衍生剂试剂瓶避光常温保存，3 d 内使用，于 4 °C 以下冷藏可保存 1 个月，如不变色可长时间使用。

配制好衍生剂后需立即转移到衍生液瓶中，可加氮气保护，防止气泡产生。

5.3.14 一次性水系微孔滤膜针筒过滤器：孔径 0.22 μm。

5.3.15 Ag 型、Na 型和 C₁₈ 型离子净化柱：规格 1 g 或 2.5 g。

5.3.16 氮气：纯度 ≥ 99.999%。

5.4 仪器和设备

5.4.1 采样瓶和进样瓶：聚丙烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯（PET）等材质的塑料瓶。

将纯水按照前处理要求处理后，分别用塑料瓶（聚丙烯）、无色透明玻璃瓶和棕色透明玻璃瓶盛装，相同条件下测定六价铬浓度，结果如图 7 所示，可见不同样品瓶对六价铬的测定存在一定影响，棕色透明玻璃瓶中的纯水有六价铬检出，故规定实验过程中最好使用聚丙烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯（PET）等材质的塑料瓶进行样品的测定。分析原因可能是生产棕色玻璃瓶的相关材质中含有少量六价铬，从而影响空白试验。另外由于实际样品需在碱性条件下保存，玻璃容器中盛放碱性溶液会有某些化合物溶出，故不建议使用玻璃容器。

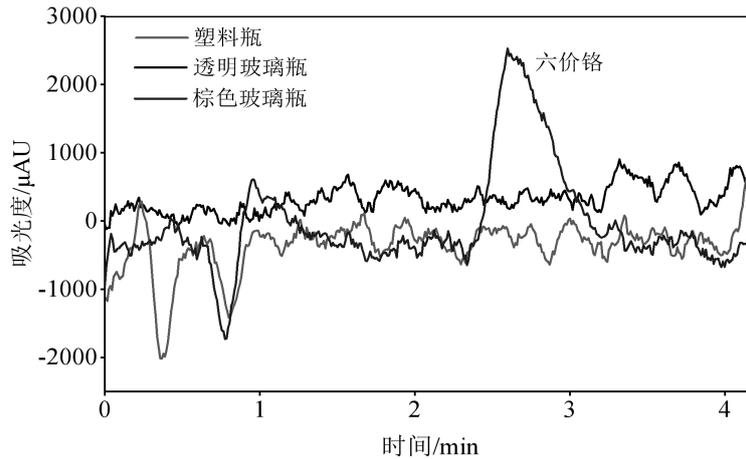


图 7 不同样品瓶对六价铬测定的影响

5.4.2 离子色谱仪：具有柱后衍生装置及紫外可见检测器。

5.4.3 色谱柱：色谱柱为阴离子分离柱（填料为聚苯乙烯/二乙烯基苯或聚乙烯醇，键合烷基季铵盐官能团），能实现对六价铬离子的分离。

5.4.4 一般实验室常用仪器和设备，如玻璃器皿等。

5.5 色谱条件的优化

5.5.1 仪器和色谱柱的选择

离子色谱测定水中六价铬主要基于六价铬在水中以完全电离的阴离子存在，可应用阴离子交换色谱柱分离。但由于六价铬离子半径较大、电荷数高、质量数大，在常规阴离子色谱柱上的保留时间较长，故需选择专用色谱柱进行试验。同时，基于国内外相关研究，应用最多的检测器为紫外检测器，为保证酸性反应条件，淋洗液的碱性不宜过高，故测定六价铬时较少应用常见的氢氧根淋洗液和碳酸盐淋洗液体系。

(1) 离子色谱仪

离子色谱除了应包含淋洗液系统、色谱柱分离系统外，还要配备柱后衍生系统和紫外可见检测器（也可以是二极管阵列检测器），检测器可与液相色谱的检测器模块通用。测定原理示意图如图 8 所示。由图 8 可以看出，柱后衍生离子色谱法测定六价铬需要配备两个高压泵，一个用于淋洗液，一个用于衍生剂。市售离子色谱用于泵衍生剂的高压泵可以内置，也可以外接。例如，应用单通道离子色谱仪测定六价铬，由于仪器上只配置一个高压泵，故需单独外接一高压泵用于泵衍生剂；应用双通道离子色谱仪测定六价铬，该仪器上有两个高压泵，就无需外接泵。HJ 779—2015 发布后，国产离子色谱仪也逐渐具备了六价铬的分析能力，且灵敏度和稳定较好。例如广州某厂家基于柱后衍生离子色谱法测定六价铬的原理研制的集成化的六价铬测试仪，增加了检测器光程提高了灵敏度。青岛和安徽等离子色谱厂家的离子色谱也同样可通过增加检测器和高压泵，实现了六价铬的测定。

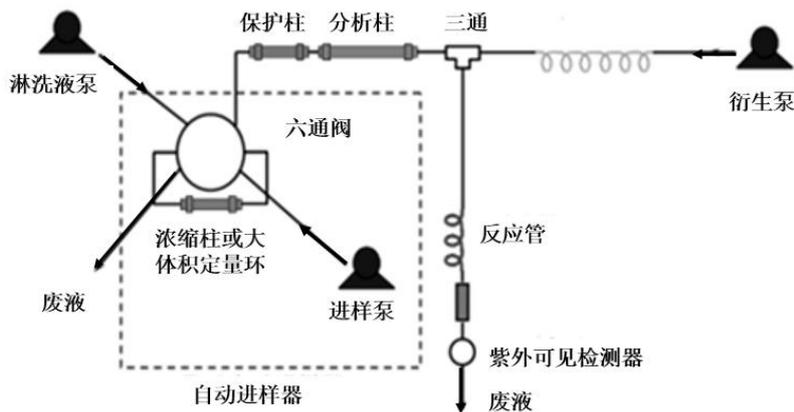


图 8 柱后衍生离子色谱法测定六价铬的原理示意图

(2) 色谱柱的选择

根据实验研究结果以及文献资料总结，在表 5 中列出了常见测定六价铬的色谱柱类型，各厂家色谱柱对于六价铬的分离情况有所不同，需根据色谱柱品牌型号优化选择合适的淋洗液、衍生剂、流速、反应管体积等参数。

表 5 常见适用于柱后衍生离子色谱法测定六价铬的色谱柱类型

序号	色谱柱型号	填料和官能团	适配淋洗液
1	Ionpac AS7 250 mm×4 mm	填料为聚苯乙烯/二乙烯基苯，键合官能团为烷基季铵。	硫酸铵和氨水体系淋洗液 ^[19,20]
2	PrinCen- Cr(VI) 阴离子色谱柱	填料为聚苯乙烯/二乙烯基苯，键合官能团为烷基季铵。	氨水-硝酸体系淋洗液 (pH值=9) ^[21,22]
3	Metrosep A Supp5-150	填料为聚乙烯醇，键合官能团为季铵。	硫酸铵-碳酸钠-碳酸氢钠体系淋洗液 ^[23]

(3) 可见光波长的选择

现行关于六价铬测定的标准方法中对于检测波长的规定略有差异，GB 7467—87、HJ 908—2017、HJ 779—2015 中使用的检测波长分别为 540 nm、540 nm 和 530 nm，故本研究使用紫外可见分光光度计对紫红色反应产物在 400 nm~700 nm 波长范围内进行扫描，结果如图 9 所示。可见最佳波长为 540 nm。故最终选用的测定波长为 540 nm。

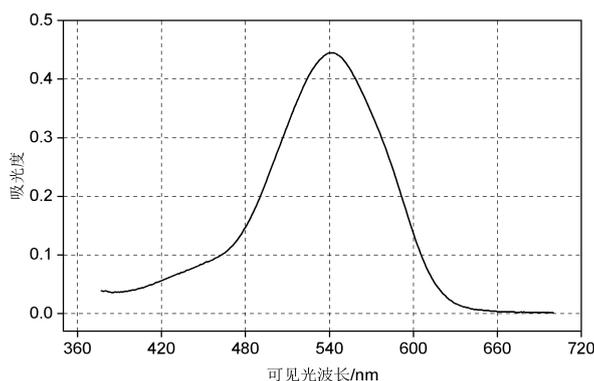


图9 六价铬测定中衍生剂的可见光波长扫描结果

5.5.2 色谱条件的优化

(1) 使用1号色谱柱进行的色谱条件的优化

HJ 779—2015 方法验证中各单位使用的是1号色谱柱，本标准参照 HJ 779—2015 并进一步优化后的色谱条件为：

淋洗液（250 mmol/L 硫酸铵+100 mmol/L 氢氧化铵），流速 1 ml/min；

衍生剂（称取 0.50 g 二苯碳酰二肼（5.3.5），溶解于 100 ml 甲醇（5.3.1）。将 28 ml 硫酸（5.3.2）缓缓加入 300 ml 水中，并稀释至 500 ml。将二苯碳酰二肼-甲醇溶液转移至硫酸水溶液中，加水稀释至 1000 ml。并转移到衍生剂试剂瓶中，可加氮气，压力 6 psi~9 psi（1psi=6.89475×10³ Pa），防止气泡产生。）流速 0.33 ml/min；

柱温 30℃，紫外可见检测器检测波长为 540 nm。

由于 HJ 779—2015 中并未讨论混合管路体积（反应管体积）的影响，故本标准在原方法基础上补充了反应管体积的影响数据，具体如表 6 所示。对于 0.1 μg/L 和 1.0 μg/L 两种浓度的标准溶液，反应管体积大于 1000 μl 后测定结果稳定，根据实验结果，最终选择的反应管体积为 1000 μl。

表 6 反应管体积对水中六价铬测定的影响

反应管体积	200 μl	500 μl	750 μl	1000 μl	1500 μl
0.1 μg/L 标液测定浓度 (μg/L)	0.0924	0.0832	0.0681	0.1088	0.0908
1.0 μg/L 标液测定浓度 (μg/L)	1.0422	0.9611	0.9777	1.0003	1.023

应用该条件测定的六价铬标准溶液的色谱图如图 10 和图 11 所示。

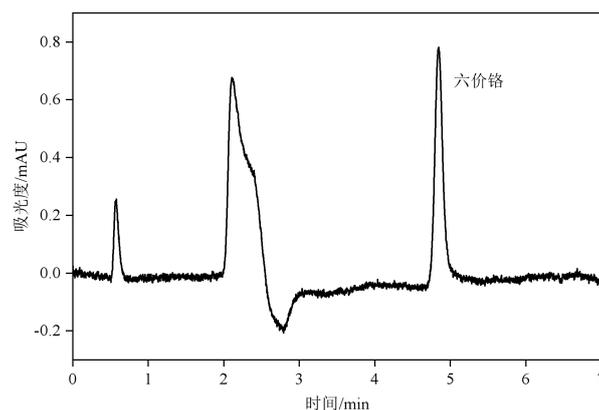


图 10 0.5 µg/L 六价铬标准溶液衍生离子色谱图（1 号色谱柱，1000 µl 进样量）

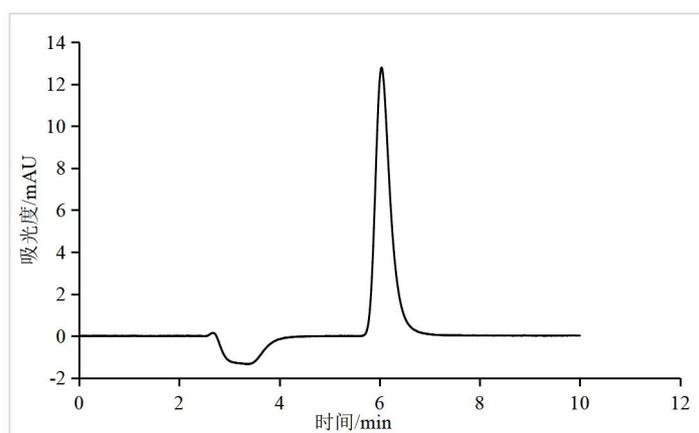


图 11 10.0 µg/L 六价铬标准溶液衍生离子色谱图（1 号色谱柱，200 µl 进样量）

（2）使用 2 号色谱柱进行的色谱条件的优化

测定六价铬的离子色谱柱，一般出厂时会有推荐的最佳色谱条件，由于 2 号色谱柱为市售新研发色谱柱，故对其色谱条件优化的过程进行了详细说明和讨论，优化后的色谱条件为：

淋洗液（pH 值为 9 的硝酸和氨水的混合溶液：准确移取 8.3 ml 硝酸和 11.7 ml 25% 氨水于大烧杯中，加入 300 ml 水，混匀。使用 30% $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 溶液或 20% HNO_3 溶液将 pH 值调至 9.0。移入 500 ml 容量瓶，然后用水定容。使用前超声 10 min），流速 1.2 ml/min；

衍生剂（称取 0.80 g 二苯碳酰二肼（5.3.5），溶解于 100 ml 甲醇（5.3.1）。将 11 ml 硫酸（5.3.2）缓缓加入 300 ml 水中，并稀释至 500 ml。将二苯碳酰二肼-甲醇溶液转移至硫酸水溶液中，加水稀释至 1000 ml。摇匀，静置 15 min。使用前超声脱气 30 min。也可加氮气保护。）流速 0.7 ml/min；

柱温：常温。紫外可见检测器检测波长为 540 nm。反应管体积 486 µl。

具体讨论条件如下：

① 淋洗液种类的选择

鉴于常见六价铬离子色谱柱所用的淋洗液均包括硫酸铵，故选用 1.00 µg/L 和 5.00 µg/L 两种浓度的六价铬标准溶液，分别用 100 mmol/L 的硫酸铵、100 mmol/L 的磷酸铵和 100 mmol/L 的硝酸铵体系的淋洗液进行测定，结果如表 7 所示，可见该色谱柱只在硝酸铵淋洗液条件下，方可准确测定水中六价铬。

表 7 2 号色谱柱的不同淋洗液对六价铬标准溶液测定的影响

淋洗液类型	六价铬标准溶液浓度 (μg/L)	实际测定浓度 (μg/L)	回收率 (%)
100 mmol/L 硝酸铵	1.00	1.04	104
	5.00	5.05	101
100 mmol/L 硫酸铵	1.00	0.01	1
	5.00	0.02	0
100 mmol/L 磷酸铵	1.00	0.03	3
	5.00	0.01	0

② 色谱柱温度的选择

讨论柱温对六价铬测定的影响,结果如表 8 所示。包括室温(25 °C左右)、20 °C、30 °C、50 °C和 60 °C,由表 8 可知,柱温对空白和不同浓度六价铬标准溶液的测定结果影响不大,故选用室温条件即可满足测定需求。

表 8 不同色谱柱温度对六价铬标准溶液测定的影响

柱温	六价铬标准溶液 (μg/L)	实际测定浓度 (μg/L)	加标回收率%
室温 (25 °C左右)	0	ND	—
	0.50	0.494	98.7
	1.00	0.982	98.2
	2.00	1.960	98.0
	5.00	5.020	100
	10.0	10.50	105
20 °C	0	0.008	—
	1.00	1.076	108
	5.00	5.053	101
30 °C	0	0.007	—
	1.00	0.975	97.5
	5.00	4.985	99.7
50 °C	0	0.004	—
	1.00	1.059	106
	5.00	4.942	98.8
60 °C	0	ND	—
	1.00	1.093	109
	5.00	5.104	102

注: ND 表示未检出。

③ 柱后衍生条件—衍生剂浓度

为保证六价铬与二苯碳酰二肼充分反应,对衍生剂的使用浓度也进行了讨论,具体如图 12 所示。由图 12 可以看出,二苯碳酰二肼浓度较低时,六价铬标准溶液的测定浓度也偏低,当二苯碳酰二肼浓度高于 0.8 g/L 时,测定浓度趋于稳定,故该色谱柱适用的衍生剂中最佳的二苯碳酰二肼的浓度为 0.8 g/L。

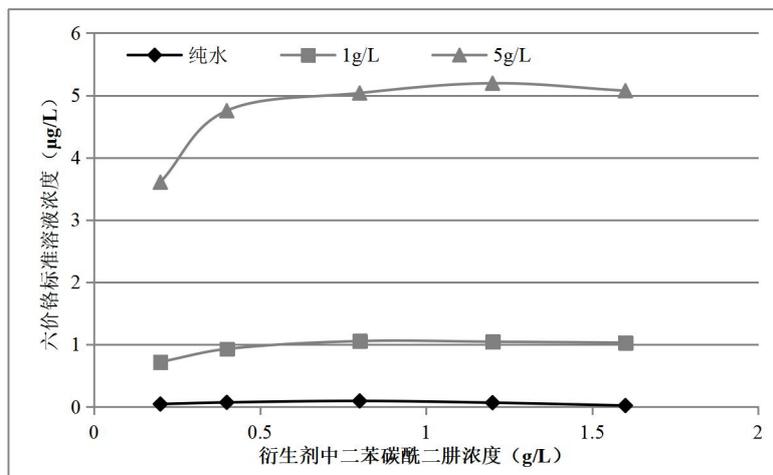


图 12 衍生剂中二苯碳酰二肼浓度对六价铬测定的影响

④ 柱后衍生条件—反应管路体积

反应管路体积关系着六价铬和衍生剂的充分反应程度,选用内径为 0.75 mm 的聚醚醚酮 (peek) 管作为反应管,截取不同长度制作不同反应体积的反应环,测定 1.00 μg/L 和 5.00 μg/L 六价铬标准溶液,回收率的计算结果如图 13 所示。由图 13 可以看出,当反应环长度大于 110 cm (体积为 485 μl) 时,六价铬的测定结果趋于稳定,故最终选用的混合反应管路体积为 485 μl。

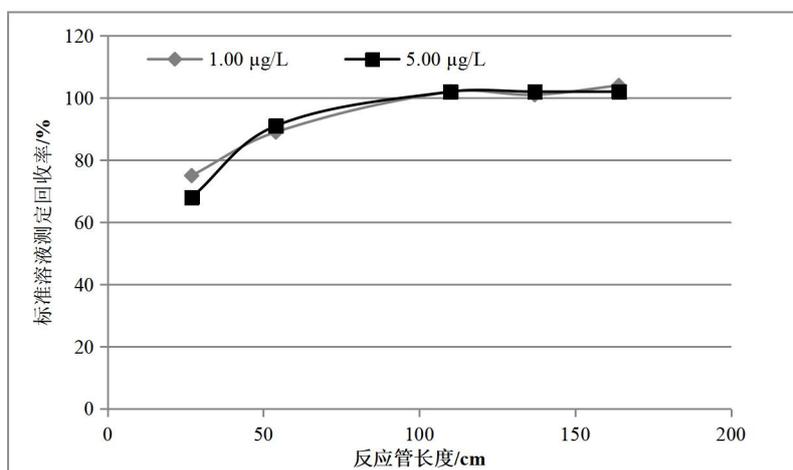


图 13 不同长度反应显色环对六价铬测定的影响

⑤ 色谱图

应用 2 号色谱柱测定的 0.5 μg/L 六价铬标准溶液的色谱图如图 14 和图 15 所示。

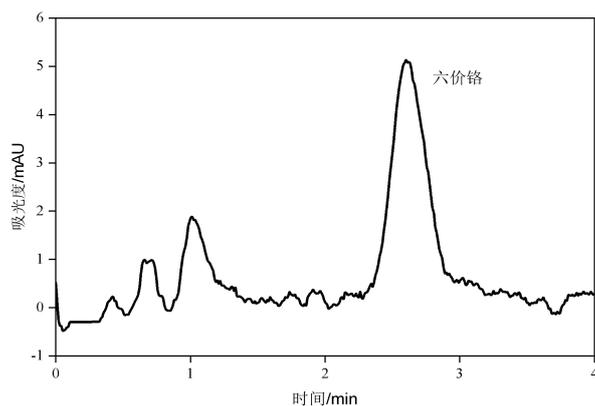


图 14 0.5 µg/L 六价铬标准溶液离子色谱图 (2 号色谱柱, 200 µl 定量环)

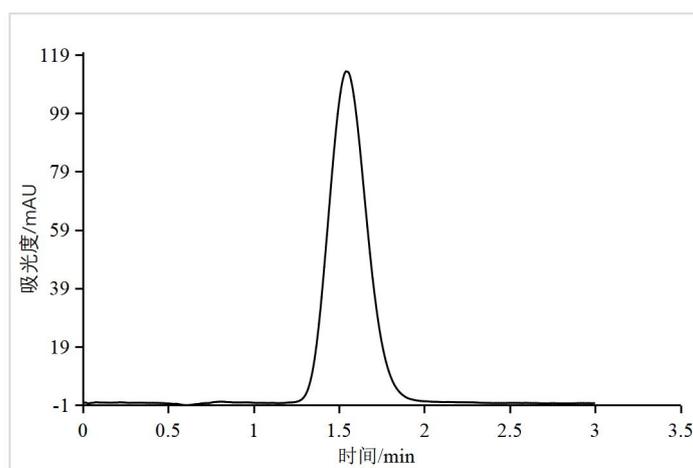


图 15 10.0 µg/L 六价铬标准溶液离子色谱图 (2 号色谱柱, 200 µl 定量环)

(3) 使用 3 号色谱柱进行的色谱条件的优化

参照离子色谱柱对六价铬测定的最佳条件, 3 号色谱柱测定六价铬时最佳的色谱条件为: 淋洗液 II (12.8 mmol/L 碳酸钠+4.0 mmol/L 碳酸氢钠+2.5 g/L 硫酸铵), 淋洗液流速 0.7 ml/min, 衍生剂的配制方式与 1 号色谱柱对应的相同, 柱后衍生剂流速 0.20 ml/min, 紫外可见检测器检测波长为 540 nm, 混合反应管路体积 750 µl。

应用 3 号色谱柱测定的 0.5 µg/L 六价铬标准溶液的色谱图如图 16、图 17 和图 18 所示。图 16 和图 17 为 0.5 µg/L 和 10.0 µg/L 六价铬标准溶液离子色谱图, 图 18 为 2 个纯水空白、3 个低浓度标准溶液的色谱图, 可见淋洗液存在碳酸盐时对六价铬的测定影响不大, 可选用含碳酸盐的淋洗液测定六价铬。

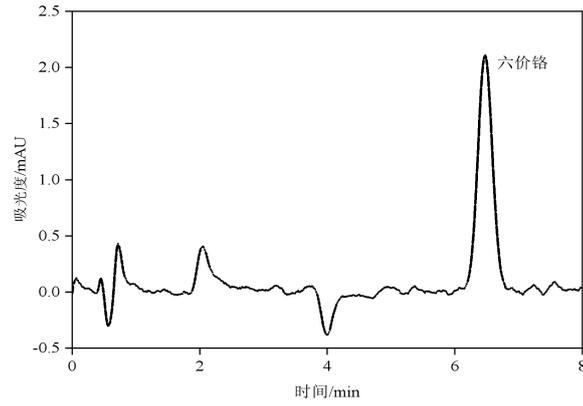


图 16 0.5 µg/L 六价铬标准溶液衍生物离子色谱图 (3 号色谱柱, 1000 µl 进样量)

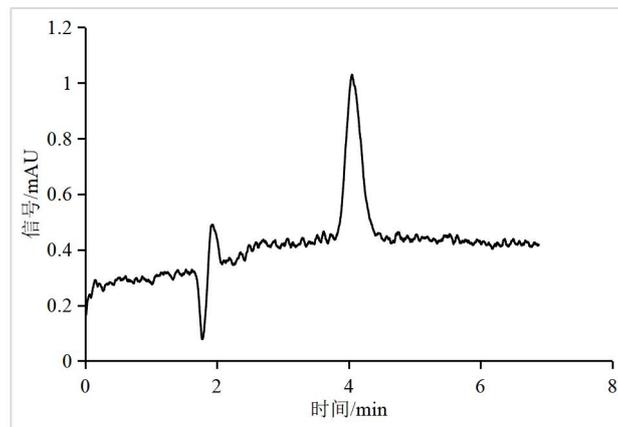


图 17 10.0 µg/L 六价铬标准溶液衍生物离子色谱图 (3 号色谱柱, 50 µl 进样量)

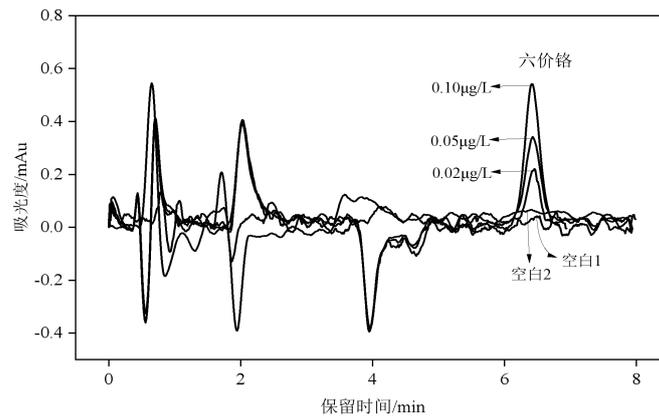


图 18 纯水空白和 3 个低浓度标准溶液的离子色谱图 (3 号色谱柱)

5.6 样品的前处理和保存

5.6.1 样品的前处理

GB 7467—1987 中对水样的前处理要求为：调水样 pH 值至 8，过 0.45 µm 水系滤膜后

待测；HJ 908—2017 对水样的前处理要求为：样品采集后，加入氢氧化钠溶液调 pH 值至 8~9，用微孔滤膜过滤后测定。基于现有标准要求，重点对 pH 值和滤膜材质对六价铬测定的影响进行了研究。此外，还进行了不同储样瓶（采样瓶或进样瓶）对六价铬测定的影响研究。

（1）pH 值对六价铬测定的影响

使用 1.00 $\mu\text{g/L}$ 六价铬标准溶液，在 2~13 范围内调整 pH，按照上述优化好的色谱条件进行测定，计算回收率，具体如图 18 所示。由图 19 可以看出，六价铬在 pH=4 时加标回收率为 76%，而 pH>5 后回收率则稳定在 101%~108%之间，故测定六价铬的水质样品应在弱酸和碱性条件下保存。

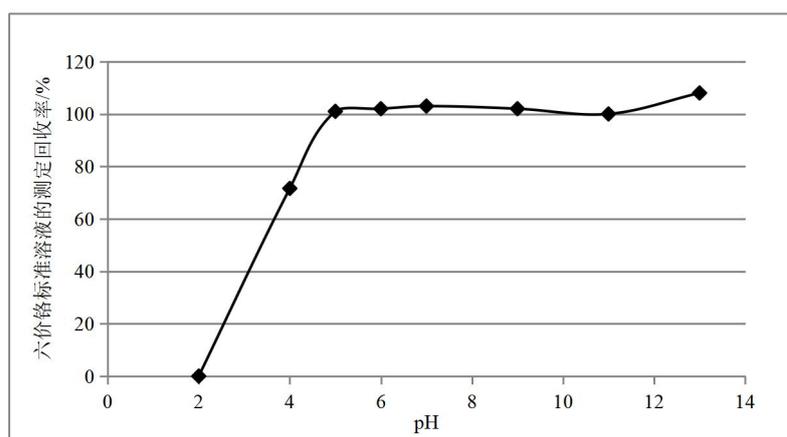
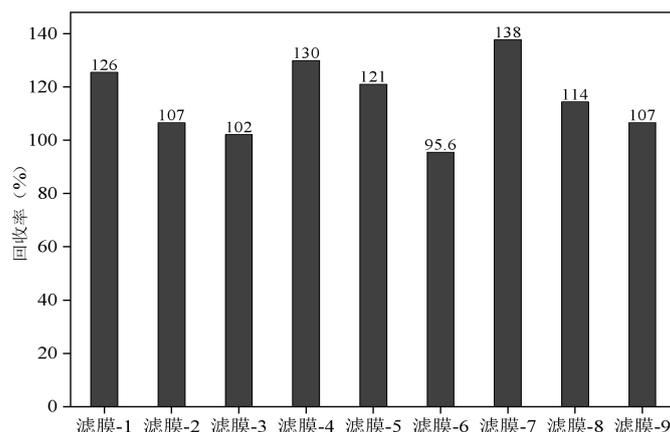


图 19 水中 pH 值对六价铬测定的影响

（2）微孔滤膜对六价铬测定的影响

选用浓度为 0.24 $\mu\text{g/L}$ 六价铬标准溶液，用不同品牌和材质的微孔滤膜进行过滤，对比过滤前后六价铬浓度，计算回收率，如图 20 所示，可见不同材质、孔径和品牌的微孔滤膜对六价铬的测定影响不一。由于本方法适用于水中六价铬的测定，故建议使用水系滤膜，参照 HJ 779—2015 选用 0.22 μm 的孔径，规定使用前需进行空白检验，保证空白水样中六价铬浓度低于方法检出限方可用于样品的测定。



滤膜 1——安谱亲水 PTFE 0.45 μm ; 滤膜 2——安谱亲水 PTFE 0.22 μm ; 滤膜 3——安谱聚醚砜 0.45 μm 13 mm; 滤膜 4——徕铂创信纤维素 0.22 μm ; 滤膜 5——杉羽聚醚砜 0.22 μm ; 滤膜 6——安谱聚醚砜 0.45 μm ; 滤膜 7——安谱尼龙 0.22 μm ; 滤膜 8——徕铂创信尼龙 0.22 μm ; 滤膜 9——其他品牌聚醚砜 0.22 μm 。

图 20 滤膜材质和品牌对六价铬测定的影响

5.6.2 样品的保存

比较国内外标准方法对各类水质中六价铬的保存要求,具体如表 9 所示, EPA 标准中规定在未加保存剂的条件下,样品需在 24 h 内完成测试,添加氢氧化钠和淋洗液缓冲液可以延长保存时间,如 Method 218.7 中规定添加碳酸盐和硫酸铵后可以保存 14 d; ASTM Method D5257-2017 规定在 24 h 内测定外,还要求要现场过滤,且需调 pH 至弱碱性,同时也规定,若可证明保存时间不会影响样品的完整性,可延长保存时间至 28 d。ISO 标准中规定冷藏保存 4 d 或 24 h; 国内的地质行业标准则规定可保存 30 d, 饮用水标准规定碱性条件下可保存 48 h, 水利和环境的方法标准规定则是碱性条件下保存 24 h, HJ 91.1-2019 和 HJ 493-2009 则规定的是碱性条件下可保存 14 d。

可见各方法标准和技术规范对水中六价铬的保存方法不同,鉴于本方法拟适用于地表水、地下水、生活污水、工业废水和海水中的六价铬的测定,且灵敏度较高,故讨论了不同水质类型的六价铬加标样品、不同水质类型的六价铬和三价铬加标样品的保存 pH 值和保存时间,具体如图 21 和图 22 所示。

由图 21 可以看出,在 pH=10 时,3 d 内各类水样即有回收率超过 120% 的数据;在 pH=8 时,各类加标水样无论过滤与否,7 d 内各类加标水样中六价铬的回收率均在 80%~120% 之间。超过 7 d 样品中六价铬回收率超过 120%。由图 22 可以看出,在三价铬存在条件下,pH=2~3 时,各类水样中六价铬回收率均偏低,原因可能是六价铬发生转化;pH=10~11 时,海水、工业废水和生活污水在第 7 d 的回收率超过 120%,在 pH=6~9 时,各类水样在 7 d 内六价铬的回收率均在 80%~120% 之间。数据结果表明各类水样在碱性条件下,3 d 内六价铬的回收率是可以满足要求的。

结合表 9 的调研结果、不同 pH 条件下实际的保存实验数据以及不同氧化剂存在条件下的保存实验数据(见 5.7.5),建议本实验条件下六价铬的保存要求为:按照 GB 17378.3、HJ 91.1、HJ 91.2、HJ 164 和 HJ 442.3 的相关规定采集样品。采集至少 250 ml 样品于采样瓶

中，用氢氧化钠或磷酸水溶液调节样品 pH 值至 8~9，4 °C 以下冷藏保存，3 d 内测定。

表 9 国内外相关标准规范对水中六价铬的保存要求

序号	方法名称	样品保存规定
1	EPA Method 1636 Determination of Hexavalent Chromium by Ion Chromatography (1995 年)	含有高浓度阴离子（如硫酸盐和氯化物）的样品可能会导致色谱柱超载。含有高浓度有机物或硫化物的样品会导致可溶性 Cr(VI) 迅速还原为 Cr(III)。除非用氢氧化钠保存，否则样品必须储存在 4 °C 下并在采集后 24 h 内进行分析。
2	EPA Method 7199 Determination of Hexavalent Chromium in Drinking Water, Groundwater and Industrial Wastewater Effluents by Ion Chromatography (1996 年)	将样品在 4 °C 下运输并保存在 125 ml 窄口高密度聚丙烯容器或同等容器中。分析前将其恢复至环境温度。样品应在采集后 24 h 内进行分析。
3	EPA Method 218.6 Determination of Dissolved Hexavalent Chromium in Drinking Water, Groundwater and Industrial Wastewater Effluents by Ion Chromatography (1994 年)	将样品在 4 °C 下运输和储存。在分析前将其恢复到环境温度。样品必须在采集后 24 h 内进行分析。
4	EPA Method 218.7 Determination of Dissolved Hexavalent Chromium in Drinking Water by Ion Chromatography with Post-Column Derivatization and UV-Visible Spectroscopic Detection (2011 年)	向水样中添加固定剂每 100 ml 中添加 13.3 mg Na ₂ CO ₃ 、10.5 mg NaHCO ₃ 和 33 mg (NH ₄) ₂ SO ₄ ，6 °C 以下运输，在 14 d 内完成测定。
5	ASTM Method D5257-2017 Standard Test Method for Dissolved Hexavalent Chromium in Water by Ion Chromatography	适用于废水、地表水和饮用水。 含有极高浓度阴离子（即氯化物、硫酸盐等）的样品可能会导致色谱柱过载。含有高浓度还原性物质（即硫化物、亚硫酸盐等）的样品可能会导致 Cr(VI) 还原为 Cr(III)。可通过将样品缓冲至 pH 9~9.5、过滤并在小于 6 °C 下储存来尽量减少这种情况。如果用户可以证明这样的保存时间不会影响样品的完整性（符合美国 EPA40 CFR 136 第 II 部分），则可以使用 28 d 的保存时间。采样后立即过滤样品并调整 pH，以尽量减少 Cr(III)和 Cr(VI)之间的相互转化。通过 0.45 μm 过滤器过滤样品。收集滤液并使用洗脱液浓缩液调 pH 9~9.5。在 4 °C 下运输和储存样品。在分析前将其恢复到环境温度。在 24 h 内分析此稳定滤液。
6	英国标准协会（BSI）BS 6068-2.47-1995 Water quality -Physical, chemical and biochemical methods-Determination of chromium（VI）-Spectrometric method using 1,5-diphenylcarbazide	玻璃瓶中采集 1000 ml 样品，添加 10 ml 淋洗液，测量 pH 在 7.5~8.0，可用氢氧化钠和磷酸调 pH，出现沉淀后在 2 h 内过滤。 未提保存时间。
7	ISO 18412: 2005 Water quality-Determination of chromium（VI）-Photometric method for weakly contaminated water	适用于饮用水和轻度污染的地下水和地表水。 按照 ISO 5667-1、ISO 5667-2 和 ISO 5667-3 规定取样。 将样品存放在冰箱中，并在取样后 4 d 内进行分析。样品中六价铬的含量不应超过 50 μg/l。如果浓度大于 50 μg/l，请适当稀释样品。
8	ISO 11083: 1994 Water quality-Determination of chromium(VI)-Spectrometric method using 1,5-diphenylcarbazide	采样后尽快测定，其他描述与 BS 6068-2.47-1995 一样。
9	ISO 23913: 2006 Water quality-Determination of chromium(VI)-Method using flow analysis (FIA and CFA) and spectrometric detection	按照 ISO 5667-3 中的规定保存样品。用于测定六价铬的样品可在 2 °C 至 5 °C 下保存最多 24 h。

序号	方法名称	样品保存规定
10	《水质 六价铬的测定 二苯碳酰二肼分光光度法》(GB 7467-1987)	用玻璃瓶采集,加入氢氧化钠固定,条水样 pH≈8,采集后尽快测定,放置不超过 24 h。
11	《生活饮用水标准检验方法 第 6 部分:金属和类金属指标》(GB/T 5750.6-2023) 13.1	加氢氧化钠调 pH 7~9, 48 h 内测定。
12	《地下水水质分析方法 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》(DZ/T 0064.17-2021)	至少采集 100 ml 样品,用玻璃或塑料瓶存放,30 d 天内测定。原样保存。
13	《地下水水质分析方法 第 18 部分:总铬和六价铬量的测定 催化极谱法》(DZ/T 0064.18-2021)	至少采集 100 ml 样品,用玻璃或塑料瓶存放,30 d 内测定。原样保存。
14	《水质 总氮、挥发酚、硫化物、阴离子表面活性剂和六价铬的测定 连续流动分析-分光光度法》(SL/T 788-2019)	样品采集后 4 ℃左右低温保存,用内壁光洁的棕色玻璃瓶保存,用氢氧化钠调 pH 至 8 左右,样品保存时间最长不超过 24 h。
15	《水质 六价铬的测定 流动注射分光光度法》(HJ 908-2017)	用玻璃瓶采集,加入氢氧化钠固定,条水样 pH≈8,采集后尽快测定,放置不超过 24 h。
16	HJ 91.1-2019 污水监测技术规范	用玻璃瓶或塑料瓶采集 250 ml, NaOH 调 pH 8~9, 14 d 内测定。
17	HJ 91.2-2022 地表水环境质量监测技术规范	采集的水样按监测项目标准分析方法规定添加适量保存剂,标准方法没有规定的,按 HJ 493 规定执行。
18	HJ 493-2009 水质 样品的保存和管理技术规定	用玻璃瓶或塑料瓶采集 250 ml, NaOH 调 pH 8~9, 14 d 内测定。
19	HJ 164 地下水监测技术规范	用玻璃瓶或塑料瓶采集 250 ml, NaOH 调 pH 8~9, 24 h 内测定。

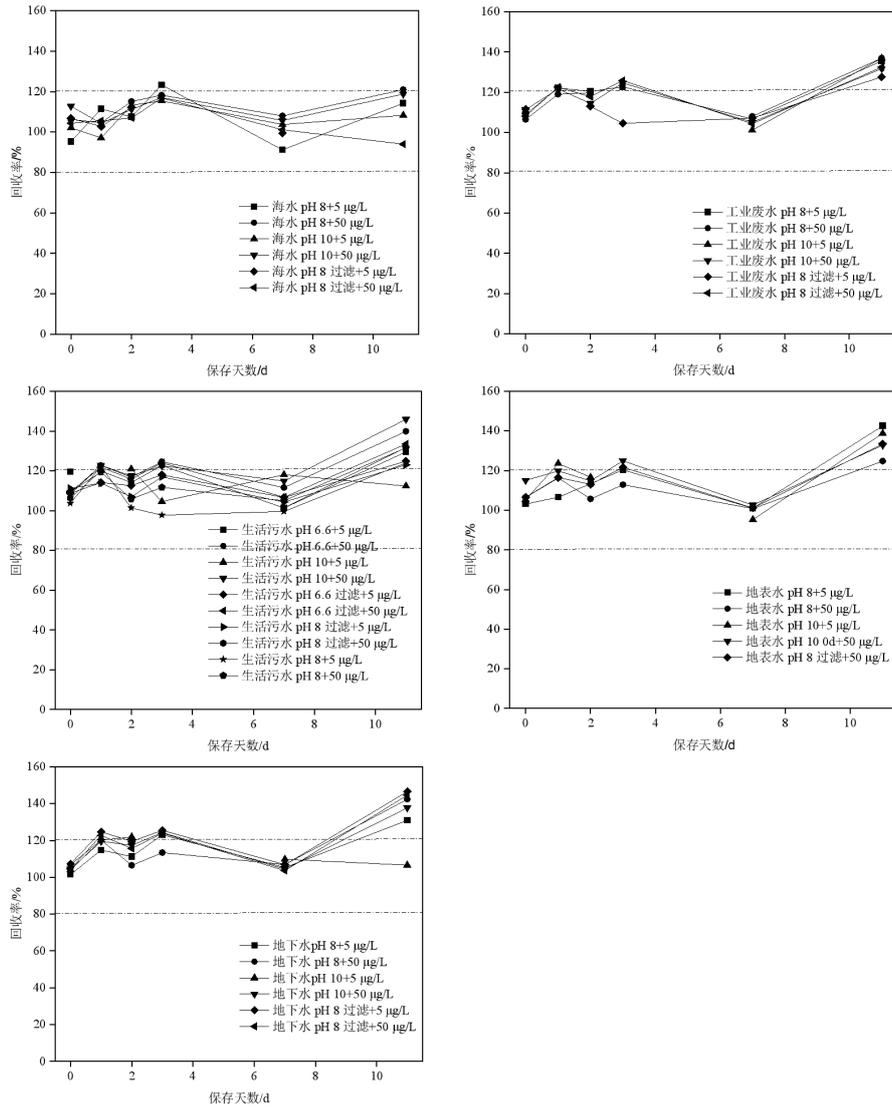


图 21 pH 值对各水质中不同浓度六价铬保存时间的影响

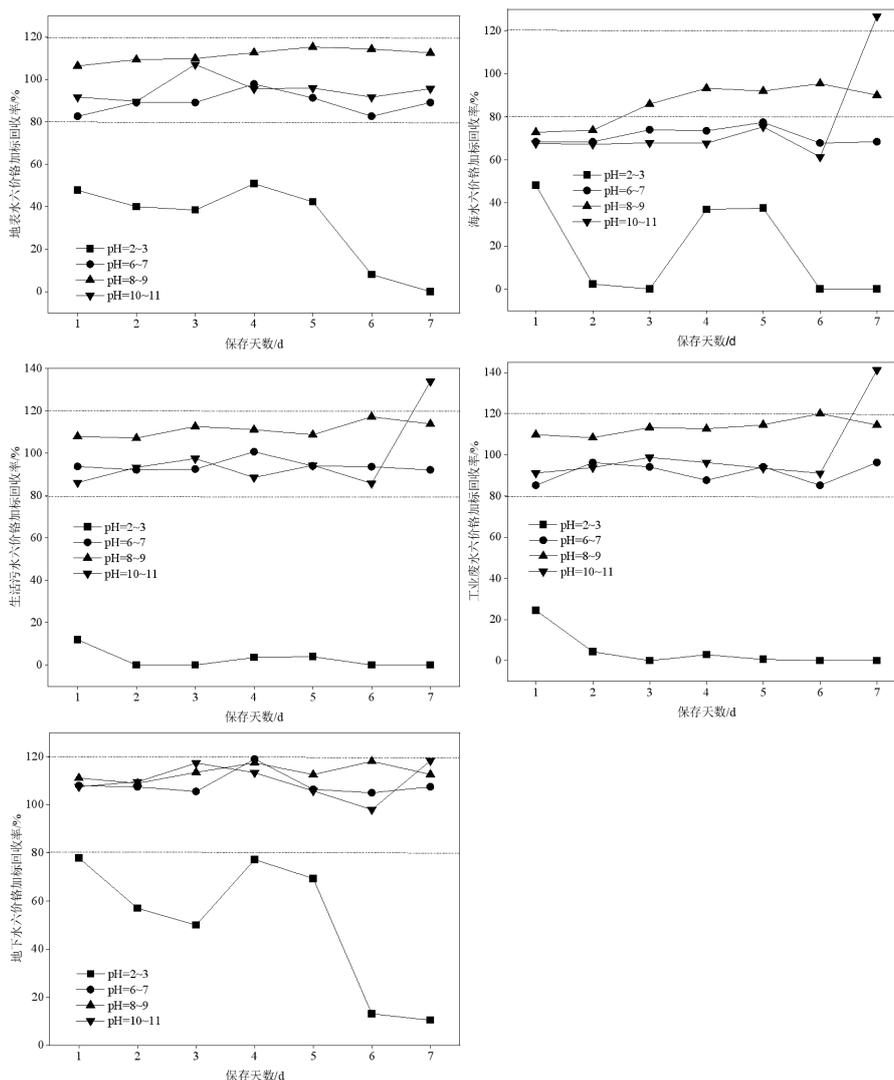


图 22 1 µg/L 三价铬存在时 pH 值对各水质中 1 µg/L 六价铬保存时间的影响

5.7 干扰和消除

5.7.1 金属离子的影响

柱后衍生离子色谱法测定六价铬的仪器管路中不涉及离子色谱常用的抑制器,经离子色谱柱分离后,重金属阳离子也会随淋洗液进入检测器,为明确 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Ni^{+} 、 VO_3^- 四种有颜色金属对目标物测定的干扰情况,在 1.00 µg/L 六价铬标准溶液中添加不同浓度的 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Ni^{+} 、 VO_3^- ,测定六价铬的回收率,结果如表 10 所示。由表 10 可以看出, Ni^{+} 在 160 mg/L 内无干扰, Cu^{2+} 在 20 mg/L 内无干扰,超过 20 mg/L 会有负干扰, Fe^{3+} 在 300 mg/L 内无干扰。 VO_3^- 离子浓度大于 6 mg/L 后,六价铬色谱峰附近会出现负峰,虽然回收率尚可,也是手动积分得到的,故建议 VO_3^- 离子浓度不要超过 6 mg/L。

表 10 重金属干扰离子实验数据汇总

序号	Fe ³⁺			Ni ⁺			Cu ²⁺			VO ₃ ⁻		
	金属浓度 (mg/L)	六价铬实测值 (μg/L)	回收率 /%	金属浓度 (mg/L)	六价铬实测值 (μg/L)	回收率 /%	金属浓度 (mg/L)	六价铬实测值 (μg/L)	回收率 /%	金属浓度 (mg/L)	六价铬实测值 (μg/L)	回收率 /%
本底	—	ND	—	—	ND	—	—	ND	—	—	ND	/
1	1	1.05	105	1	1.08	108	1	1.05	105	1	1.02	102
2	5	1.05	105	5	1.01	101	5	0.935	93.5	2	1.05	105
3	20	0.981	98.1	20	1.05	105	20	1.06	106	6	1.03	103
4	45	1.00	100	45	0.993	99.3	45	0.668	66.8	18	1.04	104
5	80	0.999	99.9	80	0.988	98.8	80	0.371	37.1	—	—	—
6	300	0.996	99.6	160	0.971	97.1	160	0.145	14.5	—	—	—

注：ND 表示未检出。

若水中金属离子含量较高，对于色谱柱寿命会有一定影响，可以选用Na柱去除后再上机测定。规格为1 g的Na柱对不同浓度钙、镁、铜、铁、锌、铅离子的去除效率如表11所示。具体操作步骤为取10 ml不同浓度金属溶液经1 g Na柱过滤，用电感耦合等离子体发射光谱（ICP）测定过柱前后金属离子的浓度，计算金属离子的净化效率。如表11可以看出1 g Na柱对重金属的净化效率均为100%，对10 ml浓度≤500 mg/L的钙镁、浓度≤10 mg/L的铜铁锌铅离子均可实现完全净化。

表11 Na型离子净化柱对重金属离子的净化效率

重金属类别 \ 金属离子浓度 (mg/L)		0.5	1	5	10	20	50	100	200	500
		Ca ²⁺	过柱前浓度 (mg/L)	5.16	10.3	21.4	53.0	106	204	508
	过柱后浓度 (mg/L)	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	净化效率 (%)	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Mg ²⁺	过柱前浓度 (mg/L)	4.60	8.75	16.4	44.8	89.5	181	451	4.60	8.75
	过柱后浓度 (mg/L)	0	0	0	0	0	0	0.016	0	0
	净化效率 (%)	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Cu ²⁺	过柱前浓度 (mg/L)	0.51	1.10	5.11	10.7	/	/	/	/	/
	过柱后浓度 (mg/L)	0.0014	0.0013	0.0015	0.0020	/	/	/	/	/
	净化效率 (%)	99.7	99.9	100	100	/	/	/	/	/
Fe ³⁺	过柱前浓度 (mg/L)	0.47	1.04	5.22	10.5	/	/	/	/	/
	过柱后浓度 (mg/L)	0.0001	0	0.0006	0.0013	/	/	/	/	/
	净化效率 (%)	100	100	100	100	/	/	/	/	/
Zn ²⁺	过柱前浓度 (mg/L)	0.55	1.13	5.60	11.0	/	/	/	/	/
	过柱后浓度 (mg/L)	0	0	0.0022	0.0065	/	/	/	/	/

重金属类别 \ 金属离子浓度 (mg/L)		0.5	1	5	10	20	50	100	200	500
		净化效率 (%)	100	100	100	99.9	/	/	/	/
Pb ²⁺	过柱前浓度 (mg/L)	0.55	1.09	5.57	11.0	/	/	/	/	/
	过柱后浓度 (mg/L)	0	0	0	0	/	/	/	/	/
	净化效率 (%)	100	100	100	100	/	/	/	/	/

注：离子浓度根据一般实际样品中共存离子浓度设置。

5.7.2 氯离子浓度对六价铬测定的影响

由于本方法拟适用海水中六价铬的测定，故讨论了不同氯化钠含量对 1.00 μg/L 六价铬测定的影响，具体如图 23、图 24 和图 25 所示。由图 23 可以看出，进样量为 200 μl，氯化钠含量大于 2% 时，1.00 μg/L 六价铬的测定浓度逐渐下降；进样量为 100 μl，氯化钠含量大于 3% 时，1.00 μg/L 六价铬的测定浓度逐渐下降；进样量为 50 μl，氯化钠含量在 5% 范围内，测定 1.00 μg/L 六价铬的浓度值稳定。

Ionpac AS7 250 mm×4 mm 和 PrinCen-Cr (VI) 阴离子色谱柱 50 mm×4 mm 是 4 mm 六价铬专用色谱柱，由图 24 可以看出，当使用 Ionpac AS7 250 mm×4 mm 和 PrinCen-Cr (VI) 阴离子色谱柱 50 mm×4 mm 两种柱子，氯化钠含量小于 5% 时，1.00 μg/L 六价铬的测定浓度稳定；当使用 Metrosep A Supp5-150 mm×4 mm 色谱柱，氯化钠含量大于 1% 时，1.00 μg/L 六价铬的测定浓度逐渐下降，该色谱柱不是厂家推荐测定六价铬的色谱柱；当使用 Ionpac AS7 250 mm×2 mm 和 Ionpac AS11-HC 250 mm×4 mm 两种柱子时，氯化钠含量大于 0.5% 时，1.00 μg/L 六价铬的测定浓度逐渐下降，可见内径为 2 mm 的色谱柱不适用于海水中六价铬的测定，Ionpac AS11-HC 该型号色谱柱也并非厂家推荐的测定六价铬的色谱柱。另外结合 7 家验证单位使用的色谱柱，建议测定海水中六价铬时建议使用六价铬专用且内径为 4 mm 的色谱柱。

使用测定海水中六价铬干扰较为严重的 Ionpac AS11-HC 250 mm×4 mm 色谱柱进行干扰消除实验，采取的方式包括过 Ag 柱、稀释 5 倍和稀释 5 倍后过 Ag 柱三种方式，结果如图 25 所示。可见氯化钠含量小于 1% 时，直接稀释 5 倍或过 Ag 柱两种方式处理后，1.00 μg/L 六价铬的测定回收率在 70%~110% 之间；氯化钠含量大于 3.5% 时，稀释 5 倍后过 Ag 柱处理后，1.00 μg/L 六价铬的测定浓度逐渐下降。海水平均盐度约为 35‰^[24]，应用盐度和氯度之间的经验公式 $S‰=1.80655Cl‰$ ^[25]，计算得海水中平均氯化钠的百分含量约为 3.19%，该浓度在研究氯化钠浓度的中间位置。因此，若使用非六价铬专用色谱柱，则需要对样品进行稀释或过 Ag 处理。

综上所述，测定海水或高氯水时，尽量选用六价铬专用色谱柱；若使用六价铬专用柱，氯化钠含量大于 2%（氯离子浓度大于 12 g/L），进样量需 ≤50 μl；若使用常规阴离子色谱柱，需在氯化钠含量大于 0.5% 氯离子（氯离子浓度大于 3 g/L）时，另需采用稀释或过 Ag 的方式消除干扰。

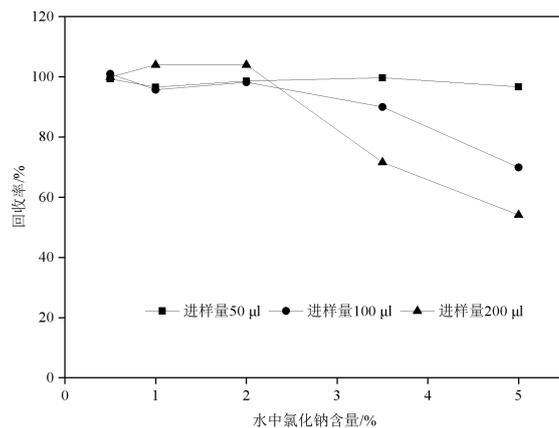


图 23 进样量对不同盐度水中六价铬测定的影响

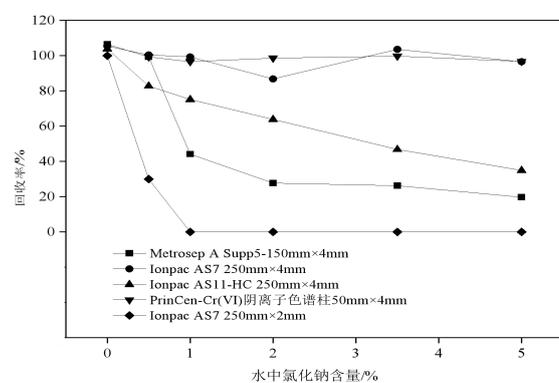


图 24 色谱柱对不同氯化钠浓度水中六价铬测定的影响 (进样量 50 µl)

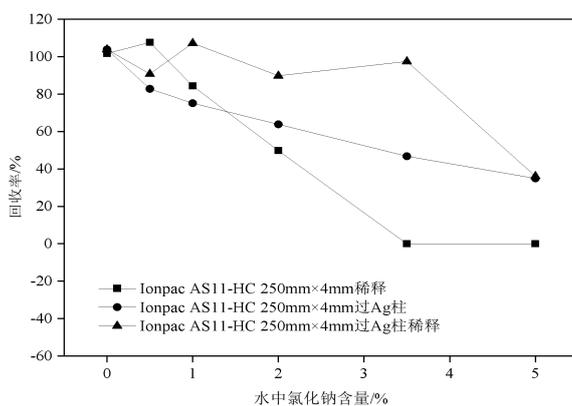


图 25 不同处理方式对不同盐度水中六价铬测定的影响 (进样量 50 µl)

5.7.3 硫酸盐浓度对六价铬测定的影响

讨论了不同硫酸钠含量对 10.0 µg/L 六价铬测定的影响,向该标准溶液中添加 0.5%、

1%和 5%三种不同浓度硫酸钠,测定回收率如图 26 所示,可见硫酸钠含量在 5%以内,10 $\mu\text{g/L}$ 六价铬的回收率在 100%~115%之间,可见硫酸盐对六价铬的测定结果影响不大。

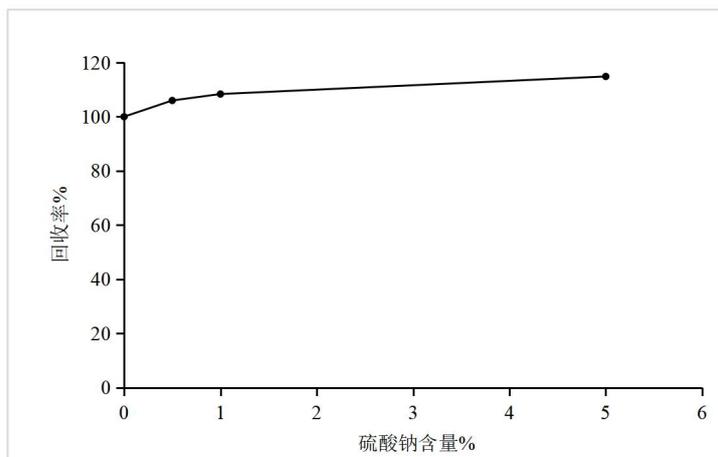


图 26 不同硫酸钠含量对水中六价铬测定的影响

5.7.4 浊度对六价铬测定的影响

向某地表水中添加不同质量的底泥样品,混合均匀后用浊度计测量所对应浊度,如图 27 所示,从左到右各水样浊度依次为 5 NTU、10 NTU、56 NTU、103 NTU 和 203 NTU,分别向其中添加 5 $\mu\text{g/L}$ 和 20 $\mu\text{g/L}$ 两种浓度的六价铬标准溶液,按照上述样品的前处理步骤处理后上机测定。结果如图 28 所示,在不同浊度下测定的六价铬回收率均在 90%~120%之间,故在本方法条件下,浊度不影响实际样品中六价铬的测定。



图 27 不同浊度的实际样品

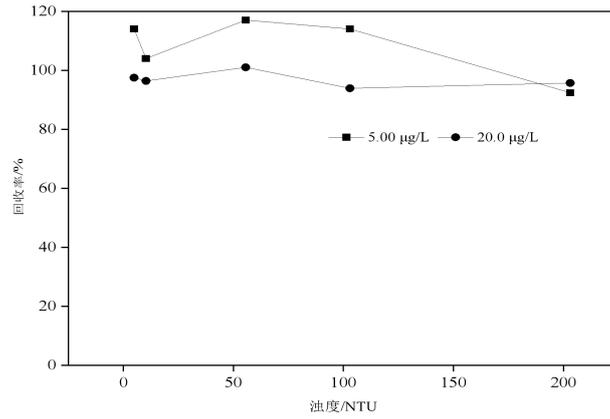


图 28 浊度对不同浓度六价铬测定的影响

5.7.5 色度对六价铬测定的影响

将色度标准贮备溶液逐级稀释成不同色度的模拟水样，如图 29 所示，从左到右各水样色度分依次为 2 度、8 度、32 度、64 度和 128 度，同样向其中添加 5 µg/L 和 20 µg/L 两种浓度的六价铬标准溶液，按照上述样品的前处理步骤处理后上机测定，结果如图 30 所示。由图 29 可以看出，在不同色度下测定的六价铬回收率均在 80%~110%之间，故在本方法条件下，色度不影响实际样品中六价铬的测定。



图 29 不同色度的实际样品

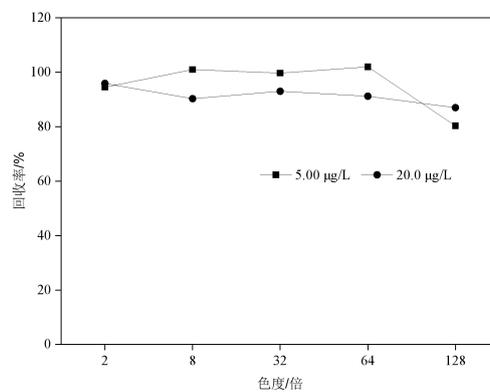


图 30 色度对不同浓度六价铬测定的影响

5.7.6 氧化还原性离子对六价铬测定的影响

分别配制 pH 8~9 含不同浓度 Fe^{2+} 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 、 SO_3^{2-} 、 ClO^- 、 ClO_3^- 的 10.0 $\mu\text{g/L}$ 六价铬标准溶液，测定 10 天内的回收率，结果如表 12 所示。由表可知，样品保存 10 天内， Fe^{2+} 浓度小于 200 $\mu\text{g/L}$ ， $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 浓度小于 50 mg/L ， SO_3^{2-} 浓度小于 200 mg/L ， ClO^- 浓度小于 200 mg/L ， ClO_3^- 浓度小于 50 mg/L 时六价铬回收率均在 80%~125% 之间，样品保存 7 天内，六价铬回收率均在 80%~115% 之间，表明在本方法条件下，这几种氧化还原性离子对六价铬测定的影响较小。

另外，讨论了三价铬存在条件下，水中还原性和氧化性离子对六价铬测定的影响。分别配制 pH 8~9 含不同浓度 Fe^{2+} 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 、 SO_3^{2-} 、 ClO^- 、 ClO_3^- 的 10.0 $\mu\text{g/L}$ 六价铬和 10.0 $\mu\text{g/L}$ 三价铬的混合标准溶液，测定 10 天内的回收率，结果如表 13 所示。由表可知，样品保存 10 天内， Fe^{2+} 浓度小于 200 $\mu\text{g/L}$ ， $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 浓度小于 50 mg/L ， SO_3^{2-} 浓度小于 200 mg/L ， ClO^- 浓度小于 100 mg/L ， ClO_3^- 浓度小于 50 mg/L 时六价铬回收率均在 90%~120% 之间， ClO^- 浓度大于 100 mg/L 时水样中六价铬回收率在 113%~128% 之间，表明 Fe^{2+} 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 、 SO_3^{2-} 、 ClO_3^- 对六价铬测定的影响较小，但 ClO^- 浓度大于 100 mg/L 时随保存时间增加影响逐渐增大。

表 12 还原性、氧化性离子干扰实验数据汇总

干扰离子		干扰离子浓度	六价铬浓度 ($\mu\text{g/L}$)	保存天数						回收率范围 (%)
				0 d	1 d	3 d	5 d	7 d	10 d	
还原性离子	Fe^{2+} (单位: $\mu\text{g/L}$)	1.00	10.0	10.3	10.2	10.2	10.1	9.96	9.87	98.7-103
		10.0	10.0	10.3	10.1	10.0	9.91	9.72	9.66	96.6-103
		50.0	10.0	10.1	9.96	9.71	9.69	9.66	9.57	95.7-101
		100	10.0	9.93	9.84	9.74	9.70	9.55	9.46	94.6-99.3
		200	10.0	9.83	9.83	9.70	9.66	9.54	9.22	92.2-98.3
	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ (单位: mg/L)	0.01	10.0	10.0	10.2	10.0	9.91	9.88	9.67	96.7-102
		0.10	10.0	10.0	10.1	10.0	9.82	9.80	9.54	95.4-101
		0.50	10.0	10.1	10.0	10.0	9.76	9.70	9.52	95.2-101
		5.00	10.0	10.0	9.95	9.87	9.76	9.69	9.42	94.2-100
		50.0	10.0	9.89	9.86	9.57	9.45	9.44	9.23	92.3-98.9
	SO_3^{2-} (单位: mg/L)	1.00	10.0	10.8	10.7	10.5	10.4	10.3	10.2	102-107
		10.0	10.0	10.6	9.57	9.52	9.42	9.29	9.15	91.5-106
		50.0	10.0	10.3	9.54	9.39	9.36	9.26	9.14	91.4-103
		100	10.0	10.1	9.39	9.33	9.25	9.24	9.09	90.9-101
		200	10.0	9.53	9.34	9.31	9.23	9.22	8.91	89.1-95.3
	氧化性离子	ClO^- (单位: mg/L)	1.00	10.0	9.17	9.95	10.4	10.5	10.5	10.5
10.0			10.0	10.3	10.2	10.5	10.6	10.7	10.8	102-108
50.0			10.0	10.4	10.6	10.7	10.7	10.8	10.9	104-109
100			10.0	10.9	11.0	11.1	11.2	11.4	11.2	109-114
200			10.0	11.4	11.6	11.7	11.7	11.9	12.2	114-122
ClO_3^- (单位: mg/L)		0.01	10.0	9.83	10.3	10.4	10.4	10.4	10.4	98.3-104
		0.10	10.0	10.0	10.3	10.6	10.6	10.6	10.6	100-106
		1.00	10.0	10.3	10.4	10.6	10.7	10.7	10.8	103-108

干扰离子	干扰离子浓度	六价铬浓度(μg/L)	保存天数						回收率范围(%)
			0 d	1 d	3 d	5 d	7 d	10 d	
	10.0	10.0	10.4	10.6	10.7	10.8	10.8	10.9	104-109
	50.0	10.0	10.5	10.7	10.8	10.9	10.8	10.8	105-109

表 13 三价铬存在下水中还原性、氧化性离子干扰实验数据汇总

干扰离子	六价铬浓度(μg/L)	三价铬浓度(μg/L)	保存天数						回收率范围(%)		
			0 d	1 d	3 d	5 d	7 d	10 d			
还原性离子	Fe ²⁺ (单位: μg/L)	1.00	10.0	10.0	10.4	10.3	10.3	10.4	10.2	10.1	101-104
		10.0	10.0	10.0	10.4	10.3	10.3	10.3	10.1	10.0	100-104
		50.0	10.0	10.0	10.2	10.2	10.2	10.1	10.1	9.86	98.6-102
		100	10.0	10.0	10.1	10.0	9.80	9.72	9.87	9.72	97.2-101
		200	10.0	10.0	9.96	9.89	9.74	9.59	9.51	9.44	94.4-99.6
	S ₂ O ₃ ²⁻ (单位: mg/L)	0.01	10.0	10.0	10.8	10.6	10.6	10.6	10.5	10.4	104-108
		0.10	10.0	10.0	10.7	10.6	10.5	10.4	10.4	10.3	103-107
		0.50	10.0	10.0	10.6	10.4	10.4	10.3	10.2	10.1	101-106
		5.00	10.0	10.0	10.3	10.1	10.2	10.2	10.1	9.99	99.9-103
		50.0	10.0	10.0	10.1	10.0	9.99	9.95	9.94	9.89	98.9-101
	SO ₃ ²⁻ (单位: mg/L)	1.00	10.0	10.0	10.5	10.4	10.3	10.3	10.3	10.1	101-105
		10.0	10.0	10.0	10.4	10.3	10.3	10.2	10.0	9.93	99.3-104
		50.0	10.0	10.0	10.4	10.2	10.3	10.1	9.98	9.90	99.0-104
		100	10.0	10.0	10.1	10.1	10.0	9.98	9.94	9.82	98.2-101
		200	10.0	10.0	10.1	10.0	9.95	9.89	9.75	9.73	97.3-101
氧化性离子	ClO ⁻ (单位: mg/L)	1.00	10.0	10.0	10.4	10.4	10.5	10.6	10.7	10.8	104-108
		10.0	10.0	10.0	10.4	10.5	10.5	10.7	10.8	10.9	104-109
		50.0	10.0	10.0	10.9	10.5	10.7	11.0	11.1	11.1	105-111
		100	10.0	10.0	11.2	11.3	11.3	11.4	11.7	11.7	112-117
		200	10.0	10.0	11.3	12.2	12.4	12.6	12.8	12.8	113-128
	ClO ₃ ⁻ (单位: mg/L)	0.01	10.0	10.0	10.8	10.8	10.9	10.9	10.9	11.0	108-110
		0.10	10.0	10.0	10.8	10.8	11.2	11.2	11.3	11.3	108-113
		1.00	10.0	10.0	11.0	11.0	11.2	11.3	11.3	11.3	110-113
		10.0	10.0	10.0	11.1	11.2	11.3	11.5	11.4	11.4	111-115
		50.0	10.0	10.0	11.3	11.1	11.3	11.6	11.4	11.5	111-116

5.7.7 不同形态六价铬的测定

六价铬在水中主要以重铬酸根和铬酸根两种离子存在,在一定 pH 值条件下,这两种离子可相互转化^[26]。为摸清不同形态六价铬离子在色谱柱上的分离情况,分别用铬酸盐和重铬酸盐配制六价铬浓度均为 0.5 μg/L 和 5.0 μg/L 的标准溶液,在本标准条件下进行测定,结果如图 31 和 32 所示,两种形态的六价铬标准溶液在离子色谱上的保留时间一致,这主要是因为离子色谱测定六价铬的淋洗液为碱性,在碱性条件下各形态的六价铬离子存在状态一致,

故保留时间一致，可见本方法测定的是水中六价铬总量。

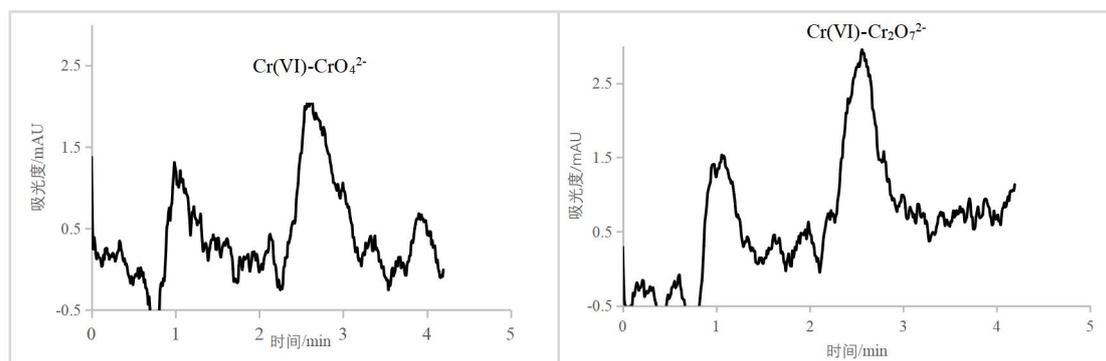


图 31 0.5 µg/L 两种形态六价铬的色谱图

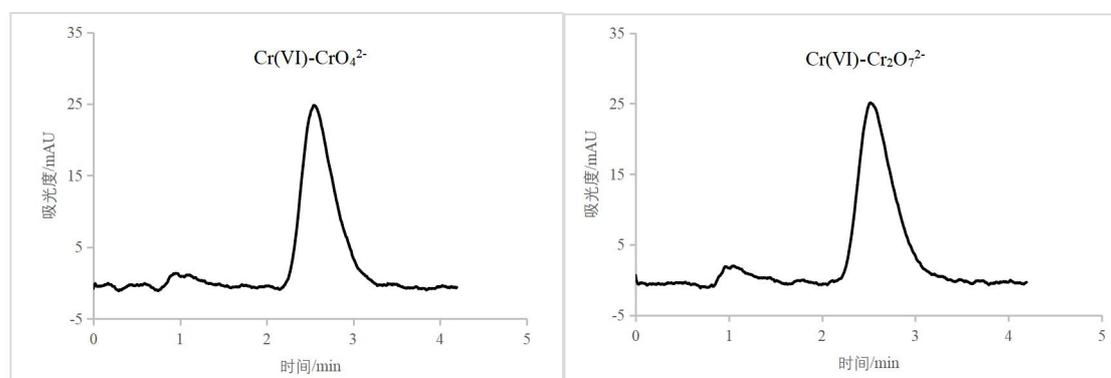


图 32 5.0 µg/L 两种形态六价铬的色谱图

5.7.8 疏水性有机物对六价铬测定的影响（以皮革厂废水为例）

采集皮革厂不同工艺的废水，如图 33 所示，分别是 1#-生皮铬鞣废水、2#-蓝皮铬鞣废水和 3#-蓝皮染色工序废水，其中 1#-生皮铬鞣废水有机物含量较高。选用本方法对三个水样的本底浓度进行测定，分别为 ND、37.7 µg/L 和 0.02 µg/L（1#和 3#废水颜色较深，为稀释 200 倍后的数据）。同时进行了加标回收实验，具体如表 14 所示。由表 14 可以看出，1#样品加标量为 10.0 µg/L 时回收率低至 33.8%，即使稀释 200 倍，加标回收率也仅为 20%，由于其中有机物含量较高，故将稀释 200 倍的 1#样品用 C₁₈ 柱过滤去除疏水性有机物，过滤后水样加标量为 5 µg/L 和 50 µg/L 时，回收率范围为 98.5%~108%，说明疏水性有机物对离子色谱测定六价铬干扰较大，若存在有机物干扰可选用 C₁₈ 柱去除。2#和 3#样品虽然色度也较高，但加标回收率范围为 85.8%~96.8%，说明本方法可以应用于皮革厂废水中六价铬的测定。但是在该色谱条件下，疏水性有机物可干扰六价铬的测定，在对皮革行业等易含有机物的废水进行监测时，需预先进行加标样品测定，若加标回收率不满足质控要求，可将水样经 C₁₈ 型离子净化柱净化后测定。

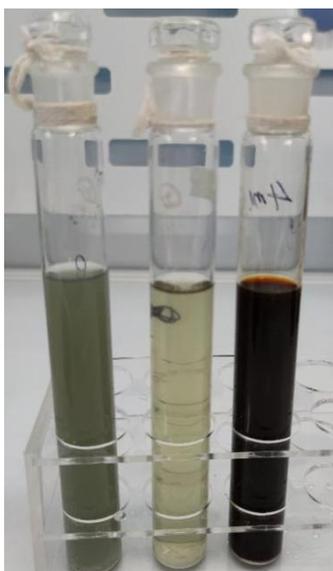


图 33 皮革厂不同工艺废水照片（从左到右编号依次为 1#、2#、3#）

表 14 皮革厂废水中六价铬的测定结果

样品编号及名称		1#-生皮铬鞣废水		1#-生皮铬鞣废水 (稀释 200 倍)		2#-蓝皮铬鞣废水		3#-蓝皮染色工序废水 (稀释 200 倍)	
本底测定结果 (μg/L)		ND		ND		37.7		0.02	
直接测定结果	加标浓度 (μg/L)	10.0		50.0		10.0		50.0	
	测定浓度 (μg/L)	3.38	3.38	20.7	45.7	47.4	43.2	42.9	
	回收率%	33.8	33.8	41.4	86.4	96.8	86.5	85.8	
过 C ₁₈ 柱后测定结果	加标浓度 (μg/L)	—		5.00	50.0	—		—	
	测定浓度 (μg/L)	—		4.92	53.9	—		—	
	回收率 (%)	—		98.5	108	—		—	
注：ND 表示未检出。									

5.8 方法性能指标

5.8.1 方法检出限

本标准空白试验中未检出目标化合物（见5.4.1），故按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168—2020）附录A 1.1的相关规定，对浓度为预计方法检出限3~5倍的空白加标样品进行重复7次平行测定，加标量如表15所示。计算7次平行测定的标准偏差，按下式计算检出限。以4倍检出限作为方法测定下限，结果见表15。

$$MDL = t_{(n-1,0.99)} \times S$$

其中：MDL——方法检出限；

$t_{(n-1,0.99)}$ ——置信度为99%、自由度为n-1时的t值；

n——样品的平行测定次数；

S——n次平行测定的标准偏差。

表 15 不同进样体积的检出限结果

平行样品编号		进样量 50 μl	进样量 100 μl	进样量 200 μl	进样量 500 μl	进样量 1000 μl	
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	0.76	0.289	0.216	0.058	0.055	0.024
	2	0.78	0.281	0.231	0.045	0.045	0.028
	3	0.82	0.299	0.208	0.059	0.047	0.028
	4	0.75	0.305	0.205	0.053	0.053	0.023
	5	0.91	0.337	0.180	0.061	0.057	0.032
	6	0.88	0.296	0.225	0.059	0.050	0.028
	7	0.85	0.269	0.217	0.063	0.054	0.028
平均值 ($\mu\text{g/L}$)		0.83	0.298	0.211	0.057	0.051	0.027
加标量 ($\mu\text{g/L}$)		0.80	0.30	0.20	0.06	0.05	0.03
标准偏差 S_i ($\mu\text{g/L}$)		0.061	0.021	0.017	0.0061	0.0044	0.0029
t 值		3.143					
检出限 ($\mu\text{g/L}$)		0.2	0.07	0.06	0.02	0.02	0.01
测定下限 ($\mu\text{g/L}$)		0.8	0.28	0.24	0.08	0.08	0.04

由表 15 可以看出,不同进样量情况下,方法的检出限也有所不同,进样量分别为 50 μl 、100 μl 、200 μl 、500 μl 和 1000 μl 时,计算的方法的检出限分别为 0.2 $\mu\text{g/L}$ 、0.07 $\mu\text{g/L}$ 、0.06 $\mu\text{g/L}$ 、0.02 $\mu\text{g/L}$ 、0.02 $\mu\text{g/L}$ 和 0.01 $\mu\text{g/L}$,与加标量相比,均符合 HJ 168-2020 的要求(加标量在计算检出限的 3~5 倍之间)。一般离子色谱的测定目标物的仪器检出限为三倍信噪比峰高对应的目标物计算浓度,本方法测定的方法检出限均高于仪器检出限,应用于实际样品测定时,一般不采用仪器检出限确定方法检出限,故表 15 只按照 HJ 168-2020 要求提供了方法检出限。

进样量大于 50 μl 时,均可满足表 1 中各项质量和排放标准对 Cr(VI)的限值要求。建议实际工作中,使用者可根据样品情况调整进样量,比如对于清洁的地表水或地下水中六价铬的研究性监测,可增加进样量至 1000 μl ,对于海水、工业废水或生活污水中六价铬监测,可选用 50 μl 进样量。

5.8.2 标准曲线

标准曲线浓度范围可依据不同进样量进行调整,如表 16 所示,选用 200 μl 或 50 μl 进样量测定 0 $\mu\text{g/L}$ ~500 $\mu\text{g/L}$ 的六价铬标准溶液,线性相关系数均大于 0.999。对 0 $\mu\text{g/L}$ ~10.0 $\mu\text{g/L}$ 的六价铬低浓度样品也可以选用 1000 μl 进样量,可降低检出限,提高灵敏度。

表 16 进样量为 1000 μl 、200 μl 和 50 μl 时的曲线方程及相关系数

进样量	浓度类别	标准曲线点						线性方程和相关系数
		1	2	3	4	5	6	
1000 μl	理论浓度 ($\mu\text{g/L}$)	0	0.100	0.500	1.00	5.00	10.0	曲线: $y=0.1744x-0.0008$ 相关系数: 0.9996
	实际测定浓度 ($\mu\text{g/L}$)	0.004	0.085	0.500	1.00	5.08	10.2	
200 μl	理论浓度 ($\mu\text{g/L}$)	10.0	20.0	50.0	100	200	500	曲线: $y=0.0742x+0.2943$ 相关系数: 0.9996
	实际测定浓度 ($\mu\text{g/L}$)	6.35	18.0	48.2	103	208	497	
50 μl	理论浓度 ($\mu\text{g/L}$)	0	2.00	5.00	10.0	50.0	100	曲线: $y=0.0376x+0.001$ 相关系数: 0.9999
	实际测定浓度 ($\mu\text{g/L}$)	0.00	2.06	4.96	9.66	50.1	99.7	

5.8.3 精密度和正确度

(1) 有证标准样品的测定结果

对保证值为 $51.0 \pm 3.7 \mu\text{g/L}$ 和 $39.6 \pm 2.4 \mu\text{g/L}$ 的有证标准样品进行 6 次测定, 结果如表 17 所示, 测定结果均满足不确定度要求。

表 17 应用有证标准样品测定的方法精密度和正确度

序号	1	2	3	4	5	6	平均值 ($\mu\text{g/L}$)	相对标准 偏差	相对误 差 RE	标准物质保证 值 m ($\mu\text{g/L}$)
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	50.1	49.9	50.9	50.4	49.4	47.5	49.7	2.4%	-2.5%	51.0 ± 3.7
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	41.4	41.2	41.2	41.3	41.4	41.1	41.3	0.3%	4.3%	39.6 ± 2.4

(2) 实际样品加标测试结果

应用本方法对地表水、地下水、生活污水、工业废水和海水中的六价格分别进行 6 次平行测定, 并进行相应的加标回收试验, 结果如表 18 所示, 各水质加标回收率均值为 75.9%~96.2%。

表 18 应用实际水样测定的方法精密度和正确度

样品类型		1	2	3	4	5	6	均值	相对标准 偏差 (%)	回收率 (%)
地表水 1	本底	0.10	0.10	0.11	0.11	0.10	0.10	0.10	5.5	75.9
	加标 0.10 $\mu\text{g/L}$	0.18	0.17	0.19	0.17	0.20	0.17	0.18	6.1	
地表水 2	本底	0.05	0.06	0.05	0.05	0.05	0.06	0.05	3.5	96.2
	加标 0.05 $\mu\text{g/L}$	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	1.7	
地下水 1	本底	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	4.0	82.3
	加标 0.05 $\mu\text{g/L}$	0.08	0.08	0.08	0.08	0.09	0.08	0.08	2.6	
地下水 2	本底	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	4.0	95.2
	加标 0.05 $\mu\text{g/L}$	0.09	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	2.8	

样品类型		1	2	3	4	5	6	均值	相对标准偏差 (%)	回收率 (%)
城镇污水处理厂出水	本底	0.06	0.05	0.06	0.05	0.06	0.05	0.05	9.7	92.0
	加标 0.10 µg/L	0.09	0.10	0.10	0.10	0.10	0.11	0.1	10	
生活污水1(污水渠)	本底	ND	—	92.9						
	加标 0.10 µg/L	0.10	0.10	0.09	0.07	0.10	0.10	0.1	11	
生活污水2(污水渠)	本底	0.24	0.24	0.24	0.24	0.23	0.23	0.2	2.1	94.5
	加标 0.20 µg/L	0.43	0.43	0.43	0.43	0.42	0.42	0.4	1.1	
工业废水1(医院废水)	本底	ND	—	88.5						
	加标 0.10 µg/L	0.09	0.09	0.10	0.07	0.09	0.09	0.1	9.3	
工业废水2(排洪沟废水)	本底	0.21	0.22	0.22	0.21	0.21	0.21	0.2	1.4	95.0
	加标 0.20 µg/L	0.40	0.41	0.40	0.41	0.41	0.40	0.4	1.4	
海水	本底	ND	—	92.8						
	加标 0.50 µg/L	0.47	0.46	0.47	0.46	0.46	0.46	0.4	1.0	

注：ND 表示未检出。

5.9 结果计算

水中六价铬的质量浓度按公式（1）进行计算：

$$\rho = \rho_s \times D \quad (1)$$

式中： ρ ——水样中六价铬的质量浓度，µg/L；

ρ_s ——通过标准曲线计算所得试样六价铬质量浓度，µg/L；

D ——稀释倍数。

5.10 结果表示

测定结果小数点位数与方法检出限保持一致，最多保留三位有效数字。

5.11 质量控制和质量保证

5.11.1 空白试验

分析样品前应先进行空白试验。空白试样中的六价铬含量应低于相应的方法检出限，否则应查明原因，重新分析直至满足要求后再测定样品。

每 20 个样品或每批次（≤20 个/批）应至少做 1 个空白试样分析。

根据 7 家验证单位的标准曲线，计算所得空白试样和检出限浓度的试样中六价铬的峰面积见表 19，可见空白试样中六价铬的峰面积均小于各单位检出限对应的峰面积，故确定空白试样中的六价铬含量应低于相应的方法检出限。

表19 验证单位样品空白和检出限对应峰面积汇总表

实验室编号	样品空白峰面积 (mAU*min)		检出限峰面积 (mAU*min)	
	1000 μ l	200 μ l	1000 μ l	200 μ l
1 安徽	2.04	-1.12	2.24	-0.699
2 广东	-0.284	0.058	-0.280	0.065
3 海南	0	0.001	0.010	0.030
4 四川	0.989	0.001	1.04	0.013
5 朝阳	0.004	0.018	0.007	0.021
6 唐山	-0.738	0.040	-0.721	0.081
7 绵阳	-0.025	-0.132	0.004	-0.103

5.11.2 校准

采用至少 6 个浓度点 (含 0 浓度点) 建立标准曲线, 相关系数应 ≥ 0.999 。

根据验证结果, 7 家验证单位针对六价铬的测定所得标准曲线的线性相关系数见表 20, 可见五种阴离子的线性相关系数在 0.9994~1.0000 之间, 故确定线性相关系数需 ≥ 0.999 。

表20 线性相关系数汇总表

实验室编号	进样量为 1000 μ l	进样量为 200 μ l
1 安徽	0.9999	0.9999
2 广东	1.0000	1.0000
3 海南	0.9997	0.9994
4 四川	0.9995	0.9997
5 朝阳	0.9998	1.0000
6 唐山	0.9994	0.9997
7 绵阳	0.9999	0.9999

根据验证报告中“表 1-6 标准溶液或有证标准样品精密度测试数据”计算 7 家验证单位标准溶液测试的回收率, 如表 21 所示, 可见 7 家验证单位对六价铬回收率的范围是 92.8%~103%, 因此规定分析标准曲线中间点浓度的标准溶液时, 测定结果与表中曲线该点浓度之间的相对误差应在 $\pm 10\%$ 之内。

表21 空白加标样品的回收率数据汇总

六价铬加标浓度 (μ g/L)	空白加标样品回收率 (%)						
	1安徽	2广东	3海南	4四川	5朝阳	6唐山	7绵阳
0.05 (自行配制)	100	102	100	100	102	100	100
5.00 (自行配制)	102	103	101	94.0	98.2	97.6	92.8

六价铬加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	空白加标样品回收率 (%)						
	1安徽	2广东	3海南	4四川	5朝阳	6唐山	7绵阳
450 (自行配制)	99.8	99.3	100	99.3	100	98.2	100

5.11.3 精密度

每 20 个或每批次 (≤ 20 个/批) 样品应至少测定一个平行双样。平行双样测定结果的相对偏差应 $\leq 15\%$ 。选取 7 家验证实验室地表水、地下水、生活污水、工业废水和海水 6 次平行测定结果中的最大值和最小值, 计算两者的相对标准偏差, 具体见表 22, 六价铬的相对标准偏差范围为 0~11%, 据此规定平行样分析时目标化合物的相对标准偏差应 $\leq 15\%$ 。

表22 平行样中六价铬相对标准偏差数据汇总表

实验室编号	相对标准偏差 (%)				
	地表水	地下水	生活污水	工业废水	海水
1 安徽	0.42	0	2.3	0.24	0.82
2 广东	8.9	0.68	5.7	0.66	3.7
3 海南	4.0	0.66	1.4	0.41	4.7
4 四川	3.3	1.6	0.82	1.2	10
5 朝阳	1.2	1.9	0.98	1.0	8.1
6 唐山	2.6	1.3	4.1	4.3	4.3
7 绵阳	1.7	2.0	11	6.3	3.5

5.11.4 正确度

每批次样品 (≤ 20 个/批) 应至少做 1 个加标回收或有证标准样品测定。其中加标回收率在 70%~120%之间, 有证标准样品测定值应在其给出的不确定度范围内。

由表 23 可知, 7 家验证实验室对地表水、地下水、生活污水、工业废水和海水中六价铬加标回收率范围为 76.0%~106%, 据此规定: 加标回收率应控制在 70%~120%之间。

表23 加标回收率数据汇总表

实验室编号	加标回收率 (%)				
	地表水	地下水	生活污水	工业废水	海水
1 安徽	97.7	95.7	96.0	100	98.5
2 广东	101	101	97.1	91.3	76.0
3 海南	108	97.3	101	98.3	90.8
4 四川	97.7	95.7	96.0	96.3	98.7
5 朝阳	103	103	103	100	97.1
6 唐山	96.4	91.8	95.7	106	100
7 绵阳	94.3	102	93.5	92.4	88.2

6 方法比对

6.1 方法比对方案

现行水质六价铬测定的方法标准有 GB/T 7467—1987 和 HJ 908—2017，两标准的适用范围包括地表水、地下水、生活污水和工业废水中六价铬的测定，对水中六价铬的检出限分别为 0.004 mg/L 和 0.001 mg/L。参照 HJ 168—2020 附录 B 对方法比对的相关要求，对地表水、地下水、生活污水（污水处理厂出水）和工业废水（北京和四川电镀行业废水以及皮革行业废水）共 4 种水样进行本方法与 GB/T 7467—1987 和 HJ 908—2017 的比对。

GB 17378.4—2007 中仅推荐了海水中总铬的测定方法。对于海水中六价铬的测定，相关的方法标准仅有 HY/T 147.1-2013 中推荐的便携式光谱仪法，该方法原理与 GB/T 7467—1987 一致，但适用范围是河口和入海排污口水体，并不适用于海水，且该方法检出限为 16 $\mu\text{g/L}$ ，与本标准方法的检出限 0.5 $\mu\text{g/L}$ 差异较大。海洋水质标准 GB 3097-1997 中推荐的海水监测方法为二苯碳酰二肼分光光度法 GB 7467-1987，虽然该方法不适用于海水，但被强制标准引用后也需要按要求执行。因此针对海水样品，选用 GB/T 7467—1987 与本方法进行比对。

6.2 方法比对过程及结论

采集地表水、地下水、生活污水和电镀废水样品各 7 个，采用本方法与两种现行标准方法分别进行测定，方法间比对结果见表 24~表 33。经计算，地表水、地下水、生活污水和电镀废水与两种现行标准的比对 t 值分别为 0.977、2.066、1.140、2.121、0.326、2.358、1.364、1.247、1.622、1.369，均低于 t 表中的数据 2.447，说明在方法适用的六价铬浓度范围内，本方法测定四种水质中的六价铬与 GB/T 7467—1987 和 HJ 908—2017 两种标准方法的测定结果无显著性差异。其中本方法测定的四种实际水样与 10.0 $\mu\text{g/L}$ 的标准溶液的离子色谱对比图如图 34 所示。

表 24 本方法与 GB 7467—1987 测定地表水中六价铬的比对数据结果

样本数量	柱后衍生离子色谱法（1000 μl 进样量）		分光光度法（GB 7467—1987）		配对差值
	平行双样测定值（ $\mu\text{g/L}$ ）	均值（ $\mu\text{g/L}$ ）	平行双样测定值（ $\mu\text{g/L}$ ）	均值（ $\mu\text{g/L}$ ）	
1	11.1	11.1	11	11.2	-0.1
	11.0		11		
2	10.5	10.4	11	10.6	-0.2
	10.4		11		
3	11.0	11.0	10	10.2	0.8
	11.0		10		
4	11.3	11.3	12	12.0	-0.7
	11.2		12		
5	10.4	10.4	11	10.6	-0.2
	10.3		11		

样本数量	柱后衍生离子色谱法 (1000 μl 进样量)		分光光度法 (GB 7467-1987)		配对差值
	平行双样测定值 ($\mu\text{g/L}$)	均值 ($\mu\text{g/L}$)	平行双样测定值 ($\mu\text{g/L}$)	均值 ($\mu\text{g/L}$)	
6	10.5	10.5	11	10.6	-0.1
	10.5		11		
7	11.2	11.1	12	12.0	-0.9
	11.0		12		

表 25 本方法与 HJ 908-2017 测定地表水中六价格的比对数据结果

样本数量	柱后衍生离子色谱法 (1000 μl 进样量)		流动注射光度法 (HJ 908-2017)		配对差值
	平行双样测定值 ($\mu\text{g/L}$)	均值 ($\mu\text{g/L}$)	平行双样测定值 ($\mu\text{g/L}$)	均值 ($\mu\text{g/L}$)	
1	11.1	11.1	11.4	11.3	-0.2
	11.0		11.1		
2	10.5	10.4	10.7	10.8	-0.4
	10.4		10.9		
3	11.0	11.0	10.9	10.9	0.1
	11.0		10.9		
4	11.3	11.3	11.4	11.2	0.1
	11.2		11.0		
5	10.4	10.4	10.9	10.8	-0.4
	10.3		10.6		
6	10.5	10.5	11.0	10.9	-0.4
	10.5		10.9		
7	11.2	11.1	12.5	12.3	-1.2
	11.0		12.0		

表 26 本方法与 GB 7467-1987 测定地下水中六价格的比对数据结果

样本数量	柱后衍生离子色谱法 (1000 μl 进样量)		分光光度法 (GB 7467-1987)		配对差值
	平行双样测定值 ($\mu\text{g/L}$)	均值 ($\mu\text{g/L}$)	平行双样测定值 ($\mu\text{g/L}$)	均值 ($\mu\text{g/L}$)	
1	10.0	10.0	11	10.6	-0.6
	10.1		11		
2	6.1	6.0	6	5.6	0.4
	6.0		6		
3	4.5	4.5	5	4.6	-0.1
	4.5		5		
4	4.9	4.9	5	5.1	-0.2
	4.9		5		

样本数量	柱后衍生离子色谱法 (1000 μl 进样量)		分光光度法 (GB 7467-1987)		配对差值
5	6.3	6.3	7	6.5	-0.2
	6.2		7		
6	6.9	6.9	7	6.9	0
	6.8		7		
7	4.9	4.9	5	5.1	-0.2
	5.0		5		

表 27 本方法与 HJ 908-2017 测定地下水中六价铬的比对数据结果

样本数量	柱后衍生离子色谱法 (1000 μl 进样量)		流动注射光度法 (HJ 908-2017)		配对差值
	平行双样测定值 ($\mu\text{g/L}$)	均值 ($\mu\text{g/L}$)	平行双样测定值 ($\mu\text{g/L}$)	均值 ($\mu\text{g/L}$)	
1	10.0	10.0	9.7	9.7	0.3
	10.1		9.8		
2	6.1	6.0	5.8	5.9	0.1
	6.0		6.1		
3	4.5	4.5	4.5	4.3	0.2
	4.5		4.2		
4	4.9	4.9	4.4	4.7	0.2
	4.9		5.0		
5	6.3	6.3	6.1	6.1	0.2
	6.2		6.2		
6	6.9	6.9	6.9	6.8	0.1
	6.8		6.7		
7	4.9	4.9	4.9	5.1	-0.2
	5.0		5.2		

表 28 本方法与 GB 7467-1987 测定生活污水中六价铬的比对数据结果

样本数量	柱后衍生离子色谱法 (200 μl 进样量)		分光光度法 (GB 7467-1987)		配对差值
	平行双样测定值 ($\mu\text{g/L}$)	均值 ($\mu\text{g/L}$)	平行双样测定值 ($\mu\text{g/L}$)	均值 ($\mu\text{g/L}$)	
1	50.6	51.4	49.6	49.6	1.8
	52.2		49.6		
2	50.4	51.2	47.6	47.6	3.6
	51.9		47.6		
3	42.8	42.9	41.6	41.6	1.3
	43.0		41.6		
4	48.4	48.1	47.2	47.2	0.9
	47.8		47.2		
5	40.6	41.5	51.4	51.4	-9.9

样本数量	柱后衍生离子色谱法(200 μl 进样量)		分光光度法 (GB 7467—1987)		配对差值
	42.3		51.4		
6	41.3	41.6	45.0	45.0	-3.4
	42.0		45.0		
7	39.6	39.7	38.0	38.0	1.7
	39.8		38.0		

表 29 本方法与 HJ 908—2017 测定生活污水中六价格的比对数据结果

样本数量	柱后衍生离子色谱法 (200 μl 进样量)		流动注射光度法 (HJ 908—2017)		配对差值
	平行双样测定值 (μg/L)	均值 (μg/L)	平行双样测定值 (μg/L)	均值 (μg/L)	
1	50.6	51.4	53.3	53.3	-1.9
	52.2		53.4		
2	50.4	51.2	53.9	53.8	-2.6
	51.9		53.7		
3	42.8	42.9	49.2	49.2	-6.4
	43.0		49.3		
4	48.4	48.1	52.0	51.7	-3.6
	47.8		51.4		
5	40.6	41.5	46.4	45.7	-4.2
	42.3		45.0		
6	41.3	41.6	44.1	43.9	-2.3
	42.0		43.8		
7	39.6	52.9	50.2	49.9	3.0
	39.8		49.5		

表 30 本方法与 GB 7467—1987 测定北京电镀厂废水中六价格的比对数据结果

样本数量	柱后衍生离子色谱法(200 μl 进样量)		分光光度法 (GB 7467—1987)		配对差值
	平行双样测定值 (μg/L)	均值 (μg/L)	平行双样测定值 (μg/L)	均值 (μg/L)	
1	60.5	60.8	57.4	57.4	3.4
	61.2		57.4		
2	56.5	56.8	53.8	53.8	3.0
	57.1		53.8		
3	58.3	58.4	54.6	54.6	3.8
	58.4		54.6		
4	50.8	50.8	50.7	50.7	0.1
	50.8		50.7		
5	66.1	66.2	61.2	61.2	5.0
	66.3		61.2		

样本数量	柱后衍生离子色谱法 (200 μl 进样量)		分光光度法 (GB 7467-1987)		配对差值
6	43.4	43.5	38.0	38.0	5.5
	43.7		38.0		
7	41.8	42.0	48.2	48.2	-6.2
	42.2		48.2		

表 31 本方法与 HJ 908-2017 测定北京电镀厂废水中六价铬的比对数据结果

样本数量	柱后衍生离子色谱法 (200 μl 进样量)		流动注射光度法 (HJ 908-2017)		配对差值
	平行双样测定值 ($\mu\text{g/L}$)	均值 ($\mu\text{g/L}$)	平行双样测定值 ($\mu\text{g/L}$)	均值 ($\mu\text{g/L}$)	
1	60.5	60.8	60.2	60.4	0.4
	61.2		60.5		
2	56.5	56.8	58.5	58.5	-1.7
	57.1		58.4		
3	58.3	58.4	58.3	58.1	0.3
	58.4		57.9		
4	50.8	50.8	49.0	49.5	1.3
	50.8		50.0		
5	66.1	66.2	69.6	69.9	-3.7
	66.3		70.1		
6	43.4	43.5	43.0	43.1	0.4
	43.7		43.1		
7	41.8	42.0	51.3	51.2	-9.2
	42.2		51.2		

表 32 本方法与 GB 7467-1987 测定四川电镀厂废水中六价铬的比对数据结果

样本数量	柱后衍生离子色谱法 (200 μl 进样量)		分光光度法 (GB 7467-1987)		配对差值
	平行双样测定值 ($\mu\text{g/L}$)	均值 ($\mu\text{g/L}$)	平行双样测定值 ($\mu\text{g/L}$)	均值 ($\mu\text{g/L}$)	
1	101	102	102	102	0
	102		102		
2	100	101	102	102	-1.0
	102		102		
3	106	105	99.8	99.8	5.2
	104		99.8		
4	103	103	99.7	99.7	2.8
	102		99.7		
5	105	104	99.1	101	3.0
	104		99.1		
6	102	102	101	103	-1.0

样本数量	柱后衍生离子色谱法 (200 μ l 进样量)		分光光度法 (GB 7467-1987)		配对差值
	102		101		
7	101	102	101	101	1.0
	103		101		

表 33 本方法与 HJ 908-2017 测定四川电镀厂废水中六价铬的比对数据结果

样本数量	柱后衍生离子色谱法 (200 μ l 进样量)		流动注射光度法 (HJ 908-2017)		配对差值
	平行双样测定值 (μ g/L)	均值 (μ g/L)	平行双样测定值 (μ g/L)	均值 (μ g/L)	
1	101	102	102	103	-1.0
	102		103		
2	100	101	103	103	-2.0
	102		103		
3	106	105	103	103	2.0
	105		103		
4	103	103	104	104	-1.0
	102		104		
5	105	104	104	104	0
	104		104		
6	102	102	103	104	-2.0
	102		104		
7	101	102	103	103	-1.0
	103		103		

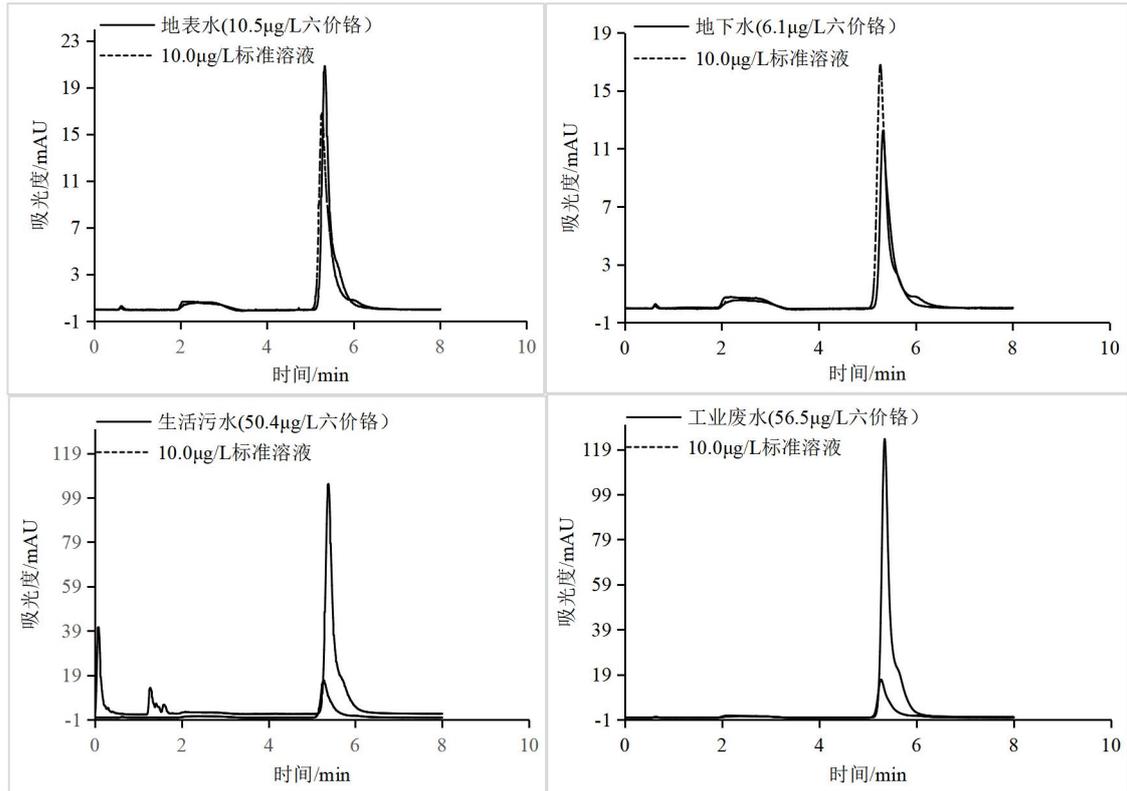


图 34 本方法测定的四种实际水样与 10.0 µg/L 六价铬标准溶液的离子色谱对比图

采集 7 个海水样品，采用本方法与 GB/T 7467—1987 分别进行测定，方法间比对结果见表 34。经计算，两方法的比对 t 值为 1.328，低于 t 表中的数据 2.447，说明在方法适用的六价铬浓度范围内，本方法测定海水中的六价铬与 GB/T 7467—1987 标准方法的测定结果无显著性差异。本方法测定的海水样品与 10.0 g/L 六价铬标准溶液的离子色谱对比图如图 35 所示。

表 34 本方法与 GB 7467—1987 测定海水中六价铬的比对数据结果

样本数量	柱后衍生离子色谱法 (200 µl 进样量)		分光光度法 (GB 7467—1987)		配对差值
	平行双样测定值 (µg/L)	均值 (µg/L)	平行双样测定值 (µg/L)	均值 (µg/L)	
1	11.0	11.0	10.2	10.2	0.8
	11.0		10.2		
2	11.0	11.0	12.2	12.2	-1.2
	10.9		12.2		
3	11.0	11.0	10.6	10.6	0.4
	11.0		10.6		
4	11.1	11.1	10.6	10.6	0.5
	11.1		10.6		
5	11.1	11.1	10.3	10.3	0.8
	11.1		10.3		
6	10.5	10.8	10.4	10.4	0.4

样本数量	柱后衍生离子色谱法 (200 μ l 进样量)		分光光度法 (GB 7467-1987)		配对差值
	11.1		10.4		
7	10.9	11.0	10.2	10.2	0.8
	11.1		10.2		

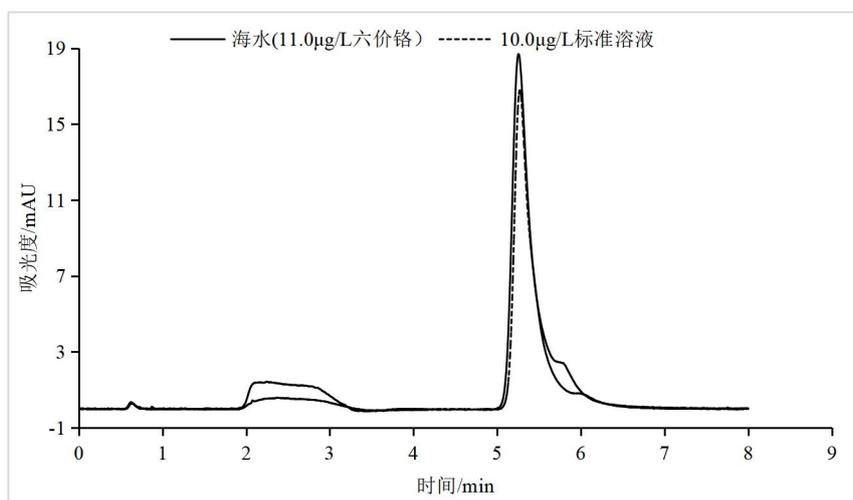


图 35 本方法测定的海水与 10.0 μ g/L 六价铬标准溶液的离子色谱对比图

同时，采用本方法和分光光度法 (GB/T 7467-1987) 测定 5.7.7 中使用的皮革废水 (见图 29) 样品和加标样品。采用本方法测定，直接进样或经 C_{18} 柱过滤后进样加标回收率可在 80%~110% (见表 13)。而采用 GB/T 7467-1987 测定 (见表 35)，3#样品和加标样吸光度高达 5，色度干扰严重，远超分光光度法可准确定量的吸光度范围，即使按照 GB/T 7467-1987 的步骤进行色度校正，吸光度也未改善；2#样品吸光度与加标样吸光度倒挂，色度校正后也未改善。故相比分光光度法，本方法测定皮革废水中六价铬更有优势。

表 35 分光光度法测定 3 种皮革废水及加标样品的吸光度结果

直接测定结果		色度校正后测定结果	
样品名称	吸光度	样品名称	吸光度
1#	0.146	1#	0.124
2#	0.175	2#	0.172
3#	4.498	3#	4.498
1#加标 10 μ g/L	0.176	1#加标 10 μ g/L	0.176
2#加标 10 μ g/L	0.167	2#加标 10 μ g/L	0.167
3#加标 10 μ g/L	5.000	3#加标 10 μ g/L	5.000

7 方法验证

7.1 方法验证方案

7.1.1 参与方法验证的实验室、验证人员的基本情况

本标准按照 HJ 168 的规定，选择有资质的实验室进行方法验证。参与方法验证的 7 家实验室分别为：1-安徽省生态环境监测中心、2-广东省生态环境监测中心、3-海南省生态环境监测中心、4-四川省生态环境监测总站、5-北京市朝阳区生态环境监测中心、6-河北省唐山生态环境监测中心、7-四川省绵阳生态环境监测中心站。具体验证实验室及验证人员的基本情况，见表 36。

表 36 参加验证的人员情况登记表

姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	参加分析工作年限	验证单位
朱琳	女	39	高级工程师	化学	15	安徽省生态环境监测中心
王琴敏	女	32	工程师	分析化学	9	安徽省生态环境监测中心
朱琦	女	27	工程师	环境工程	4	安徽省生态环境监测中心
赵志南	男	37	高级工程师	环境科学	12	广东省生态环境监测中心
郑萍萍	女	29	工程师	环境工程	6	广东省生态环境监测中心
苏易欣	女	27	助理工程师	环境生态工程	4	广东省生态环境监测中心
廖菽欢	男	30	工程师	化学工程与技术	4	广东省生态环境监测中心
符式锦	男	37	高级工程师	应用化学	12	海南省生态环境监测中心
吴小龙	男	27	中级工程师	环境工程	5	海南省生态环境监测中心
周女琬	女	34	中级工程师	环境科学	11	海南省生态环境监测中心
陈琴放	女	26	助理工程师	环境科学与工程	1	海南省生态环境监测中心
李晓敏	女	26	助理工程师	环境科学与工程	1	海南省生态环境监测中心
赵云芝	女	41	高工	分析化学	15	四川省生态环境监测总站
庞妍娇	女	29	助理工程师	分析化学	3	四川省生态环境监测总站
张璐涛	男	29	助理工程师	分析化学	3	四川省生态环境监测总站
蒋雪梅	女	31	工程师	地下水科学与工程	6	四川省生态环境监测总站
王颖	女	33	工程师	环境工程	9	北京市朝阳区生态环境监测中心
胡晓璇	女	31	工程师	环境科学	9	北京市朝阳区生态环境监测中心
尚继武	男	37	工程师	应用化学	9	北京市朝阳区生态环境监测中心
于坤	男	41	中心主任	环境工程	15	河北省唐山生态环境监测中心
魏钢	男	40	工程师	环境工程	18	河北省唐山生态环境监测中心
尚江涛	男	38	工程师	应用化学	10	河北省唐山生态环境监测中心
宋望	男	36	工程师	应用化学	12	四川省绵阳生态环境监测中心站
贺颖	女	34	工程师	环境工程	10	四川省绵阳生态环境监测中心站
刘希伟	男	35	工程师	分析化学	5	四川省绵阳生态环境监测中心站
高鑫	男	29	工程师	环境工程	6	四川省绵阳生态环境监测中心站

7.1.2 方法验证方案

(1) 空白加标样品：采用浓度为估计方法检出限值 3~5 倍的空白加标样品进行检出限和测定下限验证。需要对实验室空白试剂水不定期进行多次测定，确认均无六价铬检出。当进样量为 1000 μl 时，向空白试验用水中加标，配制浓度为 0.1 $\mu\text{g/L}$ 的六价铬空白加标溶液；当进样量为 200 μl 时，向空白试验用水中加标，配制浓度为 5.0 $\mu\text{g/L}$ 的六价铬空白加标溶液。

(2) 标准溶液或有证标准样品：采用 0.100 $\mu\text{g/L}$ （低浓度曲线测定下限附近浓度），5.00 $\mu\text{g/L}$ （高浓度曲线测定下限附近的浓度）、43.9 $\mu\text{g/L}$ （标样所六价铬质控样 20366）、111 $\mu\text{g/L}$ （标样所六价铬质控样 20365）、450 $\mu\text{g/L}$ （标准曲线线性范围上限 90%附近的浓度）5 个不同浓度的统一标准溶液或有证标准样品，进行方法精密度和正确度验证。

(3) 实际样品：采用标准编制单位统一提供的地下水、地表水、生活污水、工业废水（1#排洪沟废水）和海水，以及各验证实验室自行采集的 2#工业废水进行方法精密度和正确度验证。统一样品浓度包含表 1 中质量标准和排放标准限值的浓度。工业废水（2#）包括机械元件制造业废水、皮革行业废水、钛合金行业废水、石油化工废水、热电厂废水、钢铁行业废水和印染行业废水。样品加标浓度应为样品本底浓度的 0.5~3 倍，本底和加标浓度如表 37 所示。

表 37 验证样品情况表

水样类型	地表水	地下水	生活污水	1#工业废水 (排洪沟废水)	2#工业废水	海水
初测浓度 ($\mu\text{g/L}$)	ND	46	ND	31	*	1
加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	5	50	5	50	*	1

注：ND 表示未检出；2#工业废水为非统一样品，由各验证实验室自行采集；*表示本底浓度和加标浓度不统一。

7.2 方法验证过程

7.2.1 主要工作过程

通过筛选确定方法验证单位。按照方法验证方案准备实验用品，与验证单位确定验证时间。在方法验证前，参加验证的操作人员应熟悉和掌握方法原理、操作步骤及流程。方法验证过程中所用的试剂和材料、仪器和设备及分析步骤应符合方法相关要求。验证过程中遇到问题及时沟通、交流和解决。

7.2.2 方法验证数据的取舍

- (1) 检出限：取 7 家实验室测定结果的最大值，确定为本方法的检出限。
- (2) 标准编制组在进行数据统计时未发现异常值。
- (3) 方法精密度和准确度统计结果能满足方法特性指标要求。

7.3 方法验证结论

7.3.1 检出限及测定下限

各验证单位参照 5.8.1 方法检出限的计算过程, 选用空白加标样品进行方法检出限的验证。各验证单位计算的方法检出限与加标量相比, 加标量均在计算检出限的 3~5 倍之间, 符合 HJ 168-2020 要求。

汇总 7 家实验室六价铬检出限数据, 当进样量为 1000 μl 时, 该方法六价铬检出限为 0.005 $\mu\text{g/L}$ ~0.02 $\mu\text{g/L}$; 当进样量为 200 μl 时, 该方法六价铬检出限为 0.03 $\mu\text{g/L}$ ~0.2 $\mu\text{g/L}$; 当进样量为 50 μl 时, 该方法六价铬检出限为 0.1 $\mu\text{g/L}$ ~0.5 $\mu\text{g/L}$ 。方法检出限选用 7 家实验室中测定的最大值, 测定下限为 4 倍方法检出限, 即当进样量为 1000 μl 时, 六价铬的方法检出限为 0.02 $\mu\text{g/L}$, 测定下限为 0.08 $\mu\text{g/L}$; 当进样量为 200 μl 时, 六价铬的方法检出限为 0.2 $\mu\text{g/L}$, 测定下限为 0.8 $\mu\text{g/L}$; 当进样量为 50 μl 时, 六价铬的方法检出限为 0.5 $\mu\text{g/L}$, 测定下限为 2.0 $\mu\text{g/L}$ 。

由于方法适用于地表水、地下水、生活污水、工业废水和海水等 5 种水质类型, 且 0.2 $\mu\text{g/L}$ 的检出限即可满足各类水质质量标准的限值要求, 故在文本的适用范围部分只推荐进样量为 50 μl 和 200 μl 的检出限。但为便于清洁地表水或地下水中六价铬浓度的研究性监测, 也详细咨询了色谱柱厂家, 对阴离子色谱柱寿命影响较大的是重金属, 对普通清洁地表水和地下水, 其中重金属含量较低, 1000 μl 进样量对阴离子色谱柱的损伤不大。故在试样的测定部分也增加了“可适当增加进样量”的注释, 建议使用者可根据实际样品情况调整进样量。

7.3.2 精密度

(1) 标准溶液或有证标准样品精密度测试结果

通过 7 家实验室对六价铬浓度为 0.100 $\mu\text{g/L}$ 、5.00 $\mu\text{g/L}$ 和 450 $\mu\text{g/L}$ 的标准溶液、浓度分别为 43.9 $\mu\text{g/L}$ 、111 $\mu\text{g/L}$ 的有证标准样品重复 6 次测定, 实验室内相对标准偏差范围分别为: 1.7%~11%、0.15%~7.5%、0.12%~0.90%、0.19%~1.9%、0%~1.4%, 实验室间相对标准偏差分别为 4.1%、2.0%、0.32%、0.74%、0.57%, 重复性限分别为 0.01 $\mu\text{g/L}$ 、0.40 $\mu\text{g/L}$ 、5.1 $\mu\text{g/L}$ 、1.1 $\mu\text{g/L}$ 、2.1 $\mu\text{g/L}$, 再现性限分别为 0.01 $\mu\text{g/L}$ 、0.65 $\mu\text{g/L}$ 、10 $\mu\text{g/L}$ 、3.2 $\mu\text{g/L}$ 、5.9 $\mu\text{g/L}$ 。

文本中只列出了进样量为 200 μl 和 50 μl 时的检出限数据, 准确测定 0.100 $\mu\text{g/L}$ 六价铬标准溶液只能用 1000 μl 进样量, 故未在文本中体现。

(2) 实际样品精密度测试结果

通过 7 家实验室六价铬浓度为 5.00 $\mu\text{g/L}$ 的加标地表水样进行方法精密度的测试, 实验室内相对偏差范围为 0.23%~2.2%, 实验室间相对标准偏差为 1.3%; 重复性限为 0.21 $\mu\text{g/L}$; 再现性限为 0.68 $\mu\text{g/L}$ 。六价铬浓度为 50.0 $\mu\text{g/L}$ 的加标地下水样进行方法精密度的测试, 实验室内相对偏差范围为 0%~1.1%, 实验室间相对标准偏差为 0.65%; 重复性限为 2.2 $\mu\text{g/L}$; 再现性限为 17 $\mu\text{g/L}$ 。六价铬浓度为 50.0 $\mu\text{g/L}$ 的加标工业废水(1#)进行方法精密度的测试, 实验室内相对偏差范围为 0.12%~3.1%, 实验室间相对标准偏差为 1.0%; 重复性限为 3.5 $\mu\text{g/L}$; 再现性限为 13 $\mu\text{g/L}$ 。六价铬浓度为 5.00 $\mu\text{g/L}$ 的加标生活污水样进行方法精密度的测试, 实验室内相对偏差范围为 0.51%~7.0%, 实验室间相对标准偏差为 2.0%; 重复性限为 0.38 $\mu\text{g/L}$;

再现性限为 0.72 $\mu\text{g/L}$ 。六价铬浓度为 1.0 $\mu\text{g/L}$ 的加标海水样进行方法精密度的测试，实验室内相对偏差范围为 2.0%~18%，实验室间相对标准偏差为 5.0%；重复性限为 0.4 $\mu\text{g/L}$ ；再现性限为 1.1 $\mu\text{g/L}$ 。工业废水（2#）为非统一样品，各验证实验室通过不同加标浓度进行方法精密度的测试，实验室内相对标准偏差范围为 0%~5.0%。

7.3.3 正确度

（1）标准溶液或有证标准样品正确度测试结果

通过 7 家实验室对六价铬浓度为 0.100 $\mu\text{g/L}$ 、5.00 $\mu\text{g/L}$ 和 450 $\mu\text{g/L}$ 的标准溶液、浓度分别为 43.9 $\mu\text{g/L}$ 和 111 $\mu\text{g/L}$ 的有证标准样品重复 6 次测定，六价铬实验室间相对误差均值为 -1.5%、-1.6%、-0.40%、-0.55%、-1.3%，相对误差的标准偏差为 3.8%、3.9%、0.78%、2.5%、1.8%。

文本适用范围部分中只列出了进样量为 200 μl 和 50 μl 时的检出限数据，准确测定 0.100 $\mu\text{g/L}$ 六价铬标准溶液只能用 1000 μl 进样量，故未在文本中体现。

（2）实际样品正确度测试结果

通过 7 家实验室对六价铬加标浓度分别为 5.00 $\mu\text{g/L}$ 、50.0 $\mu\text{g/L}$ 、5.00 $\mu\text{g/L}$ 、50.0 $\mu\text{g/L}$ 和 1.00 $\mu\text{g/L}$ 的地表水、地下水、生活污水、工业废水和海水的统一样品重复测定 6 次：六价铬实验室间加标回收率均值分别为 100%、98.5%、97.7%、99.4%、88.0%；实验室间加标回收率标准偏差为 5.1%、4.3%、3.6%、4.4%、8.1%，加标回收率最终值为 100% \pm 10%、98.5% \pm 8.6%、97.7% \pm 7.2%、99.4% \pm 8.8%、88.0% \pm 16%。

7 家实验室对六价铬浓度范围为 ND~620 $\mu\text{g/L}$ 、加标浓度为 1.00~500 $\mu\text{g/L}$ 的各类工业废水样品重复测定 6 次：实验室间加标回收率范围为 91.6%~111%。

8 与开题报告的差异说明

补充了氧化还原性离子、三价铬对六价铬测定的影响，进一步明确了反应产物测定的波长，在验证方案中增加了机械元件制造业、皮革行业、钛合金行业、石油化工、热电厂、钢铁行业和印染行业等多个行业工业废水样品的验证要求。

9 标准征求意见稿技术审查情况

（1）本标准征求意见稿技术审查工作的情况，审查会纪要。

2024 年 8 月 8 日，生态环境部生态环境监测司以腾讯会议形式组织召开了本项目的征求意见稿技术审查会。专家组听取了标准编制组的汇报，经过质询、讨论，形成的审议意见为：1、标准文本中进一步完善干扰消除、样品保存、样品净化等文字表述；2、编制说明中补充海水方法比对试验、根据标准文本修改情况完善编制说明中相应内容；按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）和《环境保护标准编制出版技术指南》（HJ 565-2010）对标准文本和编制说明进行编辑性修改。

（2）标准征求意见稿技术审查时提出的修改意见和建议的协调处理情况。

会后编制组按照审查会专家意见，按要求对标准文本和编制说明的格式进行修改完善，

修改了标准文本中干扰消除、样品保存、样品净化等文字表述，同时在编制说明的方法比对部分补充了海水比对试验数据，增加了国内外标准对水中六价铬的保存实验调研，完善了相应的表述。

10 标准实施建议

本标准规定的柱后衍生离子色谱法适用于水质中六价铬的分析，具有较高的灵敏度、良好的精密度和准确度，满足我国相关质量标准对六价铬的测定需求。

11 参考文献

- [1] 国家环境保护总局，水和废水监测分析方法编委会. 水和废水监测分析方法 第四版(增补版)[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2009: 344.
- [2] Carla C.A., María E.B.G., Araceli H.Z. Hexavalent chromium: Regulation and health effects[J]. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, 2021, 65: 126729.
- [3] 樊祥, 程甲, 张润何等. 高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱法测定食品中的六价铬含量[J]. *食品安全质量检测学报*, 2018, 9(21): 5704-5708.
- [4] Hosseini S.A., Samani M.R., Toghraie D. Removal of hexavalent chromium from aqueous solution using ostrich feathers amended by polyaniline[J]. *J Mater Res Technol*, 2021, 15: 488.
- [5] Xu Y.W., Zhang W., Huang X.W., et al. Adsorptive stripping voltammetry determination of hexavalent chromium by a pyridine functionalized gold nanoparticles/three-dimensional graphene electrode[J]. *Microchemical Journal*, 2019, 149: 104022
- [6] Wise J.T.F., Shi X., Zhang Z. Toxicology of Chromium (VI)[J]. *Ref Module Earth Syst Environ Sci*, 2019, 2(3): 141-145
- [7] Tseng C.H., Lee I.H., Chen Y.C. Evaluation of hexavalent chromium concentration in water and its health risk with a system dynamics model[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 669: 103-111.
- [8] 原国家环境保护局, GB/T 7467-1987 水质 六价铬的测定 二苯碳酰二肼分光光度法[S].
- [9] Shona McSheehy, Martin Nash. 高效液相色谱与电感耦合等离子体质谱联用测定矿泉水中的三价铬与六价铬[J]. *环境化学*, 2009, 28(4): 618-620.
- [10] 朱秀贞, 熊付春, 代佼等. 连续流动分析技术测定水中六价铬及干扰因素的研究[J]. *环境科学与管理*, 2018, 43(11): 88-92.
- [11] 凌映茹, 张昊, 吉文亮. 高效液相色谱法测定生活饮用水中的六价铬[J]. *江苏预防医学*, 2021, 32(2): 127-129.
- [12] 赵云芝, 庞妍娇等. 离子色谱-柱后衍生可见光检测法测定海水中痕量六价铬[J]. *化学分析计量*, 2023, 32(5): 73-77.
- [13] 宋望, 高鑫. 对离子色谱-柱后衍生-光度法测定六种不同水质六价铬的分析研究[J]. *资源节约与环保*, 2023(9): 63-67.

- [14] 王晓雯, 王伟. 柱后衍生离子色谱法测定海水中的六价铬[J]. 环境保护与循环经济, 2022, 42(10): 84-86.
- [15] 邓宇杰. 基于柱后衍生-离子色谱法分析地表水和地下水中六价铬的方法研究[J]. 化学与粘合, 2022, 44(5): 454-457.
- [12] 胡贝贞, 宋伟华, 蔡海江等. 离子色谱-串联质谱法测定工业废水中的六价铬残留[J]. 分析实验室, 2021, 40(07): 842-846.
- [13] 陈光, 林立, 钱聪等. 离子色谱-电感耦合等离子体质谱联用测定饮用水中的三价铬和六价铬[J]. 农业机械, 2012, 2: 127-130.
- [14] 王志瑞, 赵佳佳, 罗会鹏等. 用连续流动分析仪总氮通道测六价铬的探讨[J]. 工业水处理, 2017, 30(10): 90-92.
- [15] 原环境保护部, HJ 779-2015 水质 六价铬的测定 柱后衍生离子色谱法[S].
- [16] 刀谔, 张霖琳, 李丽和等. 离子色谱-柱后衍生-紫外可见检测法测定大气颗粒物(PM_{2.5}、PM₁₀)中的六价铬[J]. 环境化学, 2014, 33(07): 1194-1200.
- [17] 何书海, 周女琬, 吴小龙等. 超痕量六价铬分析仪快速测定海水中六价铬[J]. 应用化学, 2021, 38(08): 1025-1026.
- [18] 王华. 柱后衍生-离子色谱法测定纺织染整助剂中的六价铬[J]. 纺织检测与标准, 2021, 7(04): 8-11.
- [19] Swati, Tripathy S.S., Saxena R.K., et al. Development and Validation of Method with Evaluation of Measurement Uncertainty for the Speciation. Analysis of Chromium by Ion Chromatography[J]. MAPAN, 2015, 30(2): 131-137.
- [20] 业百科, <https://www.yebaike.com/22/3289590.html>
- [21] 搜狗百科, <https://baike.sogou.com/v72285083.htm?fromTitle=%E6%B5%B7%E6%B0%B4%E6%B0%AF%E5%BA%A6>
- [26] 祁井利, 张友亮, 邓志伟等. 离子色谱法测定镀液中的六价铬离子[J]. 电镀与涂料, 2021, 40(11): 893-895.

附一：

方法验证报告

方法名称：水质 六价铬的测定 柱后衍生离子色谱法

项目主编单位：中国环境监测总站

验证单位：安徽省生态环境监测中心、广东省生态环境监测中心、海南省生态环境监测中心、四川省生态环境监测总站、北京市朝阳区生态环境监测中心、河北省唐山生态环境监测中心、四川省绵阳生态环境监测中心站

项目负责人及职称：朱红霞 高级工程师

通讯地址：北京市朝阳区安外大羊坊 8 号院乙 电话：010-84943187

报告编写人及职称：张慧兰 助理工程师

报告日期：2022 年 7 月 8

1 原始测试数据

1.1 实验室基本情况

本标准按照HJ 168-2020的规定，选择有资质的实验室进行方法验证。参与方法验证的7家实验室分别为：1-安徽省生态环境监测中心、2-广东省生态环境监测中心、3-海南省生态环境监测中心、4-四川省生态环境监测总站、5-北京市朝阳区生态环境监测中心、6-河北省唐山生态环境监测中心、7-四川省绵阳生态环境监测中心站。

表 1-1 参加验证的人员情况登记表

姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	参加分析 工作年限	验证单位
朱琳	女	39	高级工程师	化学	15	安徽省生态环境监测中心
王琴敏	女	32	工程师	分析化学	9	安徽省生态环境监测中心
朱琦	女	27	工程师	环境工程	4	安徽省生态环境监测中心
赵志南	男	37	高级工程师	环境科学	12	广东省生态环境监测中心
郑萍萍	女	29	工程师	环境工程	6	广东省生态环境监测中心
苏易欣	女	27	助理工程师	环境生态工程	4	广东省生态环境监测中心
廖菽欢	男	30	工程师	化学工程与技术	4	广东省生态环境监测中心
符式锦	男	37	高级工程师	应用化学	12	海南省生态环境监测中心
吴小龙	男	27	工程师	环境工程	5	海南省生态环境监测中心
周女琬	女	34	工程师	环境科学	11	海南省生态环境监测中心
陈琴放	女	26	助理工程师	环境科学与工程	1	海南省生态环境监测中心
李晓敏	女	26	助理工程师	环境科学与工程	1	海南省生态环境监测中心
赵云芝	女	41	高级工程师	分析化学	15	四川省生态环境监测总站
庞妍娇	女	29	助理工程师	分析化学	3	四川省生态环境监测总站
张璐涛	男	29	助理工程师	分析化学	3	四川省生态环境监测总站
蒋雪梅	女	31	工程师	地下水科学与工程	6	四川省生态环境监测总站
王颖	女	33	工程师	环境工程	9	北京市朝阳区生态环境监测中心
胡晓璇	女	31	工程师	环境科学	9	北京市朝阳区生态环境监测中心
尚继武	男	37	工程师	应用化学	9	北京市朝阳区生态环境监测中心
于坤	男	41	中心主任	环境工程	15	河北省唐山生态环境监测中心
魏钢	男	40	工程师	环境工程	18	河北省唐山生态环境监测中心
尚江涛	男	38	工程师	应用化学	10	河北省唐山生态环境监测中心
宋望	男	36	工程师	应用化学	12	四川省绵阳生态环境监测中心站
贺颖	女	34	工程师	环境工程	10	四川省绵阳生态环境监测中心站

姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	参加分析 工作年限	验证单位
刘希伟	男	35	工程师	分析化学	5	四川省绵阳生态环境监测 中心站
高鑫	男	29	工程师	环境工程	6	四川省绵阳生态环境监测 中心站

表 1-2 参加验证单位仪器情况登记表

仪器名称	规格型号	仪器出厂编号	性能 状况	验证单位
离子色谱仪	皖仪多功能离子色 谱仪 IC6600 系列	311059364180651	良好	安徽省生态环境监测中心
紫外检测器型号	皖仪 UV3200 系列	311059364190336	良好	安徽省生态环境监测中心
离子色谱仪	ELSPE-2	SB2020A013	良好	广东省生态环境监测中心
紫外检测器型号	TLD002	JS2020B006	良好	广东省生态环境监测中心
离子色谱仪	ELSPE-2	SB2020A014	良好	海南省生态环境监测中心
紫外检测器型号	TLD	JS2020B004	良好	海南省生态环境监测中心
离子色谱仪	ICS-3000	07060517	良好	四川省生态环境监测总站
紫外检测器型号	VWD-3400	5040714	良好	四川省生态环境监测总站
外接泵型号(柱后 衍生泵)	ICS-900	10120595	良好	四川省生态环境监测总站
离子色谱仪	CIC-D100	D1021S346	良好	北京市朝阳区生态环境监测中心
紫外检测器型号	UV-PCD	SH21007	良好	北京市朝阳区生态环境监测中心
离子色谱仪	万通 940	194000029125	良好	河北省唐山生态环境监测中心
紫外检测器型号	万通 944	1944001004127	良好	河北省唐山生态环境监测中心
外接泵型号	柱后衍生加液单元 5 ml	30025999	良好	河北省唐山生态环境监测中心
离子色谱仪	DIONEX ICS-1100	160210502	良好	四川省绵阳生态环境监测中心站
紫外检测器型号	Thermo UltiMate 3000 DAD (流通池 体积: 11 μ l)	8022938	良好	四川省绵阳生态环境监测中心站
外接泵型号(柱后 衍生仪)	PINNACLE PCX	0316301	良好	四川省绵阳生态环境监测中心站

表 1-3 参加验证单位试剂及溶剂情况登记表

名称	生产厂家、规格	纯度	验证单位
六价铬标准品	上海金联精细化工厂, 500 g	优级纯	安徽省生态环境监测中心
二苯碳酰二肼	麦克林, 100 g	98%	安徽省生态环境监测中心
淋洗液相关试 剂: 硫酸铵	上海泰坦科技股份有限公司, 1000 g	>99.5%	安徽省生态环境监测中心
淋洗液相关试 剂: 氨水	国药, 500 ml	优级纯	安徽省生态环境监测中心
六价铬标准品	中国计量院	一级标准	广东省生态环境监测中心
二苯碳酰二肼	默克, 100 g	优级纯	广东省生态环境监测中心

名称	生产厂家、规格	纯度	验证单位
硝酸	默克, 2.5 L	优级纯	广东省生态环境监测中心
硫酸	广州化学试剂厂, 2.5 L	优级纯	广东省生态环境监测中心
氨水	苏州晶锐, 250 ml	优级纯	广东省生态环境监测中心
甲醇	默克, 2.5 L	梯度级 (液相色谱专用)	广东省生态环境监测中心
六价铬标准样品	环境保护部标准样品研究所, 20 ml/瓶	标准样品	海南省生态环境监测中心
二苯碳酰二肼	国药集团化学试剂有限公司, 25 g/瓶	分析纯	海南省生态环境监测中心
甲醇	霍尼韦尔(贸易有限公司), 4 L/瓶	优级纯	海南省生态环境监测中心
硫酸	西陇科学股份有限公司, 500 ml/瓶	优级纯	海南省生态环境监测中心
硝酸	赛默飞, 500 ml/瓶	优级纯	海南省生态环境监测中心
氨水	广州化学试剂, 500 ml/瓶	分析纯	海南省生态环境监测中心
六价铬标准品	中国计量科学研究院, 20 ml	100 μg/ml	四川省生态环境监测总站
二苯碳酰二肼	国药集团化学试剂有限公司, 25 g	分析纯	四川省生态环境监测总站
硫酸铵	成都市科隆化学品有限公司, 500 g	优级纯	四川省生态环境监测总站
氨水	国药集团化学试剂有限公司, 500 ml	优级纯	四川省生态环境监测总站
硫酸	成都市科龙化工试剂厂, 500 ml	优级纯	四川省生态环境监测总站
甲醇	Fisher chemical, 4 L	色谱纯	四川省生态环境监测总站
六价铬标准品	生态环境部环境发展中心环境标准样品研究所, 20 mL	500 μg/L	北京市朝阳区生态环境监测中心
二苯碳酰二肼	国药集团化学试剂有限公司, 25 g	分析纯	北京市朝阳区生态环境监测中心
甲醇	上海安谱实验科技股份有限公司, 1 L	色谱纯	北京市朝阳区生态环境监测中心
硫酸铵	天津市化学试剂供销公司, 500 g	分析纯	北京市朝阳区生态环境监测中心
氨水	上海易恩化学技术有限公司, 500 ml	优级纯	北京市朝阳区生态环境监测中心
硫酸	北京化工厂, 500 ml	优级纯	北京市朝阳区生态环境监测中心
六价铬标准品	中国计量科学研究院	—	河北省唐山生态环境监测中心
二苯碳酰二肼	天津市永大化学试剂有限公司	分析纯	河北省唐山生态环境监测中心
65%硝酸	德国默克	分析级	河北省唐山生态环境监测中心
25%氨水	天津市永大化学试剂有限公司	优级纯	河北省唐山生态环境监测中心
氢氧化钠	SIGMA-LADRICH	≥98%	河北省唐山生态环境监测中心
六价铬标准品	成都市科隆化工试剂厂, 500 g	优级纯 (GR)	四川省绵阳生态环境监测中心站
二苯碳酰二肼	成都市科隆化学品有限公司, 25 g	分析纯 (AR)	四川省绵阳生态环境监测中心站
硫酸	苏州晶瑞化学股份有限公司, 500 ml	UP 级	四川省绵阳生态环境监测中心站
甲醇	Fisher Chemical, 4 L	HPLC Grade	四川省绵阳生态环境监测中心站
KOH 淋洗液	Thermo SCIENTIFIC	—	四川省绵阳生态环境监测中心站

表 1-4 色谱条件及标准曲线情况登记表

实验室号	1	2	3	4		5	6	7
分离柱 (型号, 尺寸)	皖仪 HS-5A-Cr, 4.0 ×250 mm	Cr(VI) Fast Column (4.0×50 mm)	Cr(VI) Fast Column (4.6× 50 mm)	AS7 250 mm×2 mm	AS11-HC250 mm×4 mm	SH-AC-11 250 mm ×4.6 mm	Metrosep A supp17 100/4.0	AS19 2 mm
保护柱 (型号, 尺寸)	皖仪 HS-5AG, 4.6×30 mm	—	Cr(VI) Guard Column (4.6 ×50 mm)	AG7 50 mm×2 mm	AG11-HC 50 mm×4 mm	SG-G-1 50 mm× 4.6 mm	Metrosep A supp17 Guard/4.0	AG19 2 mm
淋洗液种类	硫酸铵+氢氧化 铵	pH 值=9 的硝酸和氨 水的混合溶液	硝酸+氨水	硫酸铵+氨水溶液		硫酸铵	硝酸+氨水 +氢 氧化钠	KOH 淋洗液
淋洗液条件	250 mmol/L 硫 酸铵+100 mmol/L 氢氧化 铵	100 mmol/L 硝酸+ 133 mmol/L 氢氧化铵	100 mmol/L 硝酸+133 mmol/L 氨水	300 mmol/L 硫酸铵+120 mmol/L 氨水溶液		250 mmol/L 硫酸铵	70 mmol/L 硝 酸+70 mmol/L 氨水 +7 mmol/L 氢氧化 钠	40 mmol/LKOH 保持 17 min
柱温℃	35	常温	常温	30		35	45	30
柱流速 ml/min	1.0	1.2	1.2	0.25	1.00	1.0	0.7	0.30
衍生剂浓度	0.5 g/L 二苯碳 酰二肼	0.8 g/L 二苯碳酰二 肼	0.80 g/L 二苯碳酰二肼	0.7 g/L 二苯碳酰二肼		0.7 g/L 二苯碳酰二 肼	0.7 g/L 二苯碳 酰二肼	0.7 g/L 二苯 碳酰二肼
衍生剂流速 ml/min	0.33	0.7	0.7	0.15	0.33	0.25	0.22	0.10
反应环体积 (μl)	730	486	486	375		750	393	500
紫外可见检 测波长 (nm)	530	540	540	540		530	538	544
标准曲线方	$y = 7.04759x - 1.12174$	$y = 172929.3402x + 58325.8223$ (进样量为	$y = 982286.2301x + 0$ (进样量为 1000 μl)	$y = 2.2066x + 0.9966$ (进样量为 1000	$y = 0.116x + 0.0004$ (进样量为	$y = 0.0701x + 0.0184$	$y = 0.8419x - 0.7375$ (进样量	$y = 2.85x - 0.0245$ (进样量为

实验室号	1	2	3	4		5	6	7
程	(进样量为 200 μl) $y = 20.58857x + 2.037$ (进样量为 1000 μl) $y = 1.72961x - 0.07307$ (进样量为 50 μl)	200 μl) $y = 909400.5713x - 284033.5236$ (进样量为 1000 μl) $y = 39408.7016x - 1265.4941$ (进样量为 50 μl)	$y = 144325.3763x + 1291.4106$ (进样量为 200 μl)	$y = 0.3951x + 0.0014$ (进样量为 200 μl) $y = 0.1195x - 0.0271$ (进样量为 50 μl)	200 μl)	(进样量为 200 μl) $y = 0.3423x + 0.0039$ (进样量为 1000 μl)	为 1000 μl), $y = 0.2070x + 0.0400$ (进样量为 200 μl)	1000 μl), $y = 0.575x - 0.132$ (进样量为 200 μl)
相关系数	0.9999 (进样量为 200 μl), 0.9999 (进样量为 1000 μl)	1.000 (进样量为 200 μl), 1.000 (进样量为 1000 μl), 1.000 (进样量为 50 μl)	0.9997 (进样量为 1000 μl) 0.9994 (进样量为 200 μl)	0.9995 (进样量为 1000 μl) 0.9997 (进样量为 200 μl) 0.9998 (进样量为 50 μl)	0.9999 (进样量为 200 μl)	1.0000 (进样量为 200 μl), 0.9998 (进样量为 1000 μl)	0.9994 (进样量为 1000 μl), 0.9997 (进样量为 200 μl)	0.9999 (进样量为 1000 μl), 0.9999 (进样量为 200 μl)
定量方式 (峰高或峰面积)	峰面积	峰面积	峰面积	峰面积		峰面积	峰面积	峰面积
基线背景对应的绝对吸光度	0.0034 mAU	—	—	—		0.030 mAu	0 mAu	—
六价铬保留时间	5.7 min	90 s ~ 150 s	112.6 s	6.1 min	5.0 min	5.8 min ~ 6.8 min	5.43 min (进样量为 1000 μl), 4.30 min (进样量为 200 μl)	14.4 min (进样量为 1000 μl), 9.50 min (进样量为 200 μl)

1.2 目标化合物的检出限原始数据

将7家实验室对《水质 六价格的测定 柱后衍生离子色谱法》中目标化合物检出限数据进行汇总，其结果见表1-5-1~表1-5-7。

表 1-5-1 方法检出限、测定下限数据表

验证单位：安徽省生态环境监测中心

测试日期：2022年1月6日-8日

平行样品编号		进样量为 1000 μl 试样 浓度为 (0.05 $\mu\text{g/L}$)	进样量为 200 μl 试样 浓度为 (0.30 $\mu\text{g/L}$)	进样量为 50 μl 试样 浓度为 (0.5 $\mu\text{g/L}$)
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	0.045	0.291	0.46
	2	0.044	0.285	0.54
	3	0.050	0.273	0.54
	4	0.052	0.284	0.48
	5	0.049	0.322	0.52
	6	0.051	0.320	0.51
	7	0.052	0.281	0.53
平均值 \bar{x}_1 ($\mu\text{g/L}$)		0.050	0.294	0.52
标准偏差 S_1 ($\mu\text{g/L}$)		0.0033	0.019	0.031
t 值		3.143		
计算的方法检出限 ($\mu\text{g/L}$)		0.0102	0.0610	0.0968
检出限 ($\mu\text{g/L}$)		0.02	0.07	0.1
测定下限 ($\mu\text{g/L}$)		0.08	0.28	0.4

表 1-5-2 方法检出限、测定下限数据表

验证单位：广东省生态环境监测中心

测试日期：2021年12月20日

平行样品编号		进样量为 1000 μl 试样 浓度 (0.020 $\mu\text{g/L}$)	进样量为 200 μl 试样 浓度 (0.20 $\mu\text{g/L}$)	进样量为 50 μl 试样 浓度 (0.6 $\mu\text{g/L}$)
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	0.0194	0.195	0.54
	2	0.0230	0.200	0.61
	3	0.0227	0.207	0.55
	4	0.0224	0.211	0.64
	5	0.0209	0.215	0.66
	6	0.0207	0.219	0.62
	7	0.0226	0.223	0.63
平均值 \bar{x}_2 ($\mu\text{g/L}$)		0.0221	0.213	0.62
标准偏差 S_2 ($\mu\text{g/L}$)		0.0014	0.010	0.045
t 值		3.143		
计算的方法检出限 ($\mu\text{g/L}$)		0.00424	0.0317	0.143
检出限 ($\mu\text{g/L}$)		0.005	0.04	0.2
测定下限 ($\mu\text{g/L}$)		0.020	0.16	0.8

表 1-5-3 方法检出限、测定下限数据表

验证单位：海南省生态环境监测中心

测试日期：2022 年 1 月 6 日-27 日

平行样品编号		进样量为 1000 μl 试样 浓度 (0.05 $\mu\text{g/L}$)	进样量为 200 μl 试样 浓度 (0.5 $\mu\text{g/L}$)	进样量为 50 μl 试样 浓度为 (1.0 $\mu\text{g/L}$)
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	0.062	0.60	1.22
	2	0.053	0.54	1.09
	3	0.053	0.56	1.17
	4	0.054	0.53	1.11
	5	0.051	0.54	1.08
	6	0.051	0.52	1.02
	7	0.056	0.49	1.17
平均值 \bar{x}_3 ($\mu\text{g/L}$)		0.053	0.53	1.11
标准偏差 S_3 ($\mu\text{g/L}$)		0.0038	0.034	0.068
t 值		3.143		
计算的方法检出限 ($\mu\text{g/L}$)		0.012	0.107	0.213
检出限 ($\mu\text{g/L}$)		0.02	0.2	0.3
测定下限 ($\mu\text{g/L}$)		0.08	1.2	1.2

表 1-5-4 方法检出限、测定下限数据表

验证单位：四川省生态环境监测总站

测试日期：2021 年 12 月 16 日-20 日

平行样品编号		进样量为 1000 μl (试样浓度 为 0.05 $\mu\text{g/L}$)		进样量为 200 μl (试样 浓度为 0.10 $\mu\text{g/L}$ 、0.25 $\mu\text{g/L}$)		进样量为 50 μl (试样浓度为 0.4 $\mu\text{g/L}$)
色谱柱		AS7	AS11-HC	AS7	AS11-HC	AS7
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	0.051	0.048	0.104	0.250	0.49
	2	0.042	0.050	0.090	0.249	0.50
	3	0.040	0.053	0.086	0.256	0.45
	4	0.044	0.050	0.079	0.246	0.51
	5	0.048	0.049	0.091	0.246	0.48
	6	0.053	0.052	0.089	0.211	0.54
	7	0.052	0.051	0.097	0.254	0.54
平均值 \bar{x}_4 ($\mu\text{g/L}$)		0.047	0.050	0.089	0.244	0.50
标准偏差 S_4 ($\mu\text{g/L}$)		0.0052	0.0017	0.0080	0.015	0.032
t 值		3.143				
计算的方法检出限 ($\mu\text{g/L}$)		0.0163	0.00540	0.0250	0.0480	0.102
检出限 ($\mu\text{g/L}$)		0.02	0.006	0.03	0.05	0.2

平行样品编号	进样量为 1000 μl (试样浓度为 0.05 $\mu\text{g/L}$)		进样量为 200 μl (试样浓度为 0.10 $\mu\text{g/L}$ 、0.25 $\mu\text{g/L}$)		进样量为 50 μl (试样浓度为 0.4 $\mu\text{g/L}$)
色谱柱	AS7	AS11-HC	AS7	AS11-HC	AS7
测定下限 ($\mu\text{g/L}$)	0.08	0.024	0.12	0.20	0.8

表 1-5-5 方法检出限、测定下限数据表

验证单位：北京市朝阳区生态环境监测中心

测试日期：2021 年 12 月 13 日-22 日

平行样品编号		进样量为 1000 μl 试样浓度 (0.030 $\mu\text{g/L}$)	进样量为 200 μl 试样浓度 (0.10 $\mu\text{g/L}$)	进样量为 50 μl 试样浓度为 (0.5 $\mu\text{g/L}$)
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	0.0326	0.108	0.42
	2	0.0286	0.107	0.50
	3	0.0341	0.094	0.49
	4	0.0308	0.102	0.49
	5	0.0261	0.096	0.48
	6	0.0313	0.092	0.51
	7	0.0287	0.114	0.53
平均值 \bar{x}_5 ($\mu\text{g/L}$)		0.0299	0.101	0.50
标准偏差 S_5 ($\mu\text{g/L}$)		0.0027	0.0082	0.034
t 值		3.143		
计算的方法检出限 ($\mu\text{g/L}$)		0.00852	0.0258	0.108
检出限 ($\mu\text{g/L}$)		0.009	0.03	0.2
测定下限 ($\mu\text{g/L}$)		0.036	0.12	0.8

表 1-5-6 方法检出限、测定下限数据表

验证单位：河北省唐山生态环境监测中心

测试日期：2021 年 12 月 16 日

平行样品编号		进样量为 1000 μl 试样浓度 (0.06 $\mu\text{g/L}$)	进样量为 200 μl 试样浓度 (0.5 $\mu\text{g/L}$)	进样量为 50 μl 试样浓度为 (2.0 $\mu\text{g/L}$)
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	0.063	0.52	2.19
	2	0.059	0.47	2.18
	3	0.060	0.52	1.86
	4	0.052	0.59	2.01
	5	0.052	0.49	1.87
	6	0.054	0.54	1.95
	7	0.056	0.50	1.97
平均值 \bar{x}_6 ($\mu\text{g/L}$)		0.056	0.52	1.97

平行样品编号	进样量为 1000 μl 试样 浓度 (0.06 $\mu\text{g/L}$)	进样量为 200 μl 试样 浓度 (0.5 $\mu\text{g/L}$)	进样量为 50 μl 试样 浓度为 (2.0 $\mu\text{g/L}$)
标准偏差 S_6 ($\mu\text{g/L}$)	0.0042	0.039	0.13
t 值	3.143		
计算的方法检出限 ($\mu\text{g/L}$)	0.0133	0.122	0.422
检出限 ($\mu\text{g/L}$)	0.02	0.2	0.5
测定下限 ($\mu\text{g/L}$)	0.08	0.8	2.0

表 1-5-7 方法检出限、测定下限数据表

验证单位：四川省绵阳生态环境监测中心站

测试日期：2021 年 12 月 15 日-30 日

平行样品编号	进样量为 1000 μl 试样 浓度 (0.05 $\mu\text{g/L}$)	进样量为 200 μl 试样 浓度 (0.20 $\mu\text{g/L}$)	进样量为 50 μl 试样 浓度为 (0.8 $\mu\text{g/L}$)	
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	0.047	0.199	0.90
	2	0.042	0.200	0.87
	3	0.051	0.225	0.85
	4	0.040	0.223	0.92
	5	0.048	0.190	0.86
	6	0.050	0.216	0.74
	7	0.050	0.230	0.89
平均值 \bar{x}_7 ($\mu\text{g/L}$)	0.047	0.214	0.86	
标准偏差 S_7 ($\mu\text{g/L}$)	0.0043	0.015	0.059	
t 值	3.143			
计算的方法检出限 ($\mu\text{g/L}$)	0.0134	0.0485	0.185	
检出限 ($\mu\text{g/L}$)	0.02	0.05	0.2	
测定下限 ($\mu\text{g/L}$)	0.08	0.20	0.72	

1.3 方法精密度测试原始数据

将 7 家实验室对六价铬标准溶液、有证标准样品以及实际样品的精密度数据进行汇总，其结果见表 1-6 和表 1-7。

表 1-6-1 标准溶液或有证标准样品精密度测试数据

验证单位：安徽省生态环境监测中心

测试日期：2022 年 1 月 6 日-8 日

平行号	试样				
	0.10 $\mu\text{g/L}$ (自行配制)	5.00 $\mu\text{g/L}$ (自行配制)	43.9 $\mu\text{g/L}$ (质控样)	111 $\mu\text{g/L}$ (质控样)	450 $\mu\text{g/L}$ (自行配制)
1	0.096	5.08	44.0	109	448
	0.096	5.07	43.9	108	448

平行号		试样				
		0.10 µg/L (自行配制)	5.00 µg/L (自行配制)	43.9 µg/L (质控样)	111 µg/L (质控样)	450 µg/L (自行配制)
测定结果 (µg/L)	3	0.098	5.09	44.1	108	448
	4	0.100	5.08	44.0	108	449
	5	0.096	5.07	43.9	109	449
	6	0.098	5.08	43.9	109	449
平均值 \bar{x}_1		0.097	5.08	44.0	109	449
标准偏差 S_1		0.0016	0.0075	0.082	0.55	0.55
相对标准偏差 RSD_1 (%)		1.7	0.15	0.19	0.50	0.12
注: 0.05 µg/L 和 5.00 µg/L 的进样体积为 1000 µl, 43.9 µg/L、111 µg/L 和 450 µg/L 的进样体积为 200 µl。						

表 1-6-2 标准溶液或有证标准样品精密度测试数据

验证单位: 广东省生态环境监测中心

测试日期: 2021 年 12 月 20 日

平行号		试样				
		0.100 µg/L (自行配制)	5.00 µg/L (自行配制)	43.9 µg/L (质控样)	111 µg/L (质控样)	450 µg/L (自行配制)
测定结果 (µg/L)	1	0.098	5.12	44.9	106	446
	2	0.100	5.14	45.0	106	446
	3	0.102	5.14	45.0	106	446
	4	0.104	5.15	45.0	106	447
	5	0.104	5.15	45.3	106	448
	6	0.106	5.16	45.4	106	448
平均值 \bar{x}_2		0.102	5.14	45.1	106	447
标准偏差 S_2		0.0029	0.014	0.20	0	0.98
相对标准偏差 RSD_2 (%)		2.9	0.27	0.44	0	0.22
注: 0.05 µg/L、5.00 µg/L 和 43.9 µg/L 的进样体积为 1000 µl, 111 µg/L 和 450 µg/L 的进样体积为 200 µl。						

表 1-6-3 标准溶液或有证标准样品精密度测试数据

验证单位: 海南省生态环境监测中心

测试日期: 2021 年 12 月 7 日

平行号		试样				
		0.100 µg/L (自行配制)	5.00 µg/L (自行配制)	43.9 µg/L (质控样)	111 µg/L (质控样)	450 µg/L (自行配制)
测定结果 (µg/L)	1	0.104	5.16	41.9	112	450
	2	0.101	5.04	41.7	112	450
	3	0.102	5.03	41.7	112	449
	4	0.104	5.09	41.7	111	449

平行号		试样				
		0.100 µg/L (自行配制)	5.00 µg/L (自行配制)	43.9 µg/L (质控样)	111 µg/L (质控样)	450 µg/L (自行配制)
	5	0.105	5.05	41.8	111	450
	6	0.102	5.03	41.8	112	451
平均值 \bar{x}_3		0.103	5.07	41.8	112	450
标准偏差 S_3		0.0014	0.051	0.082	0.52	0.75
相对标准偏差 RSD_3 (%)		1.3	1.0	0.19	0.46	0.17
注: 0.05 µg/L 和 5.00 µg/L 的进样体积为 1000 µl, 43.9µg/L、111 µg/L 和 450 µg/L 的进样体积为 200 µl。						

表 1-6-4 标准溶液或有证标准样品精密度测试数据

验证单位: 四川省生态环境监测总站

测试日期: 2021 年 12 月 16 日-20 日

平行号		试样				
		0.100 µg/L (自行配制)	5.00 µg/L (自行配制)	43.9 µg/L (质控样)	111 µg/L (质控样)	450 µg/L (自行配制)
测定结果 (µg/L)	1	0.102	4.66	44.4	110	450
	2	0.084	4.31	44.8	110	442
	3	0.080	4.69	43.7	111	441
	4	0.088	5.34	44.5	110	449
	5	0.096	4.47	43.9	114	450
	6	0.106	4.72	43.5	111	447
平均值 \bar{x}_4		0.093	4.70	44.1	111	447
标准偏差 S_4		0.010	0.35	0.51	1.5	4.0
相对标准偏差 RSD_4 (%)		11	7.5	1.2	1.4	0.90
注: 标准溶液或有证标准样品采用 AS7 为色谱柱, 0.05 µg/L 和 5.00 µg/L 的进样体积为 1000 µl, 43.9 µg/L、111 µg/L 和 450 µg/L 的进样体积为 50 µl。						

表 1-6-5 标准溶液或有证标准样品精密度测试数据

验证单位: 北京市朝阳区生态环境监测中心

测试日期: 2021 年 12 月 13 日-22 日

平行号		试样				
		0.100 µg/L (自行配制)	5.00 µg/L (自行配制)	43.9 µg/L (质控样)	111 µg/L (质控样)	450 µg/L (自行配制)
测定结果 (µg/L)	1	0.100	4.94	42.8	110	451
	2	0.102	4.97	43.0	110	451
	3	0.102	4.97	42.7	109	450
	4	0.102	4.86	42.4	109	452
	5	0.102	4.83	43.1	109	452
	6	0.098	4.91	43.5	110	452

平行号	试样				
	0.100 µg/L (自行配制)	5.00 µg/L (自行配制)	43.9 µg/L (质控样)	111 µg/L (质控样)	450 µg/L (自行配制)
平均值 \bar{x}_5	0.101	4.91	42.9	110	451
标准偏差 S_5	0.0017	0.059	0.38	0.55	0.82
相对标准偏差 RSD_5 (%)	1.7	1.2	0.88	0.50	0.18
注: 0.05 µg/L 和 43.9 µg/L 的进样体积为 1000 µl, 5.00 µg/L、111 µg/L 和 450 µg/L 的进样体积为 200 µl。					

表 1-6-6 标准溶液或有证标准样品精密度测试数据

验证单位: 河北省唐山生态环境监测中心

测试日期: 2021 年 12 月 14 日-15 日

平行号		试样				
		0.100 µg/L (自行配制)	5.00 µg/L (自行配制)	43.9 µg/L (质控样)	111 µg/L (质控样)	450 µg/L (自行配制)
测定结果 (µg/L)	1	0.097	4.94	44.9	112	441
	2	0.099	4.82	45.7	110	443
	3	0.093	5.03	43.5	111	441
	4	0.098	4.83	43.8	112	439
	5	0.101	4.84	43.9	111	443
	6	0.097	4.83	44.7	111	445
平均值 \bar{x}_6		0.098	4.88	44.4	111	442
标准偏差 S_6		0.0027	0.085	0.83	0.75	2.1
相对标准偏差 RSD_6 (%)		2.7	1.7	1.9	0.68	0.47
注: 0.05 µg/L、5.00 µg/L 和 43.9 µg/L 的进样体积为 1000 µl, 111 µg/L 和 450 µg/L 的进样体积为 200 µl。						

表 1-6-7 标准溶液或有证标准样品精密度测试数据

验证单位: 四川省绵阳生态环境监测中心站

测试日期: 2021 年 12 月 15 日-30 日

平行号		试样				
		0.100 µg/L (自行配制)	5.00 µg/L (自行配制)	43.9 µg/L (质控样)	111 µg/L (质控样)	450 µg/L (自行配制)
测定结果 (µg/L)	1	0.094	4.60	43.4	109	452
	2	0.084	4.78	43.2	109	453
	3	0.103	4.65	43.3	109	452
	4	0.095	4.71	43.1	110	453
	5	0.100	4.59	43.6	109	451
	6	0.099	4.53	43.4	110	453
平均值 \bar{x}_7		0.096	4.64	43.3	109	452
标准偏差 S_7		0.0068	0.090	0.18	0.52	0.82
相对标准偏差 RSD_7 (%)		7.1	1.9	0.40	0.47	0.18
注: 0.05 µg/L、5.00 µg/L、111 µg/L 和 450 µg/L 的进样体积为 1000 µl, 43.9 µg/L 的进样体积为 200 µl。						

表 1-7-1 实际样品精密度测试数据

验证单位：安徽省生态环境监测中心

测试日期：2022年1月6日-8日

平行号		试样													
		地表水		地下水		生活污水 1		生活污水 2		工业废水 1#		工业废水 2#		海水	
		样品本底	加标后测定量	样品本底	加标后测定量	样品本底	加标后测定量	样品本底	加标后测定量	样品本底	加标后测定量	样品本底	加标后测定量	样品本底	加标后测定量
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	ND	5.01	54.4	107	ND	5.22	0.31	0.62	38.3	88.6	148	248	1.0	2.0
	2	ND	5.00	54.4	107	ND	5.19	0.31	0.62	38.5	88.7	148	248	0.9	1.9
	3	ND	5.00	54.4	107	ND	5.28	0.31	0.61	38.4	88.8	148	248	0.9	1.9
	4	ND	5.01	54.4	107	ND	5.24	0.31	0.62	38.4	88.8	148	248	1.0	1.9
	5	ND	4.98	54.4	107	ND	5.25	0.31	0.61	38.5	88.7	148	248	0.9	1.9
	6	ND	4.99	54.4	107	ND	5.28	0.32	0.60	38.5	88.9	148	248	1.0	1.9
平均值 \bar{x}_1 ($\mu\text{g/L}$)		ND	5.00	54.4	107	ND	5.24	0.31	0.61	38.4	88.8	148	248	1.0	1.9
标准偏差 S_1 ($\mu\text{g/L}$)		—	0.012	0	0	—	0.035	0.0041	0.0082	0.082	0.10	0	0	0.055	0.041
相对标准偏差 RSD_1 (%)		—	0.23	0	0	—	0.68	1.3	1.3	0.21	0.12	0	0	5.8	2.1
注：ND 表示未检出。地表水和地下水进样体积为 1000 μl ，生活污水 1、工业废水 1#和生活污水 2 进样体积为 200 μl ，海水和工业废水 2#进样体积为 50 μl 。生活污水 1 和工业废水 1#为统一提供，工业废水 2#自行采集为机械元件制造业废水。海水原本底浓度是 10 $\mu\text{g/L}$ ，表中本底为稀释 10 倍后的测定结果。															

表 1-7-2 实际样品精密度测试数据

验证单位：广东省生态环境监测中心

测试日期：2021 年 12 月 20 日

平行号		试样															
		地表水 1		地表水 2		地下水		生活污水 1		生活污水 2		工业废水 1#		工业废水 2#		海水	
		样品本底	加标后测定量	样品本底	加标后测定量	样品本底	加标后测定量	样品本底	加标后测定量	样品本底	加标后测定量	样品本底	加标后测定量	样品本底	加标后测定量	样品本底	加标后测定量
测定结果(μg/L)	1	ND	5.08	0.041	0.089	53.3	103	ND	4.88	0.12	0.36	37.3	85.7	619	1.08×10 ³	1.1	2.3
	2	ND	4.94	0.041	0.091	53.5	104	ND	5.01	0.15	0.38	37.5	85.9	616	1.08×10 ³	1.0	2.5
	3	ND	5.20	0.044	0.092	53.5	104	ND	4.82	0.15	0.38	37.5	86.0	621	1.08×10 ³	1.4	2.4
	4	ND	5.14	0.045	0.094	53.5	104	ND	5.07	0.15	0.39	37.6	86.0	619	1.08×10 ³	1.1	1.7
	5	ND	5.25	0.045	0.098	53.5	104	ND	4.84	0.17	0.39	37.6	86.3	615	1.08×10 ³	1.1	1.6
	6	ND	5.22	0.046	0.101	53.6	104	ND	5.00	0.18	0.39	37.6	86.5	629	1.10×10 ³	1.3	2.0
平均值 \bar{x}_2 (μg/L)		ND	5.14	0.044	0.094	53.5	104	ND	4.94	0.15	0.38	37.5	86.1	620	1.08×10 ³	1.2	2.1
标准偏差 S_2 (μg/L)		—	0.11	0.0022	0.005	0.10	0.4	—	0.10	0.021	0.012	0.12	0.29	5.0	0.0082	0.15	0.38
相对标准偏差 RSD_2 (%)		—	2.2	4.9	4.8	0.18	0.39	—	2.1	13	3.1	0.31	0.33	0.81	0.75	13	18
注：ND 表示未检出。地表水和地下水进样体积为 1000 μl，工业废水 1#和生活污水进样体积为 200 μl，海水和工业废水 2#进样体积为 50 μl。地表水 1、生活污水 1 和工业废水 1# 为统一提供，工业废水 2#自行采集为皮革行业废水。																	

表 1-7-3 实际样品精密度测试数据

验证单位：海南省生态环境监测中心

测试日期：2021年12月7日

平行号		试样											
		地表水		地下水		生活污水		工业废水 1#		工业废水 2#		海水	
		样品本底	加标后测定量	样品本底	加标后测定量	样品本底	加标后测定量	样品本底	加标后测定量	样品本底	加标后测定量	样品本底	加标后测定量
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	ND	5.4	47.4	96.8	ND	4.9	35.5	86.2	ND	1.0	0.9	1.7
	2	ND	5.4	48.0	96.4	ND	4.9	35.3	86.4	ND	1.0	0.9	1.9
	3	ND	5.4	47.2	96.5	ND	4.9	35.8	86.5	ND	1.1	0.9	1.8
	4	ND	5.2	48.3	95.9	ND	5.0	35.9	86.3	ND	1.0	0.9	1.9
	5	ND	5.5	47.6	96.1	ND	4.9	36.2	86.0	ND	1.1	1.0	1.8
	6	ND	5.5	47.5	96.3	ND	4.9	35.8	86.0	ND	1.0	0.9	1.9
平均值 \bar{x}_3 ($\mu\text{g/L}$)		ND	5.4	47.7	96.3	ND	4.9	35.8	86.2	ND	1.0	0.9	1.8
标准偏差 S_3 ($\mu\text{g/L}$)		—	0.11	0.41	0.31	—	0.041	0.31	0.21	—	0.052	0.041	0.082
相对标准偏差 RSD_3 (%)		—	2.0	0.86	0.33	—	0.83	0.88	0.24	—	5.0	4.5	4.5
注：ND表示未检出。地表水、地下水、工业废水1#、工业废水2#和生活污水进样体积为200 μl ，海水进样体积为50 μl 。工业废水1#为统一提供，工业废水2#自行采集为钛合金行业废水。													

表 1-7-4 实际样品精密度测试数据

验证单位：四川省生态环境监测总站

测试日期：2021年12月20日-22日

平行号		试样														
		地表水		地下水		生活污水 1		生活污水 2			工业废水 1#		工业废水 2#		海水	
		样品本底	加标后测定量	样品本底	加标后测定量	样品本底	加标后测定量	样品本底	加标后测定量 (加标量 0.50 µg/L)	加标后测定量 (加标量 5.00 µg/L)	样品本底	加标后测定量	样品本底	加标后测定量	样品本底	加标后测定量
测定结果 (µg/L)	1	ND	4.88	54.5	99.7	ND	5.03	0.22	0.71	5.16	39.0	87.8	2.6	4.6	1.14	2.64
	2	ND	4.92	50.9	101	ND	4.99	0.22	0.71	5.21	39.7	88.0	2.6	4.5	1.05	2.61
	3	ND	5.02	53.6	102	ND	5.06	0.22	0.70	5.16	39.3	87.8	2.6	4.6	1.05	2.72
	4	ND	4.79	53.5	102	ND	5.01	0.21	0.69	5.15	39.5	87.3	2.6	4.6	1.10	2.60
	5	ND	4.88	53.1	100	ND	5.03	0.22	0.69	5.17	39.4	86.5	2.6	4.6	1.01	2.62
	6	ND	4.81	54.1	102	ND	5.06	0.22	0.69	5.17	40.0	87.6	2.5	4.5	0.98	2.53
平均值 \bar{x}_4 (µg/L)		ND	4.88	53.3	101	ND	5.03	0.22	0.70	5.17	39.5	87.5	2.6	4.6	53.3	101
标准偏差 S_4 (µg/L)		—	0.083	1.27	1.06	—	0.028	0	0.0098	0.021	0.34	0.54	0.041	0.052	1.27	1.06
相对标准偏差 RSD ₄ (%)		—	1.7	2.4	1.0	—	0.55	0	1.4	0.41	0.87	0.62	1.6	1.1	2.4	1.0
注：ND 表示未检出。实际样品采用 AS7 为色谱柱，地表水进样体积为 1000 µl，地下水、1#工业废水和 2#工业废水进样体积 50 µl，海水、生活污水进样体积为 200 µl。生活污水 1 和工业废水 1#为统一提供，工业废水 2#自行采集为采集的石油化工废水样品。海水及海水加标样品为稀释 10 倍后经串联银柱和钠柱净化后进样分析。																

表 1-7-5 实际样品精密度测试数据

验证单位：北京市朝阳区生态环境监测中心

测试日期：2021 年 12 月 13 日-22 日

平行号		试样											
		地表水		地下水		生活污水		工业废水 1#		工业废水 2#		海水	
		样品本底	加标后测定量	样品本底	加标后测定量	样品本底	加标后测定量	样品本底	加标后测定量	样品本底	加标后测定量	样品本底	加标后测定量
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	ND	5.12	58.6	113	ND	5.00	40.7	92.0	ND	1.14	1.04	1.96
	2	ND	5.17	58.8	111	ND	5.07	41.1	91.4	ND	1.07	1.07	1.98
	3	ND	5.09	59.2	110	ND	5.01	40.2	92.7	ND	1.09	1.05	2.00
	4	ND	5.15	59.4	110	ND	5.01	40.5	92.2	ND	1.12	1.01	2.02
	5	ND	5.18	59.9	111	ND	5.01	41.5	91.9	ND	1.12	1.02	2.06
	6	ND	5.13	59.3	110	ND	5.03	41.1	92.6	ND	1.14	1.00	1.96
平均值 \bar{x}_5 ($\mu\text{g/L}$)		ND	5.14	59.2	111	ND	5.02	40.9	92.1	ND	1.11	1.03	2.00
标准偏差 S_5 ($\mu\text{g/L}$)		—	0.033	0.46	1.2	—	0.026	0.47	0.48	—	0.027	0.026	0.040
相对标准偏差 RSD_5 (%)		—	0.65	0.78	1.1	—	0.51	1.2	0.52	—	2.4	2.5	2.0
注：ND 表示未检出。地表水和地下水进样体积为 1000 μl ，海水、工业废水 1#、工业废水 2#和生活污水进样体积为 200 μl 。工业废水 1#为统一提供，2#工业废水为热电厂废水。													

表 1-7-6 实际样品精密度测试数据

验证单位：河北省唐山生态环境监测中心

测试日期：2021年12月13日-15日

平行号		试样											
		地表水		地下水		生活污水		工业废水 1#		工业废水 2#		海水	
		样品本底	加标后测定量	样品本底	加标后测定量	样品本底	加标后测定量	样品本底	加标后测定量	样品本底	加标后测定量	样品本底	加标后测定量
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	ND	4.86	47.6	92.9	ND	5.4	36.3	85.9	0.9	1.9	0.6	1.3
	2	ND	4.75	48.0	93.9	ND	5.3	36.5	87.8	0.9	1.8	0.6	1.4
	3	ND	4.93	47.9	94.5	ND	5.1	36.4	85.2	1.0	1.9	0.6	1.4
	4	ND	4.79	47.5	94.6	ND	5.4	36.7	83.9	0.9	1.9	0.6	1.4
	5	ND	4.84	48.0	94.5	ND	5.3	36.9	82.6	0.9	1.9	0.6	1.4
	6	ND	4.76	49.5	93.6	ND	5.4	38.2	82.6	0.9	1.8	0.6	1.4
平均值 \bar{x}_6 ($\mu\text{g/L}$)		ND	4.82	48.1	94.0	ND	5.3	36.8	84.7	0.9	1.9	0.6	1.4
标准偏差 S_6 ($\mu\text{g/L}$)		—	0.069	0.73	0.67	—	0.12	0.70	2.0	0.041	0.052	0	0.041
相对标准偏差 RSD_6 (%)		—	1.4	1.5	0.71	—	2.2	1.9	2.4	4.5	2.8	0	3.0
注：ND 表示未检出。地表水和地下水进样体积为 1000 μl ，工业废水 1#和生活污水进样体积为 200 μl ，海水和工业废水 2#进样体积为 50 μl 。工业废水 1#为统一提供，工业废水 2#为钢铁行业废水。													

表 1-7-7 实际样品精密度测试数据

验证单位：四川省绵阳生态环境监测中心站

测试日期：2021 年 12 月 15 日-30 日

平行号		试样											
		地表水		地下水		生活污水		工业废水 1#		工业废水 2#		海水	
		样品本底	加标后测定量	样品本底	加标后测定量	样品本底	加标后测定量	样品本底	加标后测定量	样品本底	加标后测定量	样品本底	加标后测定量
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	ND	4.65	54.1	105	ND	4.96	30.9	77.0	36.1	85.7	0.81	1.85
	2	ND	4.72	54.0	107	ND	4.40	29.4	81.0	35.7	85.7	0.78	1.76
	3	ND	4.73	54.1	104	ND	4.38	30.6	77.7	33.0	85.3	0.87	1.81
	4	ND	4.76	54.3	104	ND	4.57	32.8	78.2	35.9	85.0	0.92	1.73
	5	ND	4.71	54.2	105	ND	4.32	31.2	80.2	34.9	84.4	0.83	1.83
	6	ND	4.73	54.2	105	ND	5.08	32.7	74.1	34.7	86.6	0.89	1.75
平均值 \bar{x}_7 ($\mu\text{g/L}$)		ND	4.72	54.2	105	ND	4.62	31.3	78.0	35.1	85.5	0.85	1.79
标准偏差 S_7 ($\mu\text{g/L}$)		—	0.037	0.10	1.1	—	0.32	1.3	2.5	1.1	0.74	0.053	0.048
相对标准偏差 RSD_7 (%)		—	0.78	0.19	1.0	—	7.0	4.2	3.1	3.3	0.87	6.2	2.7
注：ND 表示未检出。地表水和地下水进样体积为 1000 μl ，海水、工业废水 1#和生活污水进样体积为 200 μl ，工业废水 2#进样体积为 50 μl 。工业废水 1#为统一提供，工业废水 2#为印染行业废水。													

1.4 方法正确度及实际样品测试原始数据

将 7 家实验室六价铬标准溶液、有证标准样品以及实际水样进行正确度和回收率数据进行汇总，其结果见表 1-8 和表 1-9。

表 1-8-1 标准溶液或有证标准样品正确度测试数据

验证单位：安徽省生态环境监测中心

测试日期：2022年1月6日-8日

平行号		试样				
		0.100 µg/L (自行配制)	5.00 µg/L (自行配制)	43.9 µg/L (质控样)	111 µg/L (质控样)	450 µg/L (自行配制)
测定结果 (µg/L)	1	0.096	5.08	44.0	109	448
	2	0.096	5.07	43.9	108	448
	3	0.098	5.09	44.1	108	448
	4	0.100	5.08	44.0	108	449
	5	0.096	5.07	43.9	109	449
	6	0.098	5.08	43.9	109	449
平均值 \bar{x}_1		0.097	5.08	44.0	109	449
相对误差 (%)		-2.7	1.6	0.15	-2.3	-0.33

表 1-8-2 标准溶液或有证标准样品正确度测试数据

验证单位：广东省生态环境监测中心

测试日期：2021年12月20日

平行号		试样				
		0.100 µg/L (自行配制)	5.00 µg/L (自行配制)	43.9 µg/L (质控样)	111 µg/L (质控样)	450 µg/L (自行配制)
测定结果	1	0.098	5.12	44.9	106	446
	2	0.100	5.14	45.0	106	446
	3	0.102	5.14	45.0	106	446

平行号		试样				
		0.100 µg/L (自行配制)	5.00 µg/L (自行配制)	43.9 µg/L (质控样)	111 µg/L (质控样)	450 µg/L (自行配制)
(µg/L)	4	0.104	5.15	45.0	106	447
	5	0.104	5.15	45.3	106	448
	6	0.106	5.16	45.4	106	448
平均值 \bar{x}_2		0.102	5.14	45.1	106	447
相对误差 (%)		2.3	2.9	2.7	-4.5	-0.70

表 1-8-3 标准溶液或有证标准样品正确度测试数据

验证单位：海南省生态环境监测中心

测试日期：2021年12月7日

平行号		试样				
		0.100 µg/L (自行配制)	5.00 µg/L (自行配制)	43.9 µg/L (质控样)	111 µg/L (质控样)	450 µg/L (自行配制)
测定结果 (µg/L)	1	0.104	5.16	41.9	112	450
	2	0.101	5.04	41.7	112	450
	3	0.102	5.03	41.7	112	449
	4	0.104	5.09	41.7	111	449
	5	0.105	5.05	41.8	111	450
	6	0.102	5.03	41.8	112	451
平均值 \bar{x}_3		0.103	5.07	41.8	112	450
相对误差 (%)		3.1	1.4	-4.9	0.60	0

表 1-8-4 标准溶液或有证标准样品正确度测试数据

验证单位：四川省生态环境监测总站

测试日期：2021年12月16日-20日

平行号		试样				
		0.100 µg/L (自行配制)	5.00 µg/L (自行配制)	43.9 µg/L (质控样)	111 µg/L (质控样)	450 µg/L (自行配制)
测定结果 (µg/L)	1	0.102	4.66	44.4	110	450
	2	0.084	4.31	44.8	110	442
	3	0.080	4.69	43.7	111	441
	4	0.088	5.34	44.5	110	449
	5	0.096	4.47	43.9	114	450
	6	0.106	4.72	43.5	111	447
平均值 \bar{x}_4		0.093	4.70	44.1	111	447
相对误差 (%)		-7.3	-6.0	0.53	0	-0.78

表 1-8-5 标准溶液或有证标准样品正确度测试数据

验证单位：北京市朝阳区生态环境监测中心

测试日期：2021年12月13日-22日

平行号		试样				
		0.100 µg/L (自行配制)	5.00 µg/L (自行配制)	43.9 µg/L (质控样)	111 µg/L (质控样)	450 µg/L (自行配制)
测定结果 (µg/L)	1	0.100	4.94	42.8	110	451
	2	0.102	4.97	43.0	110	451
	3	0.102	4.97	42.7	109	450

平行号		试样				
		0.100 µg/L (自行配制)	5.00 µg/L (自行配制)	43.9 µg/L (质控样)	111 µg/L (质控样)	450 µg/L (自行配制)
	4	0.102	4.86	42.4	109	452
	5	0.102	4.83	43.1	109	452
	6	0.098	4.91	43.5	110	452
平均值 \bar{x}_5		0.101	4.91	42.9	110	451
相对误差 (%)		1.0	-1.7	-2.2	-1.4	0.30

表 1-8-6 标准溶液或有证标准样品正确度测试数据

验证单位：河北省唐山生态环境监测中心

测试日期：2021年12月14日-15日

平行号		试样				
		0.100 µg/L (自行配制)	5.00 µg/L (自行配制)	43.9 µg/L (质控样)	111 µg/L (质控样)	450 µg/L (自行配制)
测定结果 (µg/L)	1	0.097	4.94	44.9	112	441
	2	0.099	4.82	45.7	110	443
	3	0.093	5.03	43.5	111	441
	4	0.098	4.83	43.8	112	439
	5	0.101	4.84	43.9	111	443
	6	0.097	4.83	44.7	111	445
平均值 \bar{x}_6		0.098	4.88	44.4	111	442
相对误差 (%)		-2.5	-2.4	1.2	0.15	-1.8

表 1-8-7 标准溶液或有证标准样品正确度测试数据

验证单位：四川省绵阳生态环境监测中心站

测试日期：2021年12月15日-30日

平行号		试样				
		0.100 µg/L (自行配制)	5.00 µg/L (自行配制)	43.9 µg/L (质控样)	111 µg/L (质控样)	450 µg/L (自行配制)
测定结果 (µg/L)	1	0.094	4.60	43.4	109	452
	2	0.084	4.78	43.2	109	453
	3	0.103	4.65	43.3	109	452
	4	0.095	4.71	43.1	110	453
	5	0.100	4.59	43.6	109	451
	6	0.099	4.53	43.4	110	453
平均值 \bar{x}_7		0.096	4.64	43.3	109	452
相对误差 (%)		-4.2	-7.1	-1.3	-1.5	0.52

表 1-9-1 实际样品和加标样品正确度测试数据

验证单位：安徽省生态环境监测中心

测试日期：2022年1月6日-8日

平行号		试样													
		地表水		地下水		生活污水 1		生活污水 2		工业废水 1#		工业废水 2#		海水	
		样品 本底	加标后 测定量												
1	1	ND	4.88	54.5	99.7	ND	5.22	0.31	0.62	39.0	87.8	148	248	1.0	2.0
	2	ND	4.92	50.9	101	ND	5.19	0.31	0.62	39.7	88.0	148	248	0.9	1.9

平行号		试样													
		地表水		地下水		生活污水 1		生活污水 2		工业废水 1#		工业废水 2#		海水	
		样品本底	加标后测定量	样品本底	加标后测定量	样品本底	加标后测定量	样品本底	加标后测定量	样品本底	加标后测定量	样品本底	加标后测定量	样品本底	加标后测定量
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	3	ND	5.02	53.6	102	ND	5.28	0.31	0.61	39.3	87.8	148	248	0.9	1.9
	4	ND	4.79	53.5	102	ND	5.24	0.31	0.62	39.5	87.3	148	248	1.0	1.9
	5	ND	4.88	53.1	100	ND	5.25	0.31	0.61	39.4	86.5	148	248	0.9	1.9
	6	ND	4.81	54.1	102	ND	5.28	0.32	0.60	40.0	87.6	148	248	1.0	1.9
平均值 \bar{x}_1 ($\mu\text{g/L}$)		ND	4.88	53.3	101	ND	5.28	0.31	0.61	39.5	87.5	148	248	1.0	1.9
加标量 μ ($\mu\text{g/L}$)		5.00		50.0		5.00		0.30		50.0		100		1.0	
加标回收率 P_1 (%)		97.7		95.7		105		100		96.0		100		90.0	

表 1-9-2 实际样品和加标样品正确度测试数据

验证单位：广东省生态环境监测中心

测试日期：2021 年 12 月 20 日

平行号		试样															
		地表水 1		地表水 2		地下水		生活污水 1		生活污水 2		工业废水 1#		工业废水 2#		海水	
		样品本底	加标后测定量	样品本底	加标后测定量	样品本底	加标后测定量	样品本底	加标后测定量	样品本底	加标后测定量	样品本底	加标后测定量	样品本底	加标后测定量	样品本底	加标后测定量
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	ND	5.08	0.041	0.089	53.3	103	ND	4.88	0.12	0.36	37.3	85.7	619	1.08×10^3	1.1	2.3
	2	ND	4.94	0.041	0.091	53.5	104	ND	5.01	0.15	0.38	37.5	85.9	616	1.08×10^3	1.0	2.5
	3	ND	5.20	0.044	0.092	53.5	104	ND	4.82	0.15	0.38	37.5	86.0	621	1.08×10^3	1.4	2.4
	4	ND	5.14	0.045	0.094	53.5	104	ND	5.07	0.15	0.39	37.6	86.0	619	1.08×10^3	1.1	1.7
	5	ND	5.25	0.045	0.098	53.5	104	ND	4.84	0.17	0.39	37.6	86.3	615	1.08×10^3	1.1	1.6

平行号	试样															
	地表水 1		地表水 2		地下水		生活污水 1		生活污水 2		工业废水 1#		工业废水 2#		海水	
	样品本底	加标后测定量	样品本底	加标后测定量	样品本底	加标后测定量	样品本底	加标后测定量	样品本底	加标后测定量	样品本底	加标后测定量	样品本底	加标后测定量	样品本底	加标后测定量
6	ND	5.22	0.046	0.101	53.6	104	ND	5.00	0.18	0.39	37.6	86.5	629	1.10×10 ³	1.3	2.0
平均值 \bar{x}_2 ($\mu\text{g/L}$)	ND	5.14	0.044	0.094	53.5	104	ND	4.94	0.15	0.38	37.5	86.1	620	1.08×10 ³	1.2	2.1
加标量 μ ($\mu\text{g/L}$)	5.00		0.050		50		5.00		0.25		50		500		1.0	
加标回收率 P_2 (%)	103		101		101		98.8		91.3		97.1		91.6		90.0	

表 1-9-3 实际样品和加标样品正确度测试数据

验证单位：海南省生态环境监测中心

测试日期：2021年12月7日

平行号	试样												
	地表水		地下水		生活污水		工业废水 1#		工业废水 2#		海水		
	样品本底	加标后测定量	样品本底	加标后测定量	样品本底	加标后测定量	样品本底	加标后测定量	样品本底	加标后测定量	样品本底	加标后测定量	
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	ND	5.4	47.4	96.8	ND	4.9	35.5	86.2	ND	1.0	0.9	1.7
	2	ND	5.4	48.0	96.4	ND	4.9	35.3	86.4	ND	1.0	0.9	1.9
	3	ND	5.4	47.2	96.5	ND	4.9	35.8	86.5	ND	1.1	0.9	1.8
	4	ND	5.2	48.3	95.9	ND	5.0	35.9	86.3	ND	1.0	0.9	1.9
	5	ND	5.5	47.6	96.1	ND	4.9	36.2	86.0	ND	1.1	1.0	1.8
	6	ND	5.5	47.5	96.3	ND	4.9	35.8	86.0	ND	1.0	0.9	1.9

平行号	试样											
	地表水		地下水		生活污水		工业废水 1#		工业废水 2#		海水	
	样品本底	加标后测定量	样品本底	加标后测定量	样品本底	加标后测定量	样品本底	加标后测定量	样品本底	加标后测定量	样品本底	加标后测定量
平均值 \bar{x}_3 ($\mu\text{g/L}$)	ND	5.4	47.7	96.3	ND	4.9	35.8	86.2	ND	1.0	0.9	1.8
加标量 μ ($\mu\text{g/L}$)	5.0		50.0		5.0		50.0		1.0		1.0	
加标回收率 P_3 (%)	108		97.3		98.3		101		100		90.0	

表 1-9-4 实际样品和加标样品正确度测试数据

验证单位：四川省生态环境监测总站

测试日期：2021 年 12 月 20 日-22 日

平行号	试样														
	地表水		地下水		生活污水 1		生活污水 2		工业废水 1#		工业废水 2#		海水		
	样品本底	加标后测定量	样品本底	加标后测定量	样品本底	加标后测定量	样品本底	加标后测定量	样品本底	加标后测定量	样品本底	加标后测定量	样品本底	加标后测定量	
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	ND	4.88	54.5	99.7	ND	5.03	0.22	0.71	39.0	87.8	2.6	4.6	1.14	2.64
	2	ND	4.92	50.9	101	ND	4.99	0.22	0.71	39.7	88.0	2.6	4.5	1.05	2.61
	3	ND	5.02	53.6	102	ND	5.06	0.22	0.70	39.3	87.8	2.6	4.6	1.05	2.72
	4	ND	4.79	53.5	102	ND	5.01	0.21	0.70	39.5	87.3	2.6	4.6	1.10	2.60
	5	ND	4.88	53.1	100	ND	5.03	0.22	0.69	39.4	86.5	2.6	4.6	1.01	2.62
	6	ND	4.81	54.1	102	ND	5.06	0.22	0.69	40.0	87.6	2.5	4.5	0.98	2.53

平行号	试样													
	地表水		地下水		生活污水 1		生活污水 2		工业废水 1#		工业废水 2#		海水	
	样品本底	加标后测定量	样品本底	加标后测定量	样品本底	加标后测定量	样品本底	加标后测定量	样品本底	加标后测定量	样品本底	加标后测定量	样品本底	加标后测定量
平均值 \bar{x}_4 (μg/L)	ND	4.88	53.3	101	ND	5.03	0.22	0.70	39.5	87.5	2.6	4.6	1.01	2.62
加标量 μ (μg/L)	5.00		50.0		5.00		0.50		50.0		2.0		2.00	
加标回收率 P_4 (%)	97.7		95.7		101		96.3		96.0		100		78.0	

表 1-9-5 实际样品和加标样品正确度测试数据

验证单位：北京市朝阳区生态环境监测中心

测试日期：2021年12月13日-22日

平行号	试样												
	地表水		地下水		生活污水		工业废水 1#		工业废水 2#		海水		
	样品本底	加标后测定量	样品本底	加标后测定量	样品本底	加标后测定量	样品本底	加标后测定量	样品本底	加标后测定量	样品本底	加标后测定量	
测定结果 (μg/L)	1	ND	5.12	58.6	113	ND	5.00	40.7	92.0	ND	1.14	1.04	1.96
	2	ND	5.17	58.8	111	ND	5.07	41.1	91.4	ND	1.07	1.07	1.98
	3	ND	5.09	59.2	110	ND	5.01	40.2	92.7	ND	1.09	1.05	2.00
	4	ND	5.15	59.4	110	ND	5.01	40.5	92.2	ND	1.12	1.01	2.02
	5	ND	5.18	59.9	111	ND	5.01	41.5	91.9	ND	1.12	1.02	2.06
	6	ND	5.13	59.3	110	ND	5.03	41.1	92.6	ND	1.14	1.00	1.96
平均值 \bar{x}_5 (μg/L)	ND	5.14	59.2	111	ND	5.02	40.9	92.1	92.1	ND	1.11	1.03	2.00

平行号	试样											
	地表水		地下水		生活污水		工业废水 1#		工业废水 2#		海水	
	样品 本底	加标后测 定量										
加标量 μ ($\mu\text{g/L}$)	5.00		50.0		5.00		50.0		1.00		1.00	
加标回收率 P_5 (%)	103		103		100		103		111		97.0	

表 1-9-6 实际样品和加标样品正确度测试数据

验证单位：河北省唐山生态环境监测中心

测试日期：2021年12月13日-15日

平行号	试样												
	地表水		地下水		生活污水		工业废水 1#		工业废水 2#		海水		
	样品 本底	加标后测 定量											
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	ND	4.86	47.6	92.9	ND	5.4	36.3	85.9	0.9	1.9	0.6	1.3
	2	ND	4.75	48.0	93.9	ND	5.3	36.5	87.8	0.9	1.8	0.6	1.4
	3	ND	4.93	47.9	94.5	ND	5.1	36.4	85.2	1.0	1.9	0.6	1.4
	4	ND	4.79	47.5	94.6	ND	5.4	36.7	83.9	0.9	1.9	0.6	1.4
	5	ND	4.84	48.0	94.5	ND	5.3	36.9	82.6	0.9	1.9	0.6	1.4
	6	ND	4.76	49.5	93.6	ND	5.4	38.2	82.6	0.9	1.8	0.6	1.4
平均值 \bar{x}_6 ($\mu\text{g/L}$)	ND	4.82	48.1	94.0	ND	5.3	36.8	84.7	0.9	1.9	0.6	1.4	
加标量 μ ($\mu\text{g/L}$)	5.00		50.0		5.0		50.0		1.0		1.0		

平行号	试样											
	地表水		地下水		生活污水		工业废水 1#		工业废水 2#		海水	
	样品 本底	加标后测 定量										
加标回收率 P ₆ (%)	96.4		91.8		106		95.7		92.3		77.8	

表 1-9-7 实际样品和加标样品正确度测试数据

验证单位：四川省绵阳生态环境监测中心站

测试日期：2021年12月15日-30日

平行号	试样												
	地表水		地下水		生活污水		工业废水 1#		工业废水 2#		海水		
	样品 本底	加标后测 定量											
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	ND	4.65	54.1	105	ND	4.96	30.9	77.0	36.1	85.7	0.81	1.85
	2	ND	4.72	54.0	107	ND	4.40	29.4	81.0	35.7	85.7	0.78	1.76
	3	ND	4.73	54.1	104	ND	4.38	30.6	77.7	33.0	85.3	0.87	1.81
	4	ND	4.76	54.3	104	ND	4.57	32.8	78.2	35.9	85.0	0.92	1.73
	5	ND	4.71	54.2	105	ND	4.32	31.2	80.2	34.9	84.4	0.83	1.83
	6	ND	4.73	54.2	105	ND	5.08	32.7	74.1	34.7	86.6	0.89	1.75
平均值 \bar{x}_7 ($\mu\text{g/L}$)	ND	4.72	54.2	105	ND	4.62	31.3	78.0	35.1	85.5	0.85	1.79	
加标量 μ ($\mu\text{g/L}$)	5.00		50.0		5.00		50.0		50.0		1.00		
加标回收率 P ₇ (%)	94.3		102		92.4		93.5		101		94.0		

1.5 其它需要说明的问题

本次参与方法验证的 7 家单位，其中 3 家提出了需要说明的问题。

广东省生态环境监测中心在实验过程中发现：

(1) 柱后衍生过程中，泵压不稳定或者室温变化而产生的气泡会影响测定，可通过在试剂瓶中用氮气加压、用注射器对管路进行排气等手段排除，同时需关注泵压稳定性。

(2) 衍生剂放置时间过长，易有晶体析出，应及时更换试剂且衍生剂的瓶子要清洗干净，否则会影响测定结果。

(3) 仪器计划长时间不使用（超过一周），管路易滋生细菌，应在使用后把色谱柱拆下（两头密封好），用直通接上，使用前用纯甲醇清洗和管路和泵。

(4) 柱后衍生过程中，洗针槽或排废管受堵会影响测定，排废管口在废液桶中的位置不宜过低，可往洗针槽处添加纯甲醇来通管。

(5) 样品浓度和曲线要匹配，降低截距对低浓度样品的影响，否则会影响测定结果。验证数据中，低浓度样品数据均采用强制过零点处理。

(6) 用（默认）ABS 模式进样分析海水样品时，海水基体对色谱柱柱效影响较大，当进样量为 50 μl ，海水加标回收率偏低（76%~80%），可通过降低进样量（20 μl ）或更换进样模式（pickup）来提高回收率。考虑 pickup 进样模式不属于常规（标配）功能，本次验证中海水数据均为 ABS 模式进样条件所得数据。

北京市朝阳区生态环境监测中心在实验过程中发现：

(1) 因海水中杂质较多，影响离子色谱的出峰和峰形，故海水的的数据是将海水稀释一倍后进样测定。

(2) 实验所用纯水均为新鲜制备后经脱气处理。标液、淋洗液、衍生液临用现配。

四川省绵阳生态环境监测中心站在实验过程中发现：

(1) 衍生剂配制中，先将 28 ml 浓硫酸缓缓加入 800 ml 去离子水中，冷藏降温至 10 $^{\circ}\text{C}$ 以下，再与将二苯碳酰二肼甲醇溶液混合定容，转移到衍生剂试剂瓶中，衍生剂未有沉淀产生，灵敏度未发生变化。

(2) 实验条件优化后，紫外可见检测器检测波长为 544 nm。反应管体积 500 μl 。

2 方法验证数据汇总

2.1 方法检出限、测定下限数据汇总

对 7 家实验室方法验证结果中检出限的统计，其结果如下表 2-1：

表 2-1 方法检出限、测定下限汇总表

7 家验证实验室检出限		进样量为 1000 μl 试样 浓度	进样量为 200 μl 试样 浓度	进样量为 50 μl 试样 浓度
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	0.02	0.07	0.1
	2	0.005	0.04	0.2
	3	0.02	0.2	0.3

7家验证实验室检出限		进样量为1000 μl 试样 浓度	进样量为200 μl 试样 浓度	进样量为50 μl 试样 浓度
	4	0.02	0.03	0.2
	5	0.009	0.03	0.2
	6	0.02	0.2	0.5
	7	0.01	0.05	0.2
检出限 (μg/L)		0.02	0.2	0.5
测定下限 (μg/L)		0.08	0.8	2.0

结论：7家实验室测定的六价铬检出限数据与加标量相比，均符合 HJ 168-2020 的要求（加标量在计算检出限的 3~5 倍之间）。结果表明，当进样量为 1000 μl 时，该方法六价铬检出限范围为 0.005 μg/L~0.02 μg/L；当进样量为 200 μl 时，该方法六价铬检出限范围为 0.03 μg/L~0.2 μg/L；当进样量为 50 μl 时，该方法六价铬检出限范围为 0.1 μg/L~0.5 μg/L。

在没有离群值的情况下，方法检出限选用 7 家实验室中测定的最大值，测定下限为 4 倍方法检出限，即当进样量为 1000 μl 时，六价铬的方法检出限为 0.02 μg/L，测定下限为 0.08 μg/L；当进样量为 200 μl 时，六价铬的方法检出限为 0.2 μg/L，测定下限为 0.8 μg/L；当进样量为 50 μl 时，六价铬的方法检出限为 0.5 μg/L，测定下限为 2.0 μg/L。

2.2 方法精密度数据汇总

对 7 家实验室方法验证结果中精密度的统计，标准溶液或有证标准样品测定数据见表 2-2，实际样品数据见表 2-3：

表 2-2 实验室间方法精密度验证数据汇总表

实验室号		1 安徽	2 广东	3 海南	4 四川	5 朝阳	6 唐山	7 绵阳	\bar{x} (μg/L)	S' (μg/L)	RSD (%)	重复性限 r (μg/L)	再现性限 R (μg/L)
0.100 μg/L (自行配制)	\bar{x}_i (μg/L)	0.097	0.102	0.103	0.093	0.101	0.098	0.096	0.099	0.0039	4.1	0.01	0.01
	S_i (μg/L)	0.0016	0.0029	0.0014	0.010	0.0017	0.0027	0.0068					
	RSD _{<i>i</i>} (%)	1.7	2.9	1.3	11	1.7	2.7	7.1					
5.00 μg/L (自行配制)	\bar{x}_i (μg/L)	5.08	5.14	5.07	4.70	4.91	4.88	4.64	4.92	0.094	2.0	0.40	0.65
	S_i (μg/L)	0.0075	0.014	0.051	0.35	0.059	0.085	0.090					
	RSD _{<i>i</i>} (%)	0.15	0.27	1.0	7.5	1.2	1.7	1.9					
43.9 μg/L (质控样)	\bar{x}_i (μg/L)	44.0	45.1	41.8	44.1	42.9	44.4	43.3	43.7	0.32	0.74	1.1	3.2
	S_i (μg/L)	0.082	0.20	0.082	0.51	0.38	0.83	0.18					
	RSD _{<i>i</i>} (%)	0.19	0.44	0.19	1.2	0.88	1.9	0.40					
111 μg/L (质控样)	\bar{x}_i (μg/L)	109	106	112	111	110	111	109	110	0.63	0.57	2.1	5.9
	S_i (μg/L)	0.55	0	0.52	1.5	0.55	0.75	0.52					
	RSD _{<i>i</i>} (%)	0.50	0	0.46	1.4	0.50	0.68	0.47					
450 μg/L (自行配制)	\bar{x}_i (μg/L)	449	447	450	447	451	442	452	448	1.4	0.32	5.1	10
	S_i (μg/L)	0.55	0.98	0.75	4.0	0.82	2.1	0.82					

实验室号	1 安徽	2 广东	3 海南	4 四川	5 朝阳	6 唐山	7 绵阳	\bar{x} ($\mu\text{g/L}$)	S' ($\mu\text{g/L}$)	RSD (%)	重复性限 r ($\mu\text{g/L}$)	再现性限 R ($\mu\text{g/L}$)
RSD _i (%)	0.12	0.22	0.17	0.90	0.18	0.47	0.18					

结论：7 家实验室分别对含六价铬浓度为 0.100 $\mu\text{g/L}$ 、5.00 $\mu\text{g/L}$ 、和 450 $\mu\text{g/L}$ 的统一标准溶液，以及浓度为 43.9 $\mu\text{g/L}$ 和 111 $\mu\text{g/L}$ 有证标准样品重复测定 6 次：实验室内相对标准偏差范围为 1.3%~11%、0.15%~7.5%、0.12%~0.90%、0.19%~1.9%、0%~1.4%，实验室间相对标准偏差分别为 4.1%、2.0%、0.32%、0.74%、0.57%，重复性限分别为 0.01 $\mu\text{g/L}$ 、0.40 $\mu\text{g/L}$ 、5.1 $\mu\text{g/L}$ 、1.1 $\mu\text{g/L}$ 、2.1 $\mu\text{g/L}$ ，再现性限分别为 0.01 $\mu\text{g/L}$ 、0.65 $\mu\text{g/L}$ 、10 $\mu\text{g/L}$ 、3.2 $\mu\text{g/L}$ 、5.9 $\mu\text{g/L}$ 。

表 2-3 实验室间实际水样精密度验证数据汇总表

实验室号		1 安徽	2 广东	3 海南	4 四川	5 朝阳	6 唐山	7 绵阳	\bar{x} ($\mu\text{g/L}$)	S' ($\mu\text{g/L}$)	RSD (%)	重复性限 r ($\mu\text{g/L}$)	再现性限 R ($\mu\text{g/L}$)
地表水 (加标量 5.00 $\mu\text{g/L}$)	\bar{x}_i ($\mu\text{g/L}$)	5.00	5.14	5.4	4.88	5.14	4.82	4.72	5.00	0.06	1.3	0.21	0.68
	S_i ($\mu\text{g/L}$)	0.012	0.11	0.11	0.083	0.033	0.069	0.037					
	RSD _i (%)	0.23	2.2	2.0	1.7	0.65	1.4	0.78					
地下水 (加标量 50.0 $\mu\text{g/L}$)	\bar{x}_i ($\mu\text{g/L}$)	107	104	96.3	101	111	94.0	105	103	0.68	0.65	2.2	17
	S_i ($\mu\text{g/L}$)	0	0.4	0.31	1.1	1.2	0.67	1.1					
	RSD _i (%)	0	0.39	0.33	1.0	1.1	0.71	1.0					
生活污水 (加标量 5.00 $\mu\text{g/L}$)	\bar{x}_i ($\mu\text{g/L}$)	5.24	4.94	4.9	5.03	5.02	5.3	4.62	5.01	0.096	2.0	0.38	0.72
	S_i ($\mu\text{g/L}$)	0.035	0.10	0.041	0.028	0.026	0.12	0.32					
	RSD _i (%)	0.67	2.1	0.83	0.55	0.51	2.2	7.0					

实验室号		1 安徽	2 广东	3 海南	4 四川	5 朝阳	6 唐山	7 绵阳	\bar{x} (μg/L)	S' (μg/L)	RSD (%)	重复性限 r (μg/L)	再现性限 R (μg/L)
	(%)												
1#工业废水 (加标量 50.0 μg/L)	\bar{x}_i (μg/L)	87.5	86.1	86.2	87.5	92.1	84.7	78.0	86.2	0.87	1.0	3.5	13
	S_i (μg/L)	0.10	0.29	0.21	0.54	0.48	2.0	2.5					
	RSD_i (%)	0.12	0.33	0.24	0.62	0.52	2.4	3.1					
2#工业废水 (安徽加标量是: 200 μg/L, 广东是 500 μg/L, 四川是 2.0 μg/L, 绵阳是 50.0 μg/L, 其他均为 1.0 μg/L)	\bar{x}_i (μg/L)	248	1.08×10^3	1.0	4.6	1.1	1.9	85.5	—	—	—	—	—
	S_i (μg/L)	0	0.0082	0.052	0.052	0.027	0.052	0.74					
	RSD_i (%)	0	0.75	5.0	1.1	2.4	2.8	0.87					
海水 (加标量 1.0 μg/L)	\bar{x}_i (μg/L)	1.9	2.1	1.8	2.62	2.0	1.4	1.8	2.0	0.10	5.0	0.43	1.1
	S_i (μg/L)	0.041	0.38	0.082	0.062	0.040	0.041	0.048					
	RSD_i (%)	2.1	18	4.5	2.4	2.0	3.0	2.7					
注1: \bar{x}_i 、 S_i 和 RSD_i 均为加标样品的计算数据。													
注2: 工业废水 (2#) 为非统一样品, 根据HJ 168—2020提供各验证单位数据即可, 其他类型水样均为统一样品。													

结论: 7家实验室对六价铬加标浓度 5.00 μg/L 的地表水统一样品重复测定 6 次: 实验室内相对标准偏差为 0.23%~2.2%; 实验室间相对标准偏差为 1.3%; 重复性限为 0.21 μg/L; 再现性限为 0.68 μg/L。

7 家实验室六价铬加标浓度 50.0 μg/L 的地下水统一样品重复测定 6 次: 实验室内相对标准偏差为 0%~1.1%; 实验室间相对标准偏差为 0.65%; 重复

性限为 2.2 μg/L；再现性限为 17 μg/L。

7 家实验室六价铬加标浓度 5.00 μg/L 的生活污水统一样品重复测定 6 次：实验室内相对标准偏差为 0.51%~7.0%；实验室间相对标准偏差为 2.0%；重复性限为 0.38 μg/L；再现性限为 0.72 μg/L。

7 家实验室六价铬加标浓度 50.0 μg/L 的 1#工业废水统一样品重复测定 6 次：实验室内相对标准偏差为 0.12%~3.1%；实验室间相对标准偏差为 1.0%；重复性限为 3.5 μg/L；再现性限为 13 μg/L。

7 家实验室六价铬加标浓度 1.00 μg/L 的海水统一样品重复测定 6 次：实验室内相对标准偏差为 2.0%~18%；实验室间相对标准偏差为 5.0%；重复性限为 0.43 μg/L；再现性限为 1.1 μg/L。

7 家实验室对六价铬浓度范围为 ND~620 μg/L、加标量为 1.00 μg/L~500 μg/L 的工业废水（2#，非统一样品）重复测定 6 次：实验室内相对标准偏差范围为 0%~5.0%。

2.3 方法正确度数据汇总

对 7 家实验室方法验证结果中正确度的统计，其结果如下表 2-4 和表 2-5：

表 2-4 实验室间标准溶液或有证标准样品正确度测试数据汇总表

实验室号	0.10 μg/L (自行配制)		5.00 μg/L (自行配制)		43.9 μg/L (质控样)		111 μg/L (质控样)		450 μg/L (自行配制)	
	\bar{x}_i (μg/L)	RE _i (%)	\bar{x}_i (μg/L)	RE _i (%)	\bar{x}_i (μg/L)	RE _i (%)	\bar{x}_i (μg/L)	RE _i (%)	\bar{x}_i (μg/L)	RE _i (%)
1 安徽	0.097	-2.7	5.08	1.6	44.0	0.15	109	-2.3	449	-0.33
2 广东	0.102	2.3	5.14	2.9	45.1	2.7	106	-4.5	447	-0.70
3 海南	0.103	3.1	5.07	1.4	41.8	-4.9	112	0.60	450	0
4 四川	0.093	-7.3	4.70	-6.0	44.1	0.53	111	0	447	-0.78
5 朝阳	0.101	1.0	4.91	-1.7	42.9	-2.2	110	-1.4	451	0.30
6 唐山	0.098	-2.5	4.88	-2.4	44.4	1.2	111	0.15	442	-1.8

实验室号	0.10 μg/L (自行配制)		5.00 μg/L (自行配制)		43.9 μg/L (质控样)		111 μg/L (质控样)		450 μg/L (自行配制)	
	\bar{x}_i (μg/L)	RE _i (%)	\bar{x}_i (μg/L)	RE _i (%)	\bar{x}_i (μg/L)	RE _i (%)	\bar{x}_i (μg/L)	RE _i (%)	\bar{x}_i (μg/L)	RE _i (%)
7 绵阳	0.096	-4.2	4.64	-7.1	43.3	-1.3	109	-1.5	452	0.52
\overline{RE} (%)	-1.5		-1.6		-0.55		-1.3		-0.40	
$S_{\overline{RE}}$ (%)	3.8		3.9		2.5		1.8		0.78	
$\overline{RE} \pm 2S_{\overline{RE}}$ (%)	-1.5 ± 7.6		-1.6 ± 7.8		-0.55 ± 5.0		-1.3 ± 3.6		-4.0 ± 1.6	

结论：7家实验室分别对含六价铬浓度为0.100 μg/L、5.00 μg/L、和450 μg/L的统一标准溶液，以及浓度为43.9 μg/L和111 μg/L有证标准样品重复测定6次：实验室间相对误差分别为-7.3%~3.1%、-7.1%~2.9%、-1.8%~0.52%、-4.9%~2.7%和-4.5%~0.60%，相对误差最终值分别为-1.5% ± 7.6%、-1.6% ± 7.8%、-4.0% ± 1.6%、-0.55% ± 5.0%和-1.3% ± 3.6%。

表 2-5 实验室间加标实际样品测定正确度验证数据汇总表

实验室号	地表水	地下水	生活污水	1#工业废水	2#工业废水	海水
	P_i (%)					
1 安徽	97.7	95.7	105	96.0	100	90.0
2 广东	103	101	98.8	97.1	91.6	90.0
3 海南	108	97.3	98.3	101	100	90.0
4 四川	97.7	95.7	101	96.0	100	78.0
5 朝阳	103	103	100	103	111	97.0
6 唐山	96.4	91.8	106	95.7	92.3	77.8
7 绵阳	94.3	102	92.4	93.5	101	94.0
\overline{P} (%)	100	98.5	99.4	97.7	—	88.0
$S_{\overline{P}}$ (%)	5.1	4.3	4.4	3.6	—	8.1

实验室号	地表水	地下水	生活污水	1#工业废水	2#工业废水	海水
	P_i (%)					
$\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)	100±10	98.5±8.6	99.4±8.8	97.7±7.2	—	88.0±16
注：工业废水（2#）为非统一样品，根据 HJ 168—2020 提供各验证单位数据即可，其他类型水样均为统一样品。						

结论：7家实验室分别对六价铬加标浓度为 5.00 $\mu\text{g/L}$ 、50.0 $\mu\text{g/L}$ 、5.00 $\mu\text{g/L}$ 、50.0 $\mu\text{g/L}$ 和 1.00 $\mu\text{g/L}$ 的地表水、地下水、生活污水、1#工业废水和海水的统一样品重复测定 6 次：加标回收率均值范围为 88.0%~100%；实验室间加标回收率标准偏差范围为 4.3%~8.1%，加标回收率最终值为 100% \pm 10%、98.5% \pm 8.6%、99.4% \pm 8.8%、97.7% \pm 7.2%、88.0% \pm 16%。

7家实验室对六价铬浓度范围为 ND~620 $\mu\text{g/L}$ 、加标量为 1.00~500 $\mu\text{g/L}$ 的工业废水(2#, 非统一样品)重复测定 6 次，实验室间的加标回收率范围为 91.6%~111%。

3 方法验证结论

本课题组在进行方法验证报告数据统计时，所有数据全部采用，未进行取舍。

7家实验室验证结果表明：

(1) 检出限及测定下限

7家实验室测定六价铬检出限的结果表明，当进样量为 1000 μl 时，该方法六价铬检出限范围为 0.005 $\mu\text{g/L}$ ~0.02 $\mu\text{g/L}$ ；当进样量为 200 μl 时，该方法六价铬检出限范围为 0.03 $\mu\text{g/L}$ ~0.2 $\mu\text{g/L}$ ；当进样量为 50 μl 时，该方法六价铬检出限范围为 0.1 $\mu\text{g/L}$ ~0.5 $\mu\text{g/L}$ 。

在没有离群值的情况下，方法检出限选用 7 家实验室中测定的最大值，测定下限为 4 倍方法检出限，即当进样量为 1000 μl 时，六价铬的方法检出限为 0.02 $\mu\text{g/L}$ ，测定下限为 0.08 $\mu\text{g/L}$ ；当进样量为 200 μl 时，六价铬的方法检出限为 0.2 $\mu\text{g/L}$ ，测定下限为 0.8 $\mu\text{g/L}$ ；当进样量为 50 μl 时，六价铬的方法检出限为 0.5 $\mu\text{g/L}$ ，测定下限为 2.0 $\mu\text{g/L}$ 。

(2) 精密度

a. 标准溶液或有证标准样品精密度测试结果

7家实验室分别对含六价铬浓度为 0.100 $\mu\text{g/L}$ 、5.00 $\mu\text{g/L}$ 、和 450 $\mu\text{g/L}$ 的统一标准溶液，以及浓度为 43.9 $\mu\text{g/L}$ 和 111 $\mu\text{g/L}$ 有证标准样品重复测定 6 次：实验室内相对标准偏差范围为 1.3%~11%、0.15%~7.5%、0.12%~0.90%、0.19%~1.9%、0%~1.4%，实验室间相对标准偏差分别为 4.1%、2.0%、0.32%、0.74%、0.57%，重复性限分别为 0.01 $\mu\text{g/L}$ 、0.40 $\mu\text{g/L}$ 、5.1 $\mu\text{g/L}$ 、1.1 $\mu\text{g/L}$ 、2.1 $\mu\text{g/L}$ ，再现性限分别为 0.01 $\mu\text{g/L}$ 、0.65 $\mu\text{g/L}$ 、10 $\mu\text{g/L}$ 、3.2 $\mu\text{g/L}$ 、5.9 $\mu\text{g/L}$ 。

文本适用范围部分中只列出了进样量为 200 μl 和 50 μl 时的检出限数据，准确测定 0.100 $\mu\text{g/L}$ 六价铬标准溶液只能用 1000 μl 进样量，故未在文本中体现。

b. 实际样品精密度测试结果

7家实验室分别对六价铬加标浓度为 5.00 $\mu\text{g/L}$ 、50.0 $\mu\text{g/L}$ 、5.00 $\mu\text{g/L}$ 、50.0 $\mu\text{g/L}$ 和 1.00 $\mu\text{g/L}$ 的地表水、地下水、生活污水、工业废水(1#)和海水的统一样品重复测定 6 次：实验室内相对标准偏差分别为 0.23%~2.2%、0%~1.1%、0.51%~7.0%、0.12%~3.1%和 2.0%~18%，实验室间相对标准偏差分别为 1.3%、0.65%、2.0%、1.0%和 5.0%，重复性限分别为 0.21 $\mu\text{g/L}$ 、2.2 $\mu\text{g/L}$ 、0.38 $\mu\text{g/L}$ 、3.5 $\mu\text{g/L}$ 和 0.43 $\mu\text{g/L}$ ，再现性限分别为 0.68 $\mu\text{g/L}$ 、17 $\mu\text{g/L}$ 、0.72 $\mu\text{g/L}$ 、13 $\mu\text{g/L}$ 和 1.1 $\mu\text{g/L}$ 。

7家实验室对六价铬浓度范围为 ND~620 $\mu\text{g/L}$ 、加标量为 1.00~500 $\mu\text{g/L}$ 的工业废水(2#, 非统一样品)重复测定 6 次：实验室内相对标准偏差范围为 0%~5.0%。

(3) 正确度

a 标准溶液或有证标准样品正确度测试结果

7 家实验室分别对含六价铬浓度为 0.100 $\mu\text{g/L}$ 、5.00 $\mu\text{g/L}$ 、和 450 $\mu\text{g/L}$ 的统一标准溶液，以及浓度为 43.9 $\mu\text{g/L}$ 和 111 $\mu\text{g/L}$ 有证标准样品重复测定 6 次：实验室间相对误差分别为 -7.3%~3.1%、-7.1%~2.9%、-1.8%~0.52%、-4.9%~2.7%和 -4.5%~0.60%，相对误差最终值分别为 $-1.5\% \pm 7.6\%$ 、 $-1.6\% \pm 7.8\%$ 、 $-4.0\% \pm 1.6\%$ 、 $-0.55\% \pm 5.0\%$ 和 $-1.3\% \pm 3.6\%$ 。

b 实际样品正确度测试结果

7 家实验室分别对六价铬加标浓度为 5.00 $\mu\text{g/L}$ 、50.0 $\mu\text{g/L}$ 、5.00 $\mu\text{g/L}$ 、50.0 $\mu\text{g/L}$ 和 1.00 $\mu\text{g/L}$ 的地表水、地下水、生活污水、工业废水（1#）和海水的统一样品重复测定 6 次：加标回收率均值范围为 88.0%~100%；实验室间加标回收率标准偏差范围为 4.3%~8.1%，加标回收率最终值为 $100\% \pm 10\%$ 、 $98.5\% \pm 8.6\%$ 、 $99.4\% \pm 8.8\%$ 、 $97.7\% \pm 7.2\%$ 、 $88.0\% \pm 16\%$ 。

7 家实验室对六价铬浓度范围为 ND~620 $\mu\text{g/L}$ 、加标量为 1.00 $\mu\text{g/L}$ ~500 $\mu\text{g/L}$ 的工业废水（2#，非统一样品）重复测定 6 次，实验室间的加标回收率范围为 91.6%~111%。

本方法各项特性指标均达到预期要求。