

附件 3

《水质 铬的测定 火焰原子吸收分光光度法》 编 制 说 明

（征求意见稿）

《水质 铬的测定 火焰原子吸收分光光度法》编制组

二〇一五年五月

项目名称：水质 铬的测定 火焰原子吸收分光光度法

项目统一编号：947

承担单位：辽宁省环境监测实验中心

编制组主要成员：刘畅

标准所技术管理负责人：周羽化、张虞

标准处项目负责人：雷晶、张朔

目 录

1 项目背景	1
1.1 任务来源	1
1.2 工作过程	1
2 标准制修订的必要性分析	1
2.1 铬的环境危害	1
2.2 相关环保标准和环保工作的需要	2
3 国内外相关分析方法研究	4
3.1 国外相关分析方法研究	4
3.2 国内相关分析方法研究	6
4 标准制订的基本原则和技术路线	8
4.1 标准制订的基本原则	8
4.2 标准制订的技术路线	8
5 方法研究报告	9
5.1 方法研究的目标	9
5.2 方法原理	10
5.3 试剂和材料	10
5.4 仪器和设备	12
5.5 样品	12
5.6 分析步骤	19
5.7 结果计算与表示	30
6 质量保证和质量控制	32
7 废弃物的处理	32
8 注意事项	32
9 方法验证	32
9.1 方法验证方案	32
9.2 方法验证过程	33
10 与开题报告的差异说明	33
11 参考文献	33
附一：方法验证报告	36

《水质 铬的测定 火焰原子吸收分光光度法》编制说明

1 项目背景

1.1 任务来源

《水质铬的测定火焰原子吸收分光光度法、石墨炉原子吸收分光光度法》标准制订项目已列入 2008 年度环境保护部计划，文件号为《关于开展 2008 年度国家环境保护标准制修订项目工作的通知》（环办函[2008]44 号）。本标准制订项目的承担单位为辽宁省环境监测实验中心，项目编号为：947。

1.2 工作过程

辽宁省环境监测实验中心接到标准制订的任务后，成立了标准编制组。根据国家环境保护部对国家环境保护标准制修订项目的相关要求，编制组开展了国内外相关文献等的资料收集，在整理、借鉴资料的基础上确定了方法的技术路线和主要研究内容，形成开题报告和标准草案，制定实验方案。

2009 年 12 月 7 日，由环境保护部科技标准司组织专家进行了开题论证，根据与会专家的意见和建议，将方法名称改为《水质 铬的测定 火焰原子吸收分光光度法》，《水质 铬的测定 石墨炉原子吸收分光光度法》并入《水质 铜 铅 镉 镍 铬的测定 石墨炉原子吸收分光光度法》中，前处理方法增加微波消解法；试验高浓度有机废水的消解体系。

2009 年 12 月至 2011 年 4 月，编制组在查询、收集国内外相关标准、文献和技术资料以及专家论证意见的基础上，依据实验方案，对方法中设定的包括精密度、准确度及检出限等技术参数、样品前处理方法、干扰实验等方面做了细致的研究和探讨，并按《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ168-2010）的相关要求修改完善标准方法的有关内容。

2011 年 5 月至 9 月，组织 6 家有资质和具有相关项目分析经验的单位，对标准的检出限、测定下限、准确度、精密度等方面进行验证。汇总相关验证数据后，对数据的合理性进行检验，将通过检验的验证数据进行汇总，编写汇总报告。

2011 年 5 月至 12 月，编写《水质 铬的测定 火焰原子吸收分光光度法》（征求意见稿）标准文本及编制说明。

2014 年 10 月 28 日，由环境保护部科技标准司在京主持召开该标准研讨会，专家们对编制组提交的征求意见稿进行研讨，编制组根据研讨会专家意见修改了标准征求意见稿及征求意见稿编制说明。

2 标准制修订的必要性分析

2.1 铬的环境危害

2.1.1 铬的基本理化性质

铬的原子序数为 24，原子量 51.9961，是钢灰色有光泽的金属，熔点 1857℃，沸点 2672℃，铬有

延展性，化学性质不活泼，常温下对氧和水汽都是稳定的，但能和氟发生反应，铬在高于 600℃时开始和氧发生反应，但当表面生成氧化膜以后，反应便缓慢，当加热到 1200℃时，氧化膜被破坏，反应重新变快。铬能溶于盐酸、硫酸和高氯酸，遇硝酸后钝化，不再与酸反应，铬能与镁、钛、钨、锆、钒、镍、钽、钇形成合金，铬及其合金具有强抗腐蚀能力。铬是生物所必须的微量元素。铬有多种价态形式，可以显示从 0 价到+6 价的多种价态。

2.1.2 铬的环境危害

铬的毒性与其存在价态有关，三价铬是生物体所必需的微量元素，而六价铬具有强毒性，为致癌物质，并易被人体吸收而在体内蓄积。

当水中六价铬浓度达 1mg/L 时，水呈黄色并有涩味；三价铬浓度达 1mg/L 时，水的浊度明显增加。陆地天然水中一般不含铬；海水中铬的平均浓度为 0.05mg/L 时，浊度明显；饮用水中更低。

铬的工业污染源主要来自铬矿石加工、金属表面处理、皮革鞣制、印染、照相材料等行业的废水。

2.2 相关环保标准和环保工作的需要

2.2.1 环境质量标准与污染物排放（控制）标准对铬的监测要求

我国关于水中铬的水质标准和污染物排放标准如表1所示。从表1可以看出，水质标准中仅海水水质规定了总铬的控制限值为0.05~0.50mg/L，各类水质标准对六价铬的控制限值为0.005mg/L~0.1mg/L；各类污染物排放标准总铬的控制限值为0.1mg/L~1.5mg/L，六价铬的控制限值为不得检出~0.5mg/L。

表 1 国家水质标准和污染物排放标准中规定的铬限值

单位：mg/L

标准号	标准名称	污染物	标准（排放）限值
GB3838-2002	地表水环境质量标准	六价铬	I 类：≤0.01；II 类：≤0.05；III类：≤0.05；IV类：≤0.05；V 类：≤0.10
GB/T14848-1993	地下水质量标准	六价铬	I 类：≤0.005；II 类：≤0.01；III类：≤0.05；IV类：≤0.1；V 类：>0.1
GB3097-1997	海水水质标准	总铬	I 类：≤0.05；II 类：≤0.10；III类：≤0.20；IV类：≤0.50
		六价铬	I 类：≤0.005；II 类：≤0.010；III类：≤0.020；IV 类：≤0.050
GB5749-2006	生活饮用水卫生标准	六价铬	0.05
GB5084-1992	农田灌溉水质标准	六价铬	0.1
GB11607-1989	渔业水质标准	六价铬	0.1

续表 1 国家水质标准和污染物排放标准中规定的铬限值

单位: mg/L

标准号	标准名称	污染物	标准（排放）限值
GB8978-1996	污水综合排放标准	六价铬	0.5
		总铬	1.5
GB18918-2002	城镇污水处理厂污染物排放标准	六价铬	0.05
		总铬	0.1
GB21900-2008	电镀污染物排放标准	六价铬	0.1~0.5
		总铬	0.5~1.5
GB4287-2012	纺织染整工业水污染物排放标准	六价铬	不得检出~0.5
GB28666-2012	铁合金工业污染物排放标准	六价铬	0.5
		总铬	1.0~1.5
GB13456-2012	钢铁工业水污染物排放标准	六价铬	0.05~0.5
		总铬	0.1~1.5
GB28661-2012	铁矿采选工业污染物排放标准	六价铬	0.1~0.5
		总铬	0.5~1.5
GB26452-2011	钒工业污染物排放标准	六价铬	0.5
		总铬	1.5
GB26451-2011	稀土工业污染物排放标准	六价铬	0.1~0.3
		总铬	0.5~1.0
GB25466-2010	铅锌工业污染物排放标准	总铬	1.5
GB25468-2010	镁钛工业污染物排放标准	六价铬	0.2~0.5
		总铬	1.0~1.5
GB18466-2005	医疗机构水污染物排放标准	六价铬	0.5
		总铬	1.5
GB30486-2013	制革及毛皮加工工业水污染物排放标准	六价铬	0.05~0.2
		总铬	0.5~1.5

2.2.2 环境保护重点工作涉及的铬监测要求

2010年6月环境保护部颁布了《重金属污染综合防治“十二五”规划》，明确了重金属污染防治的目标，即到2015年，重点区域重点重金属污染物的排放量比2007年减少15%，铬为5种重点监测重金属

项目之一。本方法为火焰原子吸收分光光度法，检出限基本可以满足各类污水铬测定的要求，通过制定火焰法测定水质铬的标准分析方法可满足污水和受污染水体中铬的监测要求。

3 国内外相关分析方法研究

3.1 国外相关分析方法研究

经查阅国际标准化组织（ISO）、美国环境保护署（EPA）、欧洲标准化委员会（EN）、日本工业标准（JIS）等现行的国际标准方法，水质中铬测定的仪器分析方法主要包括火焰原子吸收分光光度法（FAA）、石墨炉原子吸收分光光度法（GFAA）、电感耦合等离子体发射光谱法（ICP）和电感耦合等离子体质谱法（ICP-MS）。具体见表 2。

表 2 国外铬测定相关标准方法

国家、地区或组织	标准号	标准名称	适用范围	分析方法
EPA	EPA218.1	水质 铬的测定 直接吸入火焰原子吸收分光光度法	水和废水	FAA
	EPA218.2	水质 铬的测定 石墨炉原子吸收分光光度法	水和废水	GFAA
	EPA218.3	水质 铬的测定 萃取-火焰原子吸收分光光度法	饮用水、地表水、海水、以及不含干扰铬测定的生活污水和工业废水	萃取- FAA
	EPA200.7	水和废水中金属和痕量元素的测定 电感耦合等离子体发射光谱法	饮用水、天然水、废水、固体废物	ICP
	EPA200.8	水和废水中痕量元素的测定 电感耦合等离子体质谱法	饮用水、地表水、地下水、废水、底泥、土壤	ICP-MS
ISO	ISO9174-1998	水质 铬的测定 原子吸收分光光度法	水和废水	FAA 、GFAA
	ISO 11885-2007	水质 电感耦合等离子体发射光谱仪测定所选元素	水、饮用水、废水	ICP
	ISO17294-2-2003	水质 电感耦合等离子体质谱法测定 62 种元素	饮用水、地表水、地下水、废水	ICP-MS

续表 2 国外铬测定相关标准方法

EN	EN1233-1996	水质 铬的测定 原子吸收分光光度法	水和废水	FAA 、 GFAA
	EN ISO11885-2009	水质 电感耦合等离子体发射光谱仪测定所选元素	水、饮用水、废水	ICP
	EN ISO17294-2-2004	水质 电感耦合等离子质谱法的应用 第二部分 62 种元素的测定	饮用水、地表水、地下水、废水	ICP-MS
JIS	JIS K0400-65-10-1998	水质 总铬的测定 原子吸收分光光度法	水和废水	FAA 、 GFAA
	JIS K0400-52-30-2001	水质 电感耦合等离子体发射光谱测定 33 种元素	水和废水	ICP

采用火焰原子吸收分光光度法测定水中铬的国外方法概况如下：

ISO9174-1998 采用火焰原子吸收分光光度法和石墨炉原子吸收分光光度法测定水和废水中总铬、酸溶性铬和水溶性铬，其中火焰原子吸收分光光度法采用富燃乙炔-笑气作为燃气，测定波长为 357.9nm，测定范围为 0.5~20mg/L，加入镧盐消除干扰，500mg/L 的 Fe、100mg/L 的 Ni、Cu、Co、Al 和 Zn、2000mg/L 的 Mg 和 Ca、9000mg/L 的 K 和 Na、12000mg/L 的 Cl⁻、10000mg/L 的 SO₄²⁻对铬的测定没有干扰；11 家实验室对 15mg/L 的标准溶液进行测定，均值为 14.64mg/L，重复性标准偏差为 0.084mg/L，再现性标准偏差为 0.798mg/L，加标回收率为 97.5%；14 家实验室对 2mg/L 铬的城市污水样品进行测定，测试均值为 2.06mg/L，重复性标准偏差为 0.054mg/L，再现性标准偏差为 0.218mg/L，加标回收率为 103.0%。

EPA218.1 采用富燃乙炔-笑气作为燃气，测定波长为 357.9nm，检出限为 0.05mg/L，测定范围为 0.5~10mg/L，采用富燃乙炔-空气作为燃气，可以提高灵敏度，但是 Fe、Ni 等金属会对测定产生化学或基体干扰，贫燃乙炔-空气条件下干扰会减少，但是相应灵敏度也会降低。加入 1%氟化氢铵（NH₄HF₂）于 0.2%的硫酸钠（Na₂SO₄）中可以消除干扰，羟基喹啉溶液也可消除干扰；74 家实验室对铬浓度为 370μg/L 的样品进行测定，准确度-4.5%，标准偏差为 105 ug/L；76 家实验室对铬浓度为 407μg/L 的样品进行测定，准确度为-6.5%，标准偏差为 128 ug/L。

EPA218.3 采用 APDC-MIBK 萃取样品，以富燃乙炔-空气为燃气，测定波长为 357.9nm，方法未给出检出限及精密度和准确度，本方法也未明确具体的干扰元素及干扰浓度。

EN 1233-1996 和 JIS K0400-65-10-1998 与 ISO9174-1998 基本相同。

国外采用火焰原子吸收法测定水中铬的主要标准方法参数如表 3 所示。上述国际标准分析方法中采用火焰原子吸收分光光度法测定水中铬的分析方法均采用乙炔-笑气，该种火焰的优点是温度高，适用于难原子化元素的测定，且能排除许多化学干扰。但该火焰使用不当极易发生爆炸，因此在目前我国的标准分析方法中尚未应用。

表 3 国外主要标准方法及相关参数

标准号	火焰类型	测定波长	检出限	测定范围	去干扰试剂	精密度和准确度
EPA218.1	笑气-乙炔	357.9 nm	0.05 mg/L	0.5mg/L~10mg/L	-	准确度-6.5%~-4.5%，标准偏差 105 ug/L~128 ug/L。
EPA218.3	空气-乙炔	357.9 nm	-	1.0μg/L~25μg/L	APDC-MIBK	-
ISO9174-1998	笑气-乙炔	357.9 nm	-	0.5mg/L~20mg/L	LaCl ₃	重复性标准偏差为 0.054mg/L~0.084mg/L，再现性标准偏差为 0.218mg/L~0.798mg/L，加标回收率为 97.5%~103.0%。
EN1233-1996	同 ISO9174-1998					
JIS K0400-65-10-1998	同 ISO9174-1998					

3.2 国内相关分析方法研究

国内水质铬的标准分析方法主要包括：二苯碳酰二肼分光光度法、硫酸亚铁铵滴定法、石墨炉原子吸收分光光度法、电感耦合等离子体发射光谱法和电感耦合等离子体质谱法，详见表 4。

其中二苯碳酰二肼分光光度法前处理复杂、操作繁琐、干扰多；硫酸亚铁铵滴定法适用于高浓度样品；海水总铬采用萃取后石墨炉原子吸收分光光度法测定，该方法前处理复杂，重现性差，采用石墨炉原子吸收分光光度法测定水中铬的标准方法尚未颁布；电感耦合等离子体发射光谱法和电感耦合等离子体质谱法适用于多元素同时测定，且线性范围宽，适用于各种类型水质的测定；火焰原子吸收分光光度法是《水和废水监测分析方法》第四版中的 B 类方法，虽然不是国家或行业的标准分析方法，但是目前环境监测系统各实验室常用的铬的分析方法，有待推进为国家标准分析方法。该方法采用硝酸-过氧化氢消解体系测定地表水和废水中总铬，检出限为 0.03mg/L，测量波长为 357.9nm，火

焰类型为富燃空气-乙炔，加入氯化铵消除 Fe、Co、Ni、V、Al、Pb 和 Mg 的干扰，但是干扰物质的浓度范围并未提及；测定铬含量为 0.21mg/L~0.43mg/L 的地表水和铬含量为 5.70mg/L~9.83mg/L 的废水试样，室内相对标准偏差分别为 2.0%~3.9%和 7.8%~8.3%，加标回收率在 88.1%~102.0%之间。

表 4 国内水质铬测定相关方法

标准号	标准名称	适用范围	分析方法	检出限
GB7466-1987	水质 总铬的测定 第一篇 高锰酸钾氧化-二苯碳酰二肼分光光度法	地表水和工业废水	光度法	0.004mg/L
	第二篇 硫酸亚铁铵滴定法	高浓度总铬	滴定法	1mg/L
GB/T5750.6-2006	生活饮用水标准检验方法 金属指标	生活饮用水及水源地	ICP	0.019mg/L
			ICP-MS	0.09μg/L
GB17378.4-2007	海洋监测规范 第 4 部分 海水分析	海水	光度法	0.004mg/L
			GFAA	0.4μg/L
HJ 700-2014	水质 65 种元素的测定 电感耦合等离子体质谱法	地表水、地下水、生活污水、低浓度工业废水	ICP-MS	0.11μg/L
《水和废水监测分析方法》第四版	-	地表水、废水	ICP	0.01 mg/L
			AAS	0.03mg/L

国内现行标准中，《土壤 总铬的测定 火焰原子吸收分光光度法》（HJ491-2009）、《固体废物 总铬的测定直接吸入火焰原子吸收分光光度法》（GB/T 15555.6-1995）、《危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别》（GB5085.3-2007 附录 D）均采用火焰原子吸收分光光度法测定铬，国内采用火焰原子吸收分光光度法测定铬的主要标准方法参数见表 5。从表 5 可以看出，GB5085.3-2007 附录 D 中铬的测定方法与 EPA218.1 基本一致，其他国内采用火焰原子吸收分光光度法测定各类型样品中铬的技术参数基本一致，即均采用富燃空气-乙炔火焰、357.9nm 波长下测定，加入氯化铵消除干扰，考虑到方法的衔接与一致性，本标准制定亦采用上述基本参数。

表 5 国内主要标准方法及相关参数

标准号	火焰 类型	测定 波长	检出限	测定范围	去干扰 试剂	精密度和准确度
《水和废水监测分析方法》第四版	富燃空气-乙炔	357.9 nm	0.03 mg/L	0.1mg/L~ 5mg/L	NH ₄ Cl	室间相对标准偏差： 2.0%~8.3%；加标回收率： 88.1%~102.0%。
HJ491-2009	富燃空气-乙炔	357.9 nm	5mg/kg (0.05mg/L)	-	NH ₄ Cl	电热板消解：室内相对标准偏差 2.4%~3.0%；微波消解：3.4%~4.6%。
GB/T 15555.6-1995	富燃空气-乙炔	357.9 nm	0.02mg/L	0.08mg/L ~3.0mg/L	NH ₄ Cl	室内相对标准偏差：1.3%， 加标回收率 97.8%。
GB5085.3-2007	富燃空气-乙炔	357.9 nm	0.05mg/L	0.5mg/L~ 10mg/L	-	-

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

本标准制订依据《国家环境保护标准制修订工作管理办法》和《环境监测分析方法标准制订技术导则》的要求，以国内外相关标准为基础编制。

(1) 本标准微波消解前处理过程参考水质 金属总量的消解 微波消解法（HJ678-2013），电热板消解前处理过程在参考水质 金属总量的消解 电热板消解法（HJ677-2013）的基础上进行改进，前处理过程具有科学性和可操作性；

(2) 本标准分析过程及主要参数参考国内相关标准分析方法，确保方法之间衔接和一致性；

(3) 制订后的标准方法应满足相关环保标准和环保工作的要求；

(4) 方法准确可靠，满足各项方法特性指标的要求，检出限应能够满足相关环境监测工作的需要；

(5) 方法采用的前处理及分析设备具有普遍适用性，易于推广使用。

4.2 标准制订的技术路线

《水质 金属总量的消解 微波消解法》（HJ678-2013）和《水质 金属总量的消解 电热板消解法》（HJ677-2013）作为金属总量的前处理方法已于 2014 年 2 月 1 日起颁布实施，考虑到方法的衔接，本标准对上述两种方法的适用性进行验证，最终确定适宜的前处理方法；采用富燃空气-乙炔条件测定水中铬的干扰元素较多，国内相关分析方法中均未明确干扰元素的浓度，本标准参考 ISO9174-1998 确定

干扰元素，并通过实验明确干扰元素的浓度及加入氯化铵后干扰的消除情况。

具体技术路线见图 1。

5 方法研究报告

5.1 方法研究的目标

- (1) 本标准适用于受污染的地表水和地下水、生活污水和工业废水中铬的测定。
- (2) 通过本标准的制订，满足使监测方法的检出限、测定下限、精密度、准确度等满足相关环境保护标准中对铬的测定。

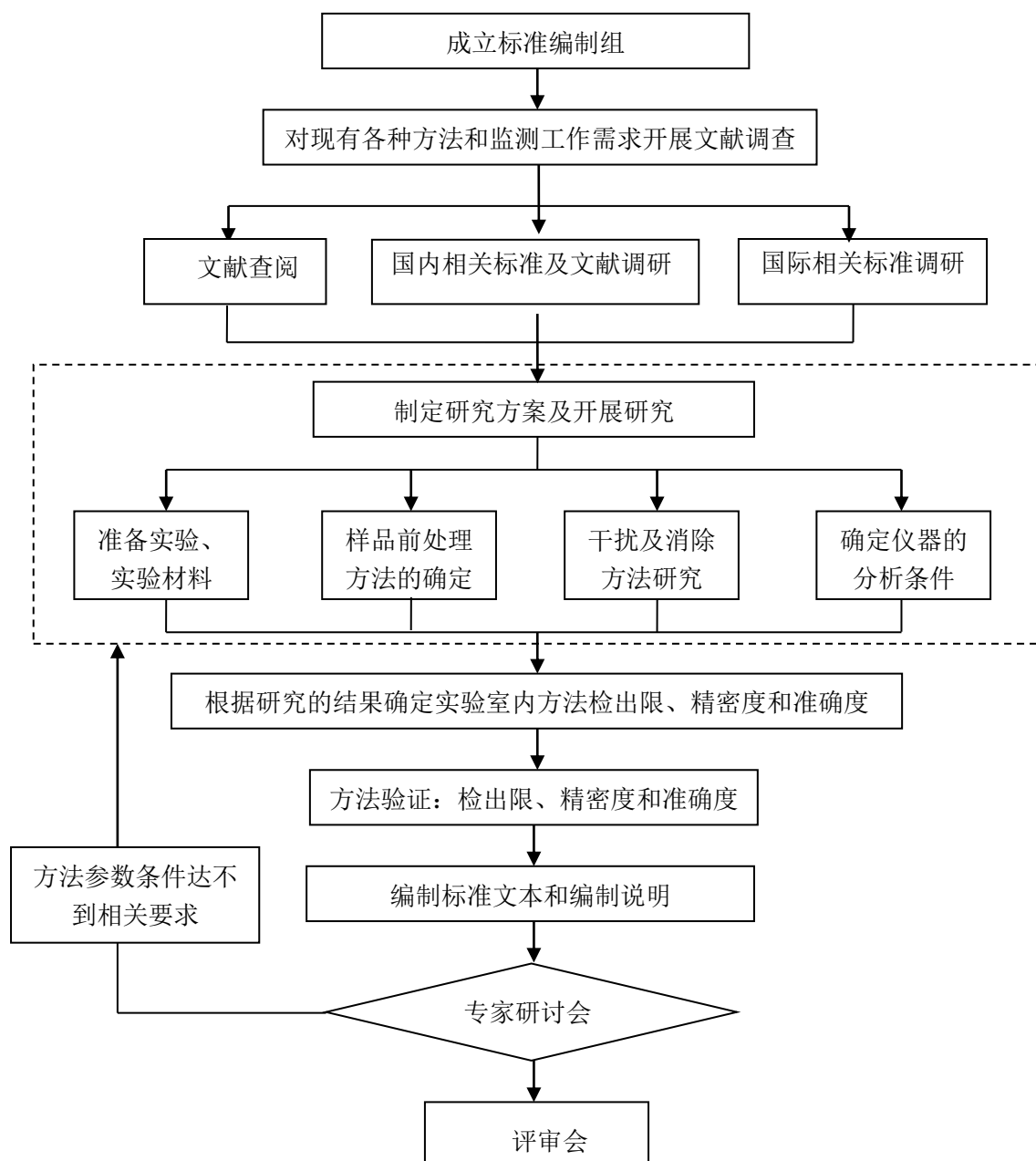


图1 本标准制定的技术路线图

5.2 方法原理

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

5.3 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准和分析纯试剂，实验用水为去离子水或同等纯度的水。

5.3.1 浓盐酸： $\rho(\text{HCl})=1.19\text{g/ml}$ ，优级纯。

5.3.2 盐酸溶液：1+1，用浓盐酸（5.3.1）配制。

5.3.3 浓硝酸： $\rho(\text{HNO}_3)=1.42\text{g/ml}$ ，优级纯。

5.3.4 浓硝酸： $\rho(\text{HNO}_3)=1.42\text{g/ml}$ 。

5.3.5 硝酸溶液：1+9，用浓硝酸（5.3.4）配制。

5.3.6 过氧化氢： $\rho(\text{H}_2\text{O}_2)=30\%$ ，优级纯。

5.3.7 氯化铵 $[\text{NH}_4\text{Cl}]$ 。

5.3.8 氯化铵溶液： $\rho(\text{NH}_4\text{Cl})=0.1\text{g/L}$ 。

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

5.3.9 重铬酸钾 $[\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7]$ ：基准试剂。

5.3.10 铬标准贮备液

国内外采用火焰原子吸收分光光度法测定铬的标准方法中，铬标准贮备液和铬标准使用液的配制方法不尽相同，具体配制方法见表 6。从表 6 中可以看出，铬标准贮备液的浓度均为 1000mg/L；除 EPA218.1 外均采用基准重铬酸钾配制；ISO、EN、JIS、EPA 方法均在贮备液中加入一定量硝酸，《水和废水监测分析方法》第四版在贮备液中加入一定量盐酸，国内土壤和固废标准方法中均以水定容，考虑金属贮备液通常以硝酸为基体，因此确定本方法铬贮备液和标准使用液的配制加入硝酸；各方法称样量不同，因此对重铬酸钾称的样量进行确认：铬的相对分子量为 51.996，钾、铬、氧的相对分子质量分别为 39.098、51.996、15.999，计算重铬酸钾的相对分子量为 294.181，计算配制 1000mg/L 的铬标准贮备液（以定容至 1000ml 计），重铬酸钾的称样量为 2.8289g；关于铬贮备液的保存方法，仅 ISO 和国内土壤方法中有明确说明，本标准采用 ISO 的保存方法。

因此确定铬标准贮备液（1000mg/L）的配制方法为：准确称取 2.8289g 重铬酸钾（5.3.9），用少量水溶解后全量转移到 1000ml 容量瓶中，加入 5ml 浓硝酸（5.3.3），用水定容至标线，摇匀。室温暗处保存于聚乙烯瓶或硼硅酸盐玻璃瓶中并使 pH 值在 1~2 之间，可保存 1 年。或购买市售有证标准物质。

表 6 相关标准方法铬标准溶液的配制方法

标准号及方法名称	铬标准贮备液配制方法	铬标准使用液配制方法
ISO 9174-1998 水质 铬的测定 原子吸收 分光光度法	1000mg/L: 将重铬酸钾于 105℃±2℃下烘干 2 小时冷却后称取 2.825g±0.001g 溶解于水中, 加入 5ml±1ml 硝酸溶液, 用水稀释至 1000ml 容量瓶中, 该溶液于室温下保存于聚乙烯瓶或硼硅酸盐玻璃瓶中, 在暗处并使 pH 值在 1~2 之间, 室温下可保存 1 年。	50mg/L : 移取 50ml 铬标准贮备液 (1000mg/L) 至 1000ml 容量瓶中, 加入 1ml 浓硝酸, 用水稀释至标线。可稳定保存至少 1 个月。
EN1233-1996 水质 铬的测定 原子吸收 分光光度法	同 ISO 9174-1998	同 ISO 9174-1998
JIS-K-0400-65-10-1998 水 质 总铬的测定 原子吸收 分光光度法	同 ISO 9174-1998	同 ISO 9174-1998
EPA218.1 水质 铬的测定 直接吸入 火焰原子吸收分光光度法	1000mg/L: 称取 1.923gCrO ₃ 溶于水中, 硝酸酸化后用水稀释至 1L	-
《水和废水监测分析方法》第四版 火焰原子吸收 分光光度法	1000mg/L: 准确称取于 120℃烘干 2 小时并恒重的基准重铬酸钾 0.2829g, 溶解于少量水中, 移入 100ml 容量瓶中, 加入 3mol/LHCl20ml, 再用水稀释至刻度, 摇匀。	50mg/L: 准确移取 5.00ml 铬标准贮备液 (1000mg/L) 于 100ml 容量瓶中, 加入 3mol/LHCl20ml, 再用水定容。
HJ491-2009 土壤 总铬的测定 火焰原 子吸收分光光度法	1000mg/L: 准确称取 0.2829g 基准重铬酸钾, 用少量水溶解后全量转移入 100ml 容量瓶中, 用水定容至标线, 摇匀, 冰箱中 2~8℃保存, 可稳定 6 个月。	50mg/L : 移取 5.00ml 铬标准贮备液 (1000mg/L) 于 100ml 容量瓶中, 加水定容至标线, 摇匀, 临用时现配。
GB/T15555.6-1995 固体废物 总铬的测定 直 接吸入火焰原子吸收分光 光度法	1000mg/L: 准确称取 0.2829g 基准重铬酸钾, 用少量水溶解后转移入 100ml 容量瓶中, 用水定容后摇匀。	50mg/L : 移取 5.00ml 铬标准贮备液 (1000mg/L) 于 100ml 容量瓶中, 用水定容摇匀。

5.3.11 铬标准使用液： $\rho=50\text{mg/L}$ 。

铬标准使用液的配制方法参考 ISO 9174-1998，具体配制方法如下：移取 50.00ml 铬标准贮备液(5.3.9)至 1000ml 容量瓶中，加入 1ml 浓硝酸（5.3.3），用水稀释至标线。可稳定保存至少 1 个月。

5.3.12 燃气：乙炔，纯度 $\geq 99.6\%$ 。

5.3.13 助燃气：空气，进入燃烧器之前应经过适当过滤以除去其中的水、油和其它杂质。

5.4 仪器和设备

实验器皿的清洗参考 ISO 9174-1998：实验所用的玻璃器皿、聚乙烯容器等需先用洗涤剂洗净，再用硝酸溶液（5.3.5）浸泡 24h 以上，使用前再依次用自来水和实验用水洗净。

5.4.1 火焰原子吸收分光光度计及相应的辅助设备。

5.4.2 光源：铬空心阴极灯或具有 357.9nm 的光源。

5.4.3 微波消解仪。

5.4.4 温控电热板。

5.4.5 抽滤装置，孔径为 $0.45\mu\text{m}$ 。的醋酸纤维或聚乙烯滤膜。

5.4.6 样品瓶：500ml，材质为聚乙烯。

5.4.7 一般实验室常用仪器和设备。

5.5 样品

5.5.1 采集与保存

地表水和污水采样执行《地表水和污水监测技术规范》（HJ/T91-2002）。可溶性铬和总铬样品分别采集。

样品保存参照《水质样品的保存和管理技术规定》（HJ493-2009）。该标准规定总铬的样品保存时间为 1 个月，其余金属样品保存时间为 14 天，考虑到废水成分复杂，保存期限相对较短，因此规定样品的保存时间为 14 天。具体采样与保存方法如下：

可溶性铬样品采集后尽快用抽滤装置过滤，弃去初始的滤液。收集所需体积的滤液于样品瓶中。每 100ml 滤液中加入 1ml 浓硝酸（5.3.3），于 4°C 下冷藏保存，14d 内测定。

总铬样品采集后加入浓硝酸（5.3.3）酸化至 $\text{pH}\leq 2$ ，于 4°C 下冷藏保存，14d 内测定。

5.5.2 试样的制备

5.5.2.1 电热板消解法 1

消解酸体系、酸用量及消解方法参照《水质金属总量的消解硝酸消解法》（HJ677-2013）。定容时加入盐酸（5.3.2）和氯化铵溶液（5.3.8）的用量参考《土壤 总铬的测定 火焰原子吸收分光光度法》（HJ491-2009）。具体操作方法如下：

量取 50ml 混合均匀的水样（如果样品浓度过高，可酌情少取）于 150ml 烧杯或锥形瓶中，加入 5ml 硝酸(5.3.3)，至于温控电热板上，盖上表面皿或小漏斗，保持溶液温度 $95^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ ，不沸腾加热回流 30min，移去表面皿，蒸发至溶液为 5ml 左右时停止加热。待冷却后，再加入 5ml 硝酸（5.3.3），盖上表面皿，继续加热回流。如果有棕色的烟生成，重复这一步骤（每次加入 5ml 硝酸），直到不再有棕色的烟生成，将溶液蒸发至 5ml 左右。待上述溶液冷却后，缓慢加入 3ml 过氧化氢（5.3.6），继续盖上表面皿，并保持溶液温度 $95^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ ，加热至不再有大量气泡产生，待溶液冷却，继续加入过氧化氢（5.3.6），每次为 1ml，直至只有细微气泡或大致外观不发生变化，移去表面皿，继续加热，直到溶液体积蒸发至约 5ml。溶液冷却后，用适量实验水淋洗内壁至少 3 次，转移至 50ml 容量瓶中，加入 5ml 氯化铵溶液(5.3.8)和 3ml 盐酸溶液（5.3.2）用水稀释至标线，用水稀释定容至标线。

5.5.2.2 电热板消解法 2

同 5.5.2.1，加入硝酸后消解温度为 180°C ，其它条件不变。

5.5.2.3 微波消解法

消解酸体系、酸用量及消解方法参照《水质金属总量的消解微波消解法》（HJ678-2013）。定容时加入盐酸（5.3.2）和氯化铵溶液（5.3.8）的用量参考《土壤 总铬的测定 火焰原子吸收分光光度法》（HJ491-2009）。

量取 25ml 混合均匀的水样于微波消解罐中，加入 1.0ml 过氧化氢（5.3.6），加入 4.0ml 硝酸（5.3.3）和 1.0ml 盐酸（5.3.1），观察溶液，如有大量气泡产生，置于通风橱中静置，待反应平稳后加盖旋紧。放入微波消解仪中，按照推荐升温程序（表 7）进行消解。程序运行完毕后取出消解罐置于通风橱内冷却，待罐内温度与室温平衡后，放气，开盖，移出罐内消解液，用水荡洗微波消解罐两次并收集所有溶液，转移到 50ml 容量瓶中，加入 5ml 氯化铵溶液（5.3.8）和 3ml 盐酸溶液（5.3.2）用水稀释至标线。

表 7 微波消解推荐升温程序

升温时间(min)	消解温度（ $^{\circ}\text{C}$ ）	保持时间（min）
10	180	15

5.5.2.4 电热板消解法与微波消解法的对比实验

对同一浓度的试样（造币厂电镀废水）按照 5.5.2.1~5.5.2.3 的方法进行电热板消解和微波消解，并进行加标回收实验，平行测定 6 次，测定结果见表 8。

表 8 实际样品（电镀废水-造币厂）比对试验结果

次数	电热板消解 1		电热板消解 2		微波消解	
	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
1	0.199	0.425	0.275	0.447	0.282	0.485
2	0.216	0.401	0.246	0.455	0.259	0.425
3	0.220	0.423	0.263	0.435	0.282	0.447
4	0.218	0.433	0.271	0.462	0.271	0.451
5	0.220	0.408	0.242	0.426	0.271	0.440
6	0.218	0.427	0.260	0.482	0.244	0.462
平均值 $\bar{x}_i$ 、 $\bar{y}_i$ (mg/L)	0.215	0.420	0.260	0.451	0.268	0.452
标准偏差 S_i (mg/L)	0.0081	0.0123	0.0132	0.0200	0.0146	0.0204
相对标准偏差 RSD_i	3.75	2.93	5.09	4.43	5.45	4.52
加标量 μ (mg/L)	0.2		0.2		0.2	
加标回收率 (%)	102.5		95.5		92.0	

检验电热板消解方法 1 与微波消解法有无显著差异：

F 检验：

$$H_0: \sigma_1^2 = \sigma_2^2$$

$$\bar{x}_1 = 0.215 \quad \bar{x}_2 = 0.268 \quad s_1 = 0.0081 \quad s_2 = 0.0146$$

$$S_{\max}^2 = S_2^2, S_{\min}^2 = S_1^2; f_1 = 5, f_2 = 5$$

$$F = S_{\max}^2 / S_{\min}^2 = 3.25$$

给定 $\alpha = 0.05$ ，查 $F_{0.05(5, 5)} = 5.05$

$F = 3.25 < F_{0.05(5, 5)}$ ，两种方法有相同的精密度；

t 检验：

$$H_0: \mu_1 = \mu_2$$

$$f = n_1 + n_2 - 2 = 6 + 6 - 2 = 10$$

$$t = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{\sqrt{(n_1 - 1)s_1^2 + (n_2 - 1)s_2^2}} \sqrt{\frac{n_1 n_2 (n_1 + n_2 - 2)}{n_1 + n_2}} = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{\sqrt{s_1^2 + s_2^2}} \sqrt{n}$$

$$= \frac{|0.215 - 0.268|}{\sqrt{0.0081^2 + 0.0146^2}} \sqrt{6} = 7.776 \quad (\text{当 } n_1 = n_2 \text{ 时})$$

给定 $\alpha=0.05$ ，查 $t_{0.05}(10) = 2.228$ ， $t = 7.776 > t_{0.05}(10)$ ，所以两种方法准确度有显著差异。

检验电热板消解方法 2 与微波消解法有无显著差异：

F 检验：

$$H_0: \sigma_1^2 = \sigma_2^2$$

$$\bar{x}_1 = 0.260 \quad \bar{x}_2 = 0.268 \quad s_1 = 0.0132 \quad s_2 = 0.0146$$

$$S_{\max}^2 = S_2^2, S_{\min}^2 = S_1^2; f_1=5, f_2=5$$

$$F = S_{\max}^2 / S_{\min}^2 = 1.22$$

给定 $\alpha=0.05$ ，查 $F_{0.05}(5, 5) = 5.05$

$F = 1.22 < F_{0.05}(5, 5)$ ，两种方法有相同的精密度；

t 检验：

$$H_0: \mu_1 = \mu_2$$

$$f = n_1 + n_2 - 2 = 6 + 6 - 2 = 10$$

$$t = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{\sqrt{(n_1 - 1)s_1^2 + (n_2 - 1)s_2^2}} \sqrt{\frac{n_1 n_2 (n_1 + n_2 - 2)}{n_1 + n_2}} = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{\sqrt{s_1^2 + s_2^2}} \sqrt{n}$$

$$= \frac{|0.215 - 0.268|}{\sqrt{0.0132^2 + 0.0146^2}} \sqrt{6} = 0.996 \quad (\text{当 } n_1 = n_2 \text{ 时})$$

给定 $\alpha=0.05$ ，查 $t_{0.05}(10) = 2.228$ ， $t = 0.996 < t_{0.05}(10)$ ，所以两种方法准确度无显著差异。

以上结果表明：对于该种样品，电热板消解的温度对测定结果有影响，升高电热板消解温度能够使样品消解更完全，并且与微波消解方法相比无显著系统误差。

选取另外一种高浓度电镀废水（沈飞）进行 3 种消解方法的比对，结果见表 9。结果表明，对于该种电镀废水，电热板消解的温度对测定结果没有影响，三种消解方法相比无显著系统误差。

表 9 实际样品（电镀废水-沈飞）比对试验结果（稀释 5 倍后）

次数	电热板消解 1（95℃）		电热板消解 2（180℃）		微波消解	
	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
1	2.18	4.26	2.16	4.16	2.24	4.19
2	2.3	4.26	2.28	4.12	2.20	4.25
3	2.24	4.22	2.17	4.09	2.22	4.19
4	2.20	4.28	2.24	4.11	2.22	4.16
5	2.22	4.15	2.28	4.24	2.26	4.11
6	2.25	4.28	2.22	4.3	2.15	4.04

续表 9 实际样品（电镀废水-沈飞）比对试验结果（稀释 5 倍后）

次数	电热板消解 1（95℃）		电热板消解 2（180℃）		微波消解	
	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
平均值 $\bar{x}_i$ 、 $\bar{y}_i$ (mg/L)	2.23	4.24	2.22	4.17	2.22	4.16
标准偏差 S_i (mg/L)	0.0421	0.0500	0.0521	0.0829	0.0378	0.0731
相对标准偏差 RSD_i	1.9	1.2	2.3	2.0	1.7	1.8
加标量 μ (mg/L)	2.0		2.0		2.0	
加标回收率 (%)	100.5		97.5		97.0	

检验电热板消解方法 1 与微波消解法有无显著差异：

F 检验：

$$H_0: \sigma_1^2 = \sigma_2^2$$

$$\bar{x}_1 = 2.23 \quad \bar{x}_2 = 2.22 \quad s_1 = 0.0421 \quad s_2 = 0.0378$$

$$S_{\max}^2 = S_1^2, S_{\min}^2 = S_2^2; f_1=5, f_2=5$$

$$F = S_{\max}^2 / S_{\min}^2 = 1.24$$

给定 $\alpha=0.05$ ，查 $F_{0.05}(5, 5) = 5.05$

$F=3.25 < F_{0.05}(5, 5)$ ，两种方法有相同的精密度；

t 检验：

$$H_0: \mu_1 = \mu_2$$

$$f = n_1 + n_2 - 2 = 6 + 6 - 2 = 10$$

$$t = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{\sqrt{(n_1-1)s_1^2 + (n_2-1)s_2^2}} \sqrt{\frac{n_1 n_2 (n_1 + n_2 - 2)}{n_1 + n_2}} = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{\sqrt{s_1^2 + s_2^2}} \sqrt{n}$$

$$= \frac{|2.23 - 2.22|}{\sqrt{0.0421^2 + 0.0378^2}} \sqrt{6} = 0.433 \quad (\text{当 } n_1 = n_2 \text{ 时})$$

给定 $\alpha=0.05$ ，查 $t_{0.05}(10) = 2.228$ ， $t = 0.433 < t_{0.05}(10)$ ，所以两种方法准确度无显著差异。

检验电热板消解方法 2 与微波消解法有无显著差异：

F 检验：

$$H_0: \sigma_1^2 = \sigma_2^2$$

$$\bar{x}_1 = 2.22 \quad \bar{x}_2 = 2.22 \quad s_1 = 0.0521 \quad s_2 = 0.0378$$

$$S_{\max}^2 = S_1^2, S_{\min}^2 = S_2^2; f_1=5, f_2=5$$

$$F = S_{\max}^2 / S_{\min}^2 = 1.90$$

给定 $\alpha=0.05$ ，查 $F_{0.05}(5, 5)=5.05$

$F=1.90 < F_{0.05}(5, 5)$ ，两种方法有相同的精密度；

t 检验：

$H_0: \mu_1=\mu_2$

$$f = n_1 + n_2 - 2 = 6 + 6 - 2 = 10$$

$$t = \frac{\frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{\sqrt{\frac{n_1 n_2 (n_1 + n_2 - 2)}{n_1 + n_2}}}}{\sqrt{\frac{(n_1 - 1)s_1^2 + (n_2 - 1)s_2^2}{n_1 + n_2}}} = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{\sqrt{s_1^2 + s_2^2}} \sqrt{n}$$

$$= \frac{|2.22 - 2.22|}{\sqrt{0.0521^2 + 0.0378^2}} \sqrt{6} = 0 \quad (\text{当 } n_1 = n_2 \text{ 时})$$

给定 $\alpha=0.05$ ，查 $t_{0.05}(10) = 2.228$ ， $t = 0 < t_{0.05}(10)$ ，所以两种方法准确度无显著差异。

实际样品消解过程中，电热板消解法 1（消解温度为 $95^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$ ）消解时间长，样品不复杂的情况下消解时间约为 3 个工作日（24 小时）；而电热板消解法 2（消解温度为 180°C ）消解温度高，反应完全，耗时短，精密性与准确性与微波消解法相比无显著差异，为考察电热板消解法 2 的适用性，选取印染废水和皮革废水进行验证，结果见表 10 和表 11。

表 10 印染废水比对试验结果

次数	电热板消解		微波消解	
	样品	加标样品	样品	加标样品
1	1.47	3.03	1.39	2.96
2	1.44	3.00	1.42	3.01
3	1.39	2.96	1.40	2.99
4	1.42	2.98	1.43	3.02
5	1.39	2.95	1.43	3.05
6	1.48	3.01	1.41	3.00
平均值 $\bar{x}_i$ 、 $\bar{y}_i$ (mg/L)	1.43	2.99	1.41	3.01
标准偏差 S_i (mg/L)	0.0343	0.0306	0.0163	0.0302
相对标准偏差 RSD_i	2.40	1.02	1.16	1.00
加标量 μ (mg/L)	1.5		1.5	
加标回收率 $P_i\%$	104		107	

检验电热板消解法 2 与微波消解有无显著差异：

F 检验:

$$H_0: \sigma_1^2 = \sigma_2^2$$

$$\bar{x}_1 = 1.43 \quad \bar{x}_2 = 1.41 \quad s_1 = 0.0343 \quad s_2 = 0.0163$$

$$S_{\max}^2 = S_1^2, \quad S_{\min}^2 = S_2^2; \quad f_1 = 5, \quad f_2 = 5$$

$$F = S_{\max}^2 / S_{\min}^2 = 4.43$$

给定 $\alpha = 0.05$, 查 $F_{0.05}(5, 5) = 5.05$

$F < F_{0.05}(5, 5)$, 两种方法有相同的精密度;

t 检验:

$$H_0: \mu_1 = \mu_2$$

$$f = n_1 + n_2 - 2 = 6 + 6 - 2 = 10$$

$$t = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{\sqrt{(n_1 - 1)s_1^2 + (n_2 - 1)s_2^2}} \sqrt{\frac{n_1 n_2 (n_1 + n_2 - 2)}{n_1 + n_2}} = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{\sqrt{s_1^2 + s_2^2}} \sqrt{n}$$

$$= \frac{|1.43 - 1.41|}{\sqrt{0.0343^2 + 0.0163^2}} \sqrt{6} = 1.072 \quad (\text{当 } n_1 = n_2 \text{ 时})$$

给定 $\alpha = 0.05$, 查 $t_{0.05}(10) = 2.228$, $t = 1.641 < t_{0.05}(10)$, 两种方法具有相同的准确度。

表 11 皮革废水比对试验结果

次数	电热板消解		微波消解	
	样品	加标样品	样品	加标样品
1	0.497	1.04	0.546	1.09
2	0.523	1.08	0.576	1.12
3	0.538	1.08	0.545	1.08
4	0.547	1.09	0.552	1.09
5	0.533	1.10	0.532	1.07
6	0.511	1.06	0.530	1.12
平均值 $\bar{x}_i$ 、 $\bar{y}_i$ (mg/L)	0.525	1.08	0.547	1.10
标准偏差 S_i (mg/L)	0.0184	0.0217	0.0166	0.0207
相对标准偏差 RSD_i	3.51	2.02	3.04	1.89
加标量 μ (mg/L)	0.5		0.5	
加标回收率 $P_i\%$	111.0		110.6	

检验电热板消解法 2 与微波消解有无显著差异：

F 检验：

$$H_0: \sigma_1^2 = \sigma_2^2$$

$$\bar{x}_1 = 0.525 \quad \bar{x}_2 = 0.547 \quad s_1 = 0.0184 \quad s_2 = 0.0217$$

$$S_{\max}^2 = S_1^2, \quad S_{\min}^2 = S_2^2; \quad f_1 = 5, \quad f_2 = 5$$

$$F = S_{\max}^2 / S_{\min}^2 = 1.27$$

给定 $\alpha = 0.05$ ，查 $F_{0.05}(5, 5) = 5.05$

$F = 1.27 < F_{0.05}(5, 5)$ ，两种方法有相同的精密度；

t 检验：

$$H_0: \mu_1 = \mu_2$$

$$f = n_1 + n_2 - 2 = 6 + 6 - 2 = 10$$

$$t = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{\sqrt{(n_1 - 1)s_1^2 + (n_2 - 1)s_2^2}} \sqrt{\frac{n_1 n_2 (n_1 + n_2 - 2)}{n_1 + n_2}} = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{\sqrt{s_1^2 + s_2^2}} \sqrt{n}$$
$$= \frac{|0.525 - 0.547|}{\sqrt{0.0184^2 + 0.0163^2}} \sqrt{6} = 2.192 \quad (\text{当 } n_1 = n_2 \text{ 时})$$

给定 $\alpha = 0.05$ ，查 $t_{0.05}(10) = 2.228$ ， $t = 1.641 < t_{0.05}(10)$ ，两种方法具有相同的准确度。

以上结果表明：测定水中铬的消解方法，电热板消解方法2与微波消解法都适用，两种方法之间不存在明显的系统误差，因此确定前处理方法为电热板消解方法2。

5.6 分析步骤

5.6.1 干扰和消除

(1) 酸系干扰

总铬样品微波消解时，加入硝酸的量为 4ml，盐酸的量为 1ml，定容至 50ml 后直接测定，此时消解时加入的硝酸和盐酸所占体积百分比为 8%和 2%，因此需要考察消解时加入酸的量对测定结果的影响。以 2.0mg/L 铬标准溶液为实验基体，调整零点后，测其吸光度。另将 2.0mg/L 铬标准溶液加入一定量的 HNO_3 和 HCl 测定实际浓度，再分别加入氯化铵溶液（含量为 1%），再次测定实际浓度，计算相对误差，以相对误差为 $\pm 5\%$ 作为干扰判断的依据，结果见表 12。

由表 12 得出结论：20%以上的硝酸、7%以上的盐酸对铬的测定有负干扰，加入氯化铵后干扰可以消除，因此采用微波消解法测定水中总铬时，校准曲线配制时不必加入同等含量的硝酸，加入和校准曲线同样含量的盐酸对测定结果也不产生不影响。

(2) 金属离子干扰

国际上采用火焰原子吸收分光光度法测定水中的标准中，ISO9174-1998 明确了共存金属离子的干扰情况及干扰浓度，EN 1233-1996 和 JIS K0400-65-10-1998 中关于干扰的情况与 ISO9174-1998 完全相同，具体干扰元素及浓度见表 13。本标准干扰元素的选择参考 ISO9174-1998，即考察 Na、K、Mg、Ca、Fe、Ni、Cu、Co、Al 和 Zn 对铬测定的干扰及消除。

表 12 酸系干扰试验结果

介质	酸含量%	测定浓度 mg/L	相对误差%	干扰情况	加入氯化铵 后浓度 mg/L	相对误差%	消除情况
-	0	2.01	-	-	2.00	-	-
HNO ₃	5	2.00	-0.5	无干扰	2.01	0.5	可消除
	10	1.96	-2.5	无干扰	1.97	-1.5	可消除
	15	1.98	-1.5	无干扰	1.94	-3.0	可消除
	20	1.87	-7.0	负干扰	1.90	-5.0	可消除
HCl	1	2.00	-0.5	无干扰	2.01	0	可消除
	3	2.00	-0.5	无干扰	1.98	-1.5	可消除
	5	1.94	-3.5	无干扰	1.96	-2.5	可消除
	7	1.90	-7.0	负干扰	2.01	0	可消除
	10	1.79	-10.9	负干扰	1.95	-3.0	可消除

表 13 金属离子干扰情况（ISO9174-1998）

干扰金属离子	Na	K	Mg	Ca	Fe	Ni	Cu	Co	Al	Zn
浓度(mg/L)	9000	9000	2000	2000	500	100	100	100	100	100
干扰情况	低于上述浓度的金属离子均不干扰铬的测定。									

以 2.0mg/L（3%盐酸介质）铬标准溶液为实验基体，调整零点后，测其吸光度。另将 2.0mg/L 铬标准溶液加入一定浓度的金属标液，测定实际浓度，再分别加入氯化铵溶液（含量为 1%），再次测定实际浓度，计算相对误差，以相对误差为±5%作为干扰判断的依据，结果见表 14。

表 14 金属离子干扰试验结果

干扰离子	离子浓度 mg/L	测定浓度 mg/L	相对误差 %	干扰情况	加入氯化铵 后浓度 mg/L	相对误差 %	消除情况
Cr	2.00	2.01	-	-	2.00	-	-
Fe	0.5	2.01	0.0	不干扰	2.04	2.0	-
	1	1.69	-16.0	负干扰	2.07	3.5	可消除

干扰离子	离子浓度 mg/L	测定浓度 mg/L	相对误差 %	干扰情况	加入氯化 铵后浓度 mg/L	相对误差 %	消除情况
	2	1.73	-14.0	负干扰	2.05	2.5	可消除
Fe	5	1.52	-24.5	负干扰	2.02	1.0	可消除
	10	1.35	-33.0	负干扰	2.09	4.5	可消除
Co	0.5	1.91	-5.0	不干扰	2.05	2.5	-
	1	1.98	-1.5	不干扰	2.06	3.0	-
	2	1.84	-8.5	负干扰	2.02	1.0	可消除
	5	1.83	-9.0	负干扰	2.08	4.0	可消除
	10	1.58	-21.5	负干扰	2.02	1.0	可消除
Ni	0.5	1.92	-4.5	不干扰	2.05	2.5	-
	1	1.76	-12.5	负干扰	2.07	3.5	可消除
	2	1.64	-18.5	负干扰	2.07	3.5	可消除
	5	1.90	-5.5	负干扰	2.06	3.0	可消除
	10	1.77	-12.0	负干扰	2.02	1.0	可消除
Mg	2	2.01	0.0	不干扰	2.03	1.5	-
	5	1.86	-7.5	负干扰	2.05	2.5	可消除
	10	1.61	-20.0	负干扰	2.04	2.0	可消除
	20	1.68	-16.5	负干扰	2.00	0	可消除
Al	2	2.01	0.0	不干扰	2.02	1.0	-
	5	1.98	-1.5	不干扰	1.95	-2.5	-
	10	1.95	-3.0	不干扰	1.99	-0.5	-
	20	1.85	-8.0	负干扰	1.97	-1.5	可消除
Cu	20	1.93	-4.0	不干扰	1.99	-0.5	-
Zn	20	1.98	-1.5	不干扰	2.03	1.5	-
Ca	20	2.08	3.5	不干扰	2.04	2.0	-
Na	20	2.03	1.0	不干扰	2.05	2.5	-
K	20	2.08	3.5	不干扰	2.01	0.5	-

由表 14 得出结论：1mg/L 的 Fe 和 Ni、2mg/L 的 Co、5mg/L 的 Mg、20mg/L 的 Al 对铬的测定有负干扰；加入氯化铵可以消除上述金属离子的干扰；20mg/L 的 Cu、Zn、Ca、Na、K 对铬的测定没有

干扰，加入氯化铵对上述金属离子的测定无影响。

当样品基体成分复杂或者不明时，或加标回收率超过本方法质控要求范围时，应采用标准加入法进行试样测定并计算结果，但要进行适用性判断。

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

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

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

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

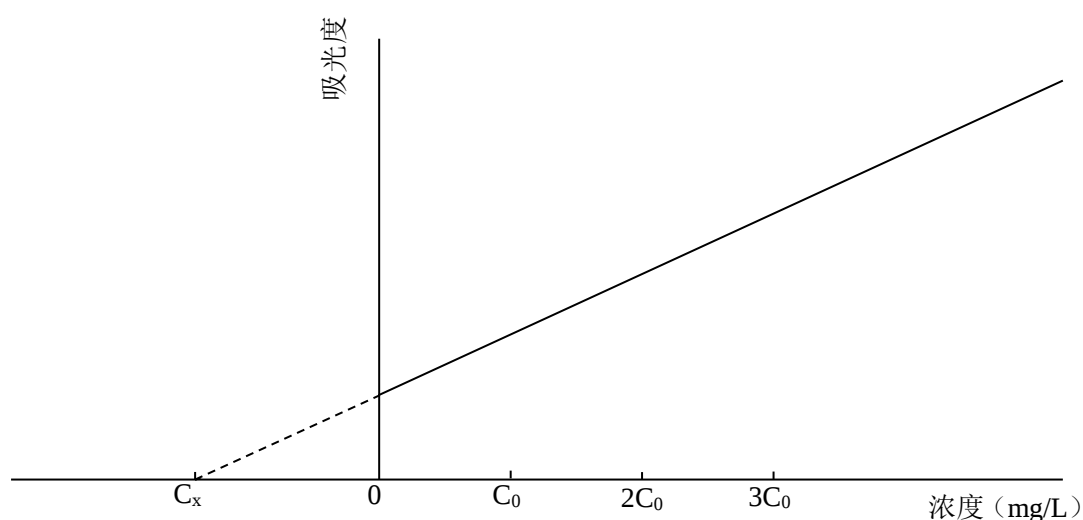


图 2 待测试样浓度与对应吸光度的关系图

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

5.6.2 仪器参数确定

(1) 乙炔流量的影响

设定通带宽度宽度为 0.2nm, 燃烧头高度为 9mm, 空气流量为 400L/h, 调节乙炔流量为 60~120L/h, 以 1mg/L 铬标液为测试溶液, 连续测定 6 次, 计算 6 次测定吸光度均值和标准偏差, 考查乙炔流量对灵敏度和重复性的影响, 测定结果见表 15 及图 3。

表 15 乙炔流量对灵敏度和重复性的影响

乙炔流量 (L/h)	60	70	80	90	100	110	120
1	0.0171	0.0419	0.0659	0.0880	0.0937	0.0845	0.0481
2	0.0183	0.0423	0.0649	0.0889	0.0949	0.0828	0.0425
3	0.0188	0.0391	0.0657	0.0875	0.0959	0.0882	0.0480
4	0.0179	0.0405	0.0651	0.0851	0.0959	0.0859	0.0437
5	0.0168	0.0391	0.0635	0.0845	0.0933	0.0793	0.0457
6	0.0167	0.0390	0.0631	0.0890	0.0973	0.0769	0.0423
平均值 (Abs)	0.0176	0.0403	0.0647	0.0871	0.0951	0.0829	0.0450
RSD(%)	4.9	3.7	1.8	2.2	1.6	5.1	5.9

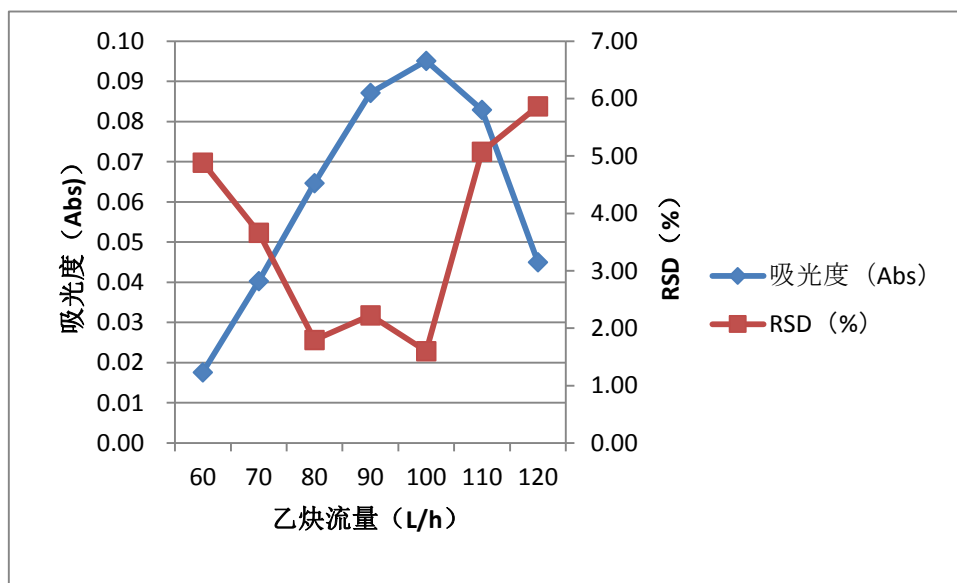


图 3 乙炔流量对灵敏度和重复性的影响

从图 3 中可以看出, 随着乙炔流量的增加, 灵敏度呈先上升后降低的趋势, 当乙炔流量为 80~100L/h 时, 灵敏度较好, 且在该范围内, 重现性也较好, 因此选择乙炔流量为 100L/h。

(2) 燃烧头高度的影响

设定通带宽度宽度为 0.2nm 乙炔流量为 100L/h, 空气流量为 400L/h, 调节燃烧头高度为 5~12mm, 以 1mg/L 铬标液为测试溶液, 连续测定 6 次, 计算 6 次测定吸光度均值和标准偏差, 考查燃烧头高度对灵敏度和重复性的影响, 测定结果见表 16 和图 4。

表 16 燃烧头高度对灵敏度和重复性的影响

燃烧头高度 (mm)	5	6	7	8	9	10	11	12
1	0.0489	0.0681	0.0908	0.0939	0.1082	0.0933	0.0823	0.0658
2	0.0472	0.0668	0.0909	0.0920	0.1022	0.0907	0.0780	0.0678
3	0.0465	0.0651	0.0940	0.0959	0.1015	0.0895	0.0817	0.0739
4	0.0488	0.0663	0.0965	0.0950	0.1022	0.0893	0.0864	0.0739
5	0.0480	0.0681	0.0969	0.0922	0.1032	0.0914	0.0851	0.0711
6	0.0467	0.0687	0.0963	0.0990	0.1065	0.0923	0.0814	0.0705
平均值 (Abs)	0.0477	0.0672	0.0942	0.0946	0.1040	0.0911	0.0825	0.0705
RSD(%)	2.2	2.0	3.0	2.8	2.6	1.7	3.6	4.6

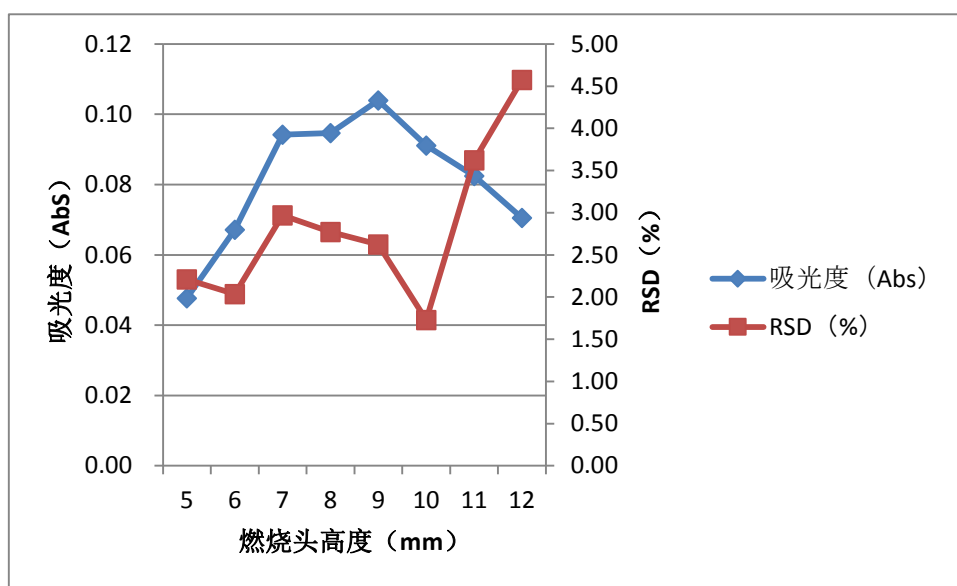


图 4 燃烧头高度对灵敏度和重复性的影响

从图 4 中可以看出, 灵敏度随着燃烧头高度的升高呈先上升后降低的趋势, 燃烧头高度为 7~10mm 时, 灵敏度较高, 均大于 0.09; 当燃烧头高度为 10mm 时, 重现性最好, 因此确定燃烧头高度为 10mm。

(3) 通带宽度的影响

设定乙炔流量为 100L/h, 空气流量为 400L/h, 燃烧头高度为 10mm, 调节通带宽度为 0.2~1.2nm,

以 1mg/L 铬标液为测试溶液，连续测定 6 次，计算 6 次测定吸光度均值和标准偏差，考查通带宽度对灵敏度和重复性的影响，测定结果见表 17 和图 5。结果表明通带宽度为 0.2nm 时，灵敏度和重复性均良好，因此确定最佳通带宽度为 0.2nm。

表 17 通带宽度对灵敏度和重复性的影响

通带宽度（nm）	0.2	0.5	0.8	1.2
1	0.1042	0.0733	0.0722	0.0755
2	0.1016	0.0696	0.0724	0.0750
3	0.1031	0.0712	0.0726	0.0732
4	0.1030	0.0740	0.0704	0.0725
5	0.1053	0.0745	0.0737	0.0736
6	0.1042	0.0775	0.0743	0.0763
平均值（Abs）	0.1036	0.0734	0.0726	0.0743
RSD（%）	1.2	3.7	1.8	2.0

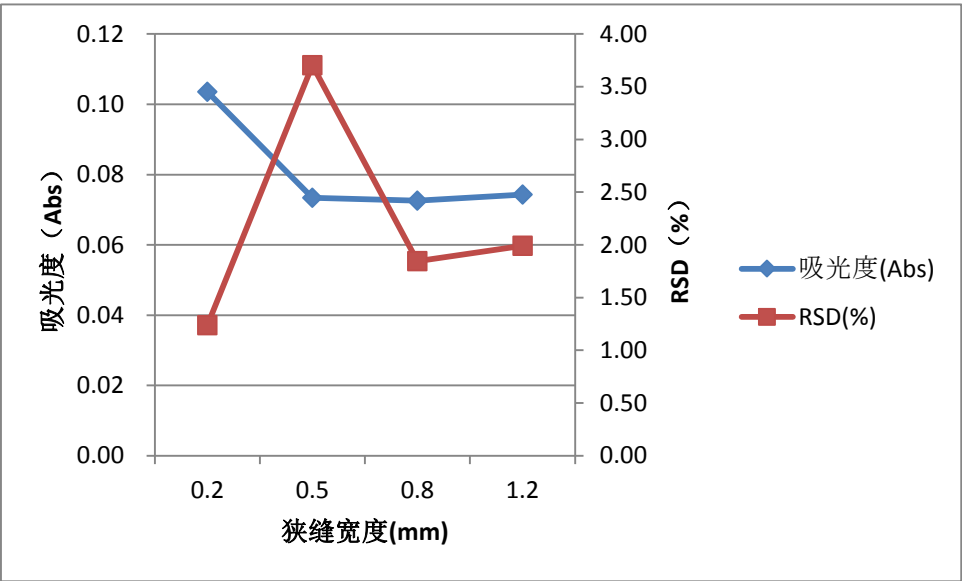


图 5 通带宽度对灵敏度和重复性的影响

综上，确定仪器最佳条件为：乙炔流量为 100L/h，空气流量为 400L/h，燃烧头高度为 10mm，调节通带宽度为 0.2nm。

5. 6. 2 校准曲线的测定

准确移取铬标准使用液（5.3.11）0.00，0.50，1.00，2.00，3.00，4.00，5.00ml 于 50ml 容量瓶中，分别加入 5ml 氯化铵溶液（5.3.8）和 3ml 盐酸溶液（5.3.2），用水定容至标线，摇匀，配制成铬含量为

0, 0.5, 1.0, 3.0, 4.0, 5.0mg/L 的标准溶液系列。然后按照最佳仪器条件, 按照浓度由低到高的顺序测定标准溶液系列的吸光度。

用减去空白的吸光度与相对应的铬标准溶液的浓度 (mg/L) 绘制校准曲线。

5.6.3 方法检出限

实验室内按照样品分析的全部步骤, 按照仪器测定的最佳条件, 对含铬浓度约为 0.10mg/L 的样品进行测定, 计算 7 次平行测定的标准偏差, 按照下式计算方法检出限。结果见表 18。

$$MDL = t_{(n-1,0.99)} \times S \quad (2)$$

式中: MDL—检出限;

n—样品的平行测定次数;

t—自由度为 n-1, 置信度为 99%时的 t 分布 (单侧) (n=7 时, t=3.143);

S—n 次平行测定的标准偏差。

表 18 火焰原子吸收法测水中铬的检出限数据

平行号		可溶性铬	总铬 (电热板消解)	总铬 (微波消解)
测定结果 (mg/L)	1	0.095	0.090	0.096
	2	0.102	0.092	0.090
	3	0.103	0.112	0.094
	4	0.102	0.098	0.092
	5	0.093	0.107	0.105
	6	0.094	0.112	0.098
	7	0.101	0.090	0.100
标准偏差 (S)		0.00435	0.0100	0.00509
检出限 (mg/L)		0.01	0.03	0.02
检测下限 (mg/L)		0.04	0.12	0.08

由表 18 确定本实验室内可溶性铬、电热板消解法和微波消解法测定总铬的检出限分别为 0.01mg/L、0.03mg/L 和 0.02mg/L, 其中电热板消解法测定水中总铬检出限最高。

5.6.4 方法测定下限、测定上限

方法测定下限为 4 倍检出限, 最高测定下限为 0.12mg/L。

方法测定上限的确定主要依据是校准曲线的相关系数和斜率。仪器的灵敏度不同, 测定上限有所差异, 本研究当校准曲线最高点铬的浓度 > 5.00mg/L 时, 校准曲线的相关系数 < 0.999, 结果见表 19。因此, 在本研究实验条件下, 方法上限确定为 5.00mg/L。

表 19 校准曲线

编号	空白	1	2	3	4	5	6
浓度 (mg/L)	0	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0	6.0
吸光度	0	0.1024	0.2076	0.3118	0.4084	0.5060	0.5810
减空白后吸光度	0	0.1024	0.2076	0.3118	0.4084	0.5060	0.5810
校准曲线	y=0.0983x+0.0077 r=0.9989						
编号	空白	1	2	3	4	5	6
浓度 (mg/L)	0	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0	-
吸光度	0	0.1024	0.2076	0.3118	0.4084	0.5060	-
减空白后吸光度	0	0.1024	0.2076	0.3118	0.4084	0.5060	-
校准曲线	y=0.1015x+0.0023 r=0.9998						

5.6.5 方法精密度

5.6.5.1 标准溶液测定精密度

对浓度为 0.25mg/L、2.5mg/L 和 4.5mg/L 的标准溶液进行六次平行测定，计算平均值、标准偏差和相对标准偏差，结果见表 20。相对标准偏差为 0.9%~2.7%。

表 20 标准溶液精密度试验结果

次数	试样		
	0.25 mg/L	2.50mg/L	4.50mg/L
1	0.261	2.54	4.53
2	0.242	2.55	4.59
3	0.257	2.54	4.58
4	0.254	2.56	4.52
5	0.248	2.47	4.63
6	0.252	2.5	4.60
平均值 x (mg/L)	0.252	2.53	4.58
标准偏差 S(mg/L)	0.0067	0.0344	0.0423
相对标准偏差 (%)	2.7	1.4	0.9

5.6.5.2 溶解性态铬样品测定精密度

对不同浓度的溶解性铬实际样品进行六次平行测定，计算平均值、标准偏差和相对标准偏差，结果见表 21。相对标准偏差为 1.2%~5.8%。

表 21 溶解性铬精密度试验结果

	地表水	地下水	生活污水	皮革废水	电镀废水 (造币厂)	电镀废水 (沈飞) 稀释 5 倍后
1	0.211	0.496	1.41	0.412	0.112	2.12
2	0.198	0.480	1.45	0.424	0.108	2.08
3	0.195	0.472	1.42	0.431	0.108	2.12
4	0.204	0.480	1.42	0.437	0.124	2.13
5	0.195	0.504	1.44	0.433	0.120	2.07
6	0.204	0.496	1.36	0.404	0.112	2.11
平均值 $\bar{x}$ (mg/L)	0.201	0.488	1.42	0.424	0.114	2.10
标准偏差 S(mg/L)	0.00631	0.0124	0.0314	0.0130	0.00657	0.0243
相对标准偏差 (%)	3.1	2.5	2.2	3.1	5.8	1.2

5.6.5.3 总铬样品测定精密度

对不同浓度的总铬实际样品电热板消解后进行六次平行测定，计算平均值、标准偏差和相对标准偏差，结果见表 22。相对标准偏差为 1.4%~5.1%。

表 22 实际样品总铬精密度测试数据表（电热板消解）

次数	地表水	生活污水	印染废水	皮革废水	电镀废水 (造币厂)	电镀废水 (沈飞) 稀释 5 倍后
1	0.228	1.47	2.88	0.497	0.275	2.16
2	0.222	1.44	2.92	0.523	0.246	2.28
3	0.213	1.39	2.94	0.538	0.263	2.17
4	0.216	1.42	2.93	0.547	0.271	2.24
5	0.228	1.39	2.86	0.533	0.242	2.28
6	0.208	1.48	2.97	0.511	0.260	2.22
— 平均值 $\bar{x}$ (mg/L)	0.219	1.43	2.92	0.525	0.260	2.22
标准偏差 S(mg/L)	0.00821	0.0387	0.0403	0.0184	0.0132	0.0520
相对标准偏 差 (%)	3.7	2.7	1.4	3.5	5.1	2.3

对不同浓度的总铬实际样品微波消解后进行六次平行测定，计算平均值、标准偏差和相对标准偏差，结果见表 23。相对标准偏差为 1.2%~5.4%。

表 23 实际样品总铬精密度测试数据表（微波消解）

次数	地表水	生活污水	印染废水	皮革废水	电镀废水(造币厂)	电镀废水(沈飞) 稀释 5 倍后
1	0.234	1.39	2.84	0.546	0.282	2.24
2	0.228	1.42	2.86	0.576	0.259	2.20
3	0.213	1.40	2.89	0.545	0.282	2.22
4	0.219	1.43	2.88	0.552	0.271	2.22
5	0.234	1.43	2.91	0.532	0.271	2.26
6	0.223	1.41	2.82	0.530	0.244	2.15
平均值 $\bar{x}$ (mg/L)	0.225	1.41	2.87	0.547	0.268	2.22
标准偏差 S(mg/L)	0.00842	0.0163	0.0333	0.0166	0.0146	0.0378
相对标准偏差 (%)	3.7	1.2	1.2	3.0	5.4	1.7

5.6.6 方法准确度

对浓度分别为 $0.869 \pm 0.054 \text{ mg/L}$ 、 $1.60 \pm 0.07 \text{ mg/L}$ 和 $1.81 \pm 0.08 \text{ mg/L}$ 的标准样品进行六次平行测定，结果见表 24。相对误差为 -1.2%~2.0%。

表 24 准确度试验结果

次数	浓度 1	浓度 2	浓度 3
1	0.901	1.63	1.76
2	0.878	1.64	1.78
3	0.883	1.62	1.79
4	0.887	1.59	1.78
5	0.875	1.65	1.82
6	0.895	1.64	1.80
平均值 $\bar{x}$ (mg/L)	0.886	1.63	1.79
相对误差 RE (%)	2.0	1.8	-1.2
有证标准样品浓度 (mg/L)	0.869 ± 0.054	1.60 ± 0.07	1.81 ± 0.08

5.6.7 加标回收率

5.6.7.1 溶解性铬加标回收率测定

对未检出的地表水、地下水和生活污水样品进行空白加标，对皮革废水、造币厂电镀废水和沈飞电镀废水进行加标测定，结果见表 25。加标回收率为 91.5%~100.5%。

表 25 溶解性铬加标测试数据表

次数	地表水		地下水		生活污水		皮革废水		电镀废水 (造币厂)		电镀废水稀 释 5 倍后 (沈飞)	
	样品	加标 样品	样品	样品	加标 样品	样品	样品	加标 样品	样品	加标 样品	样品	加标 样品
1	-	0.211	-	0.496	-	1.41	0.412	0.872	0.112	0.286	2.12	3.93
2	-	0.198	-	0.480	-	1.45	0.424	0.914	0.108	0.304	2.08	3.98
3	-	0.195	-	0.472	-	1.42	0.431	0.878	0.108	0.308	2.12	4.02
4	-	0.204	-	0.480	-	1.42	0.437	0.886	0.124	0.304	2.13	3.96
5	-	0.195	-	0.504	-	1.44	0.433	0.906	0.120	0.298	2.07	4.02
6	-	0.204	-	0.496	-	1.36	0.404	0.886	0.112	0.282	2.11	3.90
平均值 x (mg/L)	-	0.201	-	0.488	-	1.42	0.424	0.890	0.114	0.297	2.10	3.97
加标量 (mg/L)	0.20		0.50		1.50		0.50		0.2		2.0	
加标回收 率 (%)	100.5		97.6		94.6		93.2		91.5		93.5	

5.6.7.2 总铬加标回收率测定

对不同浓度的地表水、生活污水、印染废水、皮革废水和电镀废水电热板消解后进行加标回收测定，结果见表 26。加标回收率为 95.5%~111.0%;对不同浓度的地表水、生活污水、印染废水、皮革废水和电镀废水微波消解后进行加标回收测定，结果见表 27。加标回收率为 92.0%~111.6%。

5.7 结果计算与表示

5.7.1 结果计算

样品中铬的质量浓度 ρ ，按照式 (3) 进行计算。

$$\rho = (\rho_1 - \rho_0) \times \frac{V_2}{V_1} \times f \quad (3)$$

式中： ρ —样品中可溶性铬或总铬的质量浓度，mg/L；

ρ_1 —由校准曲线上查得的试样中可溶性铬或总铬的质量浓度，mg/L；

ρ_0 —由校准曲线上查得的空白试样中可溶性铬或总铬的质量浓度，mg/L；

V_1 —水样消解后定容体积，ml；

V_2 —样品体积, ml;

f —试样稀释比。

表 26 实际样品加标测试数据表 (电热板消解)

次数	地表水		生活污水		印染废水		皮革废水		电镀废水 (造币厂)		电镀废水稀 释 5 倍后 (沈飞)	
	样品	加标 样品	样品	加标 样品	样品	加标 样品	样品	加标 样品	样品	加标 样品	样品	加标 样品
1	0.457	0.968	1.47	3.03	2.88	4.32	0.497	1.04	0.275	0.447	2.16	4.16
2	0.443	0.952	1.44	3.00	2.92	4.33	0.523	1.08	0.246	0.455	2.28	4.12
3	0.426	0.935	1.39	2.96	2.94	4.35	0.538	1.08	0.263	0.435	2.17	4.09
4	0.431	0.947	1.42	2.98	2.93	4.38	0.547	1.09	0.271	0.462	2.24	4.11
5	0.455	0.959	1.39	2.95	2.86	4.39	0.533	1.10	0.242	0.426	2.28	4.24
6	0.416	0.918	1.48	3.01	2.97	4.4	0.511	1.06	0.260	0.482	2.22	4.30
平均值 $\bar{x}$ (mg/L)	0.438	0.946	1.43	2.99	2.92	4.36	0.525	1.08	0.260	0.451	2.22	4.17
加标量 (mg/L)	0.5		1.5		1.5		0.5		0.2		2.0	
加标回收 率 (%)	102.0		104.0		96.0		111.0		95.5		97.5	

表 27 实际样品加标测试数据表 (微波消解)

次数	地表水		生活污水		印染废水		皮革废水		电镀废水 (造币厂)		电镀废水稀 释 5 倍后 (沈飞)	
	样品	加标 样品	样品	加标 样品	样品	加标 样品	样品	加标 样品	样品	加标 样品	样品	加标 样品
1	0.469	0.979	1.39	2.96	2.84	4.29	0.546	1.09	0.282	0.485	2.24	4.19
2	0.455	0.982	1.42	3.01	2.86	4.36	0.576	1.12	0.259	0.425	2.20	4.25
3	0.426	0.953	1.40	2.99	2.89	4.26	0.545	1.08	0.282	0.447	2.22	4.19
4	0.438	0.968	1.43	3.02	2.88	4.33	0.552	1.09	0.271	0.451	2.22	4.16
5	0.468	0.967	1.43	3.05	2.91	4.31	0.532	1.07	0.271	0.440	2.26	4.11
6	0.446	0.940	1.41	3.00	2.82	4.28	0.530	1.12	0.244	0.462	2.15	4.04
平均值 $\bar{x}$ (mg/L)	0.450	0.966	1.40	3.01	2.87	4.30	0.547	1.10	0.268	0.452	2.22	4.16
加标量 (mg/L)	0.5		1.5		1.5		0.5		0.2		2.0	
加标回收 率 (%)	105		107		94.7		110.6		92.0		97.0	

5.7.2 结果表示

当测量结果小于 1 mg/L 时，结果保留两位小数，当测量结果大于等于 1 mg/L 时，结果保留三位有效数字。

6 质量保证和质量控制

6.1 每分析 10 个样品应进行一次仪器零点校正。

6.2 每次分析样品均应绘制校准曲线，相关系数应大于等于 0.999。

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

6.4 每批样品应至少做一个空白试验，其测定结果应低于方法检出限。

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

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

6.7 高浓度样品需稀释后测定，并判断是否存在基体干扰。

7 废弃物的处理

本实验产生的废液应妥善保管，不得随意丢弃，集中收集送往废物处置中心处理。

8 注意事项

实验所用的玻璃器皿需先用洗涤剂洗净，再用 1+9 硝酸溶液浸泡 24h（不得使用重铬酸钾洗液），使用前再依次用自来水、蒸馏水洗净后备用。

9 方法验证

9.1 方法验证方案

9.1.1 验证单位及人员情况

参与方法验证的实验室有鞍山市环境监测中心站、丹东市环境监测中心站、抚顺市环境监测中心站、锦州市环境监测中心站、铁岭市环境保护监测站、吉林省环境监测中心站。以上实验室人员均具有中等以上操作水平和实验经验，实验设备符合方法要求。

9.1.2 方法验证方案

按照《环境监测分析方法标准制修订技术导则》（HJ/T168-2010）的规定，组织 6 家有资质的实验室进行验证。根据影响方法的精密度和准确度的主要因素和数理统计学的要求，编制方法验证报告，

验证数据主要包括检出限、精密度、准确度以及加标回收率等。验证单位按照 HJ/T168-2010 的要求完成方法验证报告。

(1) 方法检出限测定下限的测定：六家验证实验室按照样品分析的全部步骤，对浓度值为 0.10mg/L 的统一样品采用电热板消解的方法进行测定，计算 7 次平行测定的标准偏差 S，按 $MDL = S \times 3.143$ 计算出各自的检出限。最终方法的检出限为各实验室所得检出限数据的最高值。

(2) 方法精密度的测定：六家验证实验室分别对浓度为 0.20mg/L、2.50mg/L、4.50mg/L 的统一标准物质进行 6 次平行测定，计算平均值、标准偏差及相对标准偏差。

(3) 方法准确度的测定：六家验证实验室分别对浓度为 $0.869 \pm 0.054 \text{ mg/L}$ （编号为 GSB07-1187-2000/201615）、 $1.60 \pm 0.07 \text{ mg/L}$ （编号为 GSB07-1187-2000/201618）和 $1.81 \pm 0.08 \text{ mg/L}$ （编号为 GSB07-1187-2000/201616）的有证标准样品进行测定，计算平均值和相对误差；六家验证实验室分别对浓度约为 0.194mg/L、1.53mg/L 和 2.08mg/L 的地表水、生活污水和印染废水进行加标回收测定，计算加标回收率。

9.2 方法验证过程

首先，通过筛选确定方法验证单位。按照方法验证方案准备统一验证样品，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，最后按 HJ 168-2010 的要求完成方法验证报告。《方法验证报告》附后。

10 与开题报告的差异说明

鉴于火焰原子吸收分光光度法和石墨炉原子吸收分光光度法在适用范围、干扰消除、试样制备等方面不同，便于以后标准的管理及从修订计划上考虑，遵从开题论证会的专家意见将开题报告命名的《水质 铬的测定 火焰原子吸收分光光度法、石墨炉原子吸收分光光度法》改为《水质 铬的测定 火焰原子吸收分光光度法》，《水质 铬的测定 石墨炉原子吸收分光光度法》并入《水质 铜、铅、镉、镍、铬的测定 石墨炉原子吸收分光光度法》。本标准制定《水质 铬的测定 火焰原子吸收分光光度法》。

11 参考文献

- [1] GB3838-2002 地表水环境质量标准[S].
- [2] GB/T14848-1993 地下水质量标准[S].
- [3] GB3097-1997 海水水质标准[S].
- [4] GB5749-2006 生活饮用水卫生标准[S].
- [5] GB5084-1992 农田灌溉水质标准[S].

- [6] GB11607-1989 渔业水质标准[S].
- [7] GB8978-1996 污水综合排放标准[S].
- [8] GB18918-2002 城镇污水处理厂污染物排放标准[S].
- [9] GB21900-2008 电镀污染物排放标准[S].
- [10] GB4287-2012 纺织染整工业污染物排放标准[S].
- [11] GB28666-2012 铁合金工业污染物排放标准[S].
- [12] GB13456-2012 钢铁工业污染物排放标准[S].
- [13] GB28661-2012 铁矿采选工业污染物排放标准[S].
- [14] GB26452-2011 钒工业污染物排放标准[S].
- [15] GB26451-2011 稀土工业污染物排放标准[S].
- [16] GB25466-2010 铅锌工业污染物排放标准[S].
- [17] GB25468-2010 镁钛工业污染物排放标准[S].
- [18] GB18466-2005 医疗机构水污染物排放标准[S].
- [19] GB30486-2013 制革及毛皮加工工业水污染物排放标准[S].
- [20] EPA218.1 水中铬的测定 火焰原子吸收分光光度法[S].
- [21] EPA218.2 水中铬的测定 石墨炉原子吸收分光光度法[S].
- [22] EPA218.3 水中铬的测定 萃取-火焰原子吸收分光光度法[S].
- [23] EPA200.7 Determination of Metals and Trace Elements in Water and Wastes by Inductively Coupled Plasma – Atomic Emission Spectrometry[S].
- [24] EPA200.8 Determination of Trace Elements in Water and Wastes by Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry [S].
- [25] ISO9174-1998 Water quality - Determination of chromium - Atomic absorption spectrometric methods
- [26] ISO 11885-2007 Water quality- Determination of 33 elements by inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy[S].
- [27] ISO17294-2-2003 Water quality - Application of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) - Part 2: Determination of 62 elements[S].
- [28] EN 1233-1996 Water quality - Determination of chromium - Atomic absorption spectrometric methods [S].
- [29] EN ISO 11885-2009 Water quality- Determination of 33 elements by inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy[S].

- [30]EN ISO17294-2-2004 Water quality - Application of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) - Part 2: Determination of 62 elements[S].
- [31]JIS K0400-65-10-1998 Water quality - Determination of total chromium -- Atomic absorption spectrometric methods [S].
- [32]JIS K0400-52-30-2001 Water quality- Determination of 33 elements by inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy[S].
- [33]GB7466-1987 水质 总铬的测定[S].
- [34]GB/T5750.6-2006 生活饮用水标准检验方法 金属指标[S].
- [35]GB17378.4-2007 海洋监测规范第 4 部分：海水分析[S].
- [36]HJ700-2014 水质 65 种元素的测定 电感耦合等离子体质谱法[S].
- [37]国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法[M]. 第四版. 北京：中国环境科学出版社，2002
- [38]HJ491-2009 土壤 总铬的测定 火焰原子吸收分光光度法[S].
- [39]GB/T 15555.6-1995 固体废物 总铬的测定 直接吸入火焰原子吸收分光光度法[S].
- [40]GB5085.3-2007 危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别 附录 D 固体废物 金属元素的测定 火焰原子吸收光谱法[S].

附一：

方法验证报告

方法名称：水质 铬的测定 火焰原子吸收分光光度法

项目主编单位：辽宁省环境监测实验中心

项目负责人及职称：刘畅 高级工程师

通讯地址：沈阳市东陵区双园路 30 甲-3 电话：024-62780686

报告编写人及职称：刘畅 高级工程师

报告日期：2011 年 12 月 12 日

1 原始测试数据

1.1 实验室基本情况

附表 1 参加验证的人员情况登记表

编号	姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	参加分析 工作年限	所在单位名称
1	张乃英	女	49	教授级高级工程师	分析化学	28	鞍山市环境监测中心站
2	崔国安	男	57	高级工程师	分析化学	32	丹东市环境监测中心站
3	白艳丽	女	38	高级工程师	环境工程	15	抚顺市环境监测中心站
	李晓丹	女	27	助工	计算机	4	抚顺市环境监测中心站
4	李卓	女	39	高级工程师	分析化学	16	锦州市环境监测中心站
	辛宏斌	男	33	工程师	环境工程	8	锦州市环境监测中心站
	周红蝶	女	26	助理工程师	环境科学	3	锦州市环境监测中心站
5	杨宏亮	男	31	工程师	物理化学	3	铁岭市环境监测中心站
	刘昊	男	27	助理工程师	分析化学	3	铁岭市环境监测中心站
6	金燕	女	41	高级工程师	有机化学	20	吉林省环境监测中心站

附表 2 使用仪器情况登记表

编号	验证实验室	仪器名称	规格型号	仪器编号	性能
1	鞍山市环境监测中心站	原子吸收分光光度计	ZEEnit700	150Z70355	良好
		微波消解仪	MW500	—	良好
2	丹东市环境监测中心站	原子吸收分光光度计	日立 Z-5000	51660133	良好
		微波消解仪	ETHOS-1	131716	良好
3	抚顺市环境监测中心站	原子吸收光谱仪	ZEEnit700	150Z70122	良好
		微波消解仪	ETHOS1	131235	良好
4	锦州市环境监测中心站	原子吸收分光光度计	AA-400	201S9071503	良好
		微波消解仪	ETHOS1	131235	良好
5	铁岭市环境监测中心站	原子吸收光谱仪	AA700	—	良好
		微波消解仪	ETHOS1	131235	良好
6	吉林省环境监测中心站	原子吸收分光光度计	PE-AA400	201S5061303	良好
		微波消解仪	CEM-MARS5	MD7089	良好

附表 3 使用试剂及溶剂登记表

名称	厂家、级别	纯化处理方法	验证单位
硝酸	北京化学试剂研究所 优级纯	无	鞍山市环境监测中心站
	北京化工厂 优级纯	无	丹东市环境监测中心站
	MERCK Germany 优级纯	无	抚顺市环境监测中心站
	北京化学试剂研究所 优级纯	无	锦州市环境监测中心站
	沈阳民生化工厂 优级纯	无	铁岭市环境监测中心站
	北京化工厂 优级纯	无	吉林省环境监测中心站
盐酸	北京化工厂 优级纯	无	鞍山市环境监测中心站
	北京化工厂 优级纯	无	丹东市环境监测中心站
	国药集团化学试剂有限公司 优级纯	无	抚顺市环境监测中心站
	北京化工厂 优级纯	无	锦州市环境监测中心站
	沈阳民生化工厂 优级纯	无	铁岭市环境监测中心站
	汕头市西陇化工厂 优级纯	无	吉林省环境监测中心站
过氧化氢	天津市光复精细化工研究所 优级纯	无	鞍山市环境监测中心站
	天津市恒兴化学试剂制造有限公司 优级纯	无	丹东市环境监测中心站
	沈阳市新西试剂厂 分析纯	无	抚顺市环境监测中心站
	天津市恒兴化学试剂制造有限公司 优级纯	无	锦州市环境监测中心站
	沈阳市新西试剂厂 分析纯	无	铁岭市环境监测中心站
	沈阳市新西试剂厂 分析纯	无	吉林省环境监测中心站
氯化铵	天津市光复精细化工研究所 优级纯	无	鞍山市环境监测中心站
	天津市光复精细化工研究所 优级纯	无	丹东市环境监测中心站
	天津市科密欧化学试剂有限公司 优级纯	无	抚顺市环境监测中心站
	天津博迪化工股份有限公司 分析纯	无	锦州市环境监测中心站
	天津市科密欧化学试剂有限公司 优级纯	无	铁岭市环境监测中心站
	北京化工厂 分析纯	无	吉林省环境监测中心站

1.2 方法检出限、测定下限测试数据

附表 4 方法检出限、测定下限测试数据表

实验室号		测定值 (mg/L)					
		1	2	3	4	5	6
测定结果	第一次	0.099	0.114	0.099	0.121	0.122	0.088
	第二次	0.093	0.105	0.101	0.104	0.119	0.077
	第三次	0.104	0.105	0.095	0.109	0.12	0.082
	第四次	0.104	0.098	0.102	0.117	0.124	0.087
	第五次	0.106	0.095	0.108	0.102	0.122	0.075
	第六次	0.091	0.092	0.094	0.102	0.114	0.066
	第七次	0.094	0.109	0.102	0.119	0.111	0.069
平均值 (mg/L)		0.099	0.103	0.100	0.111	0.119	0.078
标准偏差 S (mg/L)		0.0061	0.0079	0.0047	0.0083	0.0047	0.0085
t 值		3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143
检出限 (mg/L)		0.02	0.02	0.01	0.03	0.01	0.03
测定下限 (mg/L)		0.08	0.08	0.04	0.12	0.04	0.12

1.3 方法精密度测试数据

1.3.1 低浓度铬标准物质精密度原始测试数据

附表 5 精密度测试数据

实验室号		测定值 (mg/L)					
		1	2	3	4	5	6
测定结果	第一次	0.205	0.204	0.198	0.222	0.195	0.172
	第二次	0.208	0.201	0.202	0.228	0.187	0.156
	第三次	0.195	0.211	0.197	0.222	0.196	0.168
	第四次	0.189	0.198	0.201	0.215	0.193	0.152
	第五次	0.202	0.192	0.205	0.218	0.195	0.168
	第六次	0.208	0.192	0.194	0.206	0.193	0.148
平均值 (mg/L)		0.201	0.200	0.200	0.219	0.193	0.161
标准偏差 S (mg/L)		0.0077	0.0073	0.0039	0.0075	0.0033	0.0099
相对标准偏差 RSD (%)		3.8	3.7	2.0	3.4	1.7	6.2

1.3.2 中浓度铬标准物质精密度原始测试数据

附表 6 精密度测试数据

实验室号		测定值 (mg/L)					
		1	2	3	4	5	6
测定结果	第一次	2.57	2.51	2.51	2.52	2.53	2.45
	第二次	2.52	2.46	2.51	2.51	2.50	2.40
	第三次	2.48	2.50	2.50	2.48	2.43	2.47
	第四次	2.58	2.50	2.50	2.46	2.52	2.48
	第五次	2.45	2.47	2.50	2.43	2.47	2.42
	第六次	2.54	2.46	2.50	2.43	2.49	2.46
平均值 (mg/L)		2.52	2.48	2.50	2.47	2.49	2.45
标准偏差 S (mg/L)		0.0509	0.0225	0.0034	0.0387	0.0390	0.0308
相对标准偏差 RSD (%)		2.0	0.9	0.1	1.6	1.6	1.3

1.3.3 高浓铬标准物质精密度原始测试数据

附表 7 精密度测试数据

实验室号		测定值 (mg/L)					
		1	2	3	4	5	6
测定结果	第一次	4.65	4.44	4.51	4.53	4.48	4.39
	第二次	4.49	4.41	4.50	4.48	4.52	4.43
	第三次	4.61	4.39	4.50	4.47	4.43	4.41
	第四次	4.44	4.41	4.50	4.43	4.53	4.43
	第五次	4.55	4.45	4.49	4.42	4.38	4.40
	第六次	4.32	4.43	4.50	4.40	4.37	4.38
平均值 (mg/L)		4.51	4.42	4.50	4.46	4.45	4.41
标准偏差 S (mg/L)		0.1205	0.0223	0.0047	0.0476	0.0691	0.0207
相对标准偏差 RSD (%)		2.7	0.5	0.1	1.1	1.6	0.5

1.4 方法准确度测试数据

6 家验证单位对 3 个不同浓度水平的有证标准物质进行测定，测试数据见附表 8~附表 10。

附表 8 标准物质测试数据

实验室号		测定值 (mg/L)					
		1	2	3	4	5	6
测定结果	第一次	0.828	0.901	0.875	0.892	0.899	0.863
	第二次	0.876	0.886	0.879	0.899	0.871	0.858
	第三次	0.917	0.883	0.859	0.888	0.878	0.910
	第四次	0.856	0.898	0.866	0.872	0.859	0.896
	第五次	0.906	0.886	0.895	0.863	0.862	0.855
	第六次	0.893	0.890	0.860	0.858	0.868	0.893
平均值 (mg/L)		0.879	0.891	0.872	0.879	0.873	0.879
相对误差 RE (%)		1.2	2.5	0.3	1.1	0.5	1.2
标准物质浓度 (mg/L)		0.869±0.054					

附表 9 标准物质测试数据

实验室号		测定值 (mg/L)					
		1	2	3	4	5	6
测定结果	第一次	1.59	1.57	1.59	1.59	1.58	1.65
	第二次	1.57	1.58	1.61	1.57	1.56	1.61
	第三次	1.65	1.57	1.63	1.55	1.59	1.65
	第四次	1.67	1.57	1.57	1.56	1.52	1.65
	第五次	1.62	1.57	1.60	1.56	1.57	1.63
	第六次	1.58	1.57	1.61	1.54	1.58	1.63
平均值 (mg/L)		1.61	1.57	1.60	1.56	1.57	1.64
相对误差 RE (%)		0.6	-1.9	0.00	-2.4	-1.9	2.3
标准物质浓度 (mg/L)		1.60±0.07					

附表 10 标准物质测试数据

实验室号		测定值 (mg/L)					
		1	2	3	4	5	6
测定结果	第一次	1.87	1.79	1.83	1.86	1.87	1.84
	第二次	1.82	1.78	1.81	1.85	1.87	1.81
	第三次	1.75	1.77	1.79	1.85	1.86	1.81
	第四次	1.73	1.77	1.81	1.83	1.86	1.84
	第五次	1.82	1.83	1.83	1.83	1.87	1.79
	第六次	1.76	1.83	1.78	1.82	1.82	1.83
平均值 (mg/L)		1.79	1.80	1.80	1.84	1.86	1.82
相对误差 RE (%)		-1.1	-0.6	-0.6	1.7	2.8	0.6
标准物质浓度 (mg/L)		1.81±0.08					

6 家验证单位对 3 个不同浓度水平的地表水、生活污水和印染废水分别采用电热板消解和微波消解的方法处理后进行测定, 测试数据见附表 11~附表 16。

附表 11 实际样品加标回收测试数据

平行号		地表水 (电热板消解)											
		1		2		3		4		5		6	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果 mg/L	1	0.207	0.397	0.206	0.381	0.198	0.408	0.191	0.355	0.198	0.422	0.174	0.373
	2	0.195	0.385	0.196	0.389	0.205	0.397	0.189	0.367	0.200	0.406	0.203	0.379
	3	0.188	0.389	0.203	0.387	0.200	0.400	0.178	0.357	0.192	0.413	0.200	0.391
	4	0.199	0.370	0.192	0.391	0.196	0.385	0.187	0.369	0.207	0.408	0.192	0.389
	5	0.197	0.383	0.198	0.399	0.200	0.395	0.180	0.360	0.200	0.417	0.188	0.378
	6	0.182	0.385	0.188	0.395	0.187	0.388	0.173	0.371	0.202	0.413	0.174	0.395
平均值 $\bar{x}$ (mg/L)		0.195	0.385	0.197	0.390	0.198	0.395	0.183	0.363	0.200	0.413	0.189	0.384
标准偏差 S(mg/L)		0.0087	0.0089	0.0067	0.0063	0.0060	0.0083	0.0071	0.0067	0.0049	0.0058	0.0125	0.0086
相对标准偏差 (%)		4.5	2.3	3.4	1.6	3.1	2.1	3.9	1.8	2.4	1.4	6.6	2.2
加标量 (mg/L)		0.2		0.2		0.2		0.2		0.2		0.2	
加标回收率 (%)		95.1		96.6		99.0		90.0		106.6		97.9	

附表 12 实际样品加标回收测试数据

平行号		地表水（微波消解）											
		1		2		3		4		5		6	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果 mg/L	1	0.201	0.390	0.192	0.427	0.202	0.385	0.197	0.381	0.200	0.397	0.186	0.391
	2	0.191	0.379	0.195	0.403	0.196	0.381	0.189	0.369	0.210	0.395	0.203	0.370
	3	0.184	0.385	0.202	0.415	0.191	0.381	0.174	0.377	0.209	0.380	0.199	0.377
	4	0.195	0.368	0.204	0.415	0.193	0.377	0.177	0.374	0.213	0.394	0.203	0.382
	5	0.193	0.383	0.207	0.413	0.198	0.379	0.183	0.366	0.216	0.385	0.183	0.389
	6	0.183	0.379	0.192	0.405	0.183	0.371	0.187	0.360	0.214	0.405	0.174	0.402
平均值 $\bar{x}$ (mg/L)		0.191	0.381	0.199	0.413	0.194	0.379	0.184	0.371	0.210	0.393	0.191	0.385
标准偏差 (mg/L)		0.0067	0.0075	0.0065	0.0086	0.0065	0.0048	0.0084	0.0076	0.0056	0.0089	0.0121	0.0113
相对标准偏差 (%)		3.5	2.0	3.3	2.1	3.4	1.3	4.6	2.1	2.7	2.3	6.3	2.9
加标量 (mg/L)		0.2		0.2		0.2		0.2		0.2		0.2	
加标回收率 (%)		94.9		107.2		92.5		93.3		91.2		96.9	

附表 13 实际样品加标回收测试数据

平行号		生活污水（电热板）											
		1		2		3		4		5		6	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果 mg/L	1	1.49	2.87	1.53	3.02	1.51	3.03	1.53	3.17	1.53	2.83	1.60	3.12
	2	1.47	2.82	1.52	3.04	1.52	3.01	1.54	3.09	1.53	2.87	1.63	3.17
	3	1.55	3.02	1.54	3.01	1.49	3.01	1.52	3.11	1.51	2.87	1.62	3.18
	4	1.57	3.01	1.55	3.00	1.47	2.98	1.51	3.02	1.52	2.92	1.65	3.21
	5	1.52	3.07	1.52	2.99	1.50	3.02	1.51	2.98	1.50	2.84	1.63	3.18
	6	1.48	2.84	1.53	3.01	1.51	3.03	1.50	2.96	1.51	2.80	1.64	3.17
平均值 $\bar{x}$ (mg/L)		1.51	2.94	1.53	3.01	1.50	3.01	1.52	3.06	1.51	2.85	1.63	3.17
标准偏差 (mg/L)		0.0403	0.1072	0.0117	0.0172	0.0179	0.0186	0.0147	0.0817	0.0121	0.0414	0.0172	0.0293
相对标准偏差 (%)		2.7	3.6	0.8	0.6	1.2	0.6	1.0	2.7	0.8	1.4	1.1	0.9
加标量 (mg/L)		1.50		1.50		1.50		1.50		1.50		1.50	
加标回收率 (%)		95.3		98.7		100.7		102.7		89.3		102.7	

表 14 实际样品加标回收测试数据

平行号		生活污水（微波消解）											
		1		2		3		4		5		6	
		样品	加标 样品	样品	加标 样品	样品	加标 样品	样品	加标 样品	样品	加标 样品	样品	加标 样品
测定 结果 mg/L	1	1.45	2.78	1.64	3.20	1.49	2.95	1.49	2.91	1.44	2.86	1.71	3.13
	2	1.38	2.73	1.65	3.21	1.47	2.93	1.48	2.91	1.48	2.75	1.67	3.25
	3	1.51	2.84	1.63	3.26	1.48	2.96	1.49	2.90	1.47	2.83	1.66	3.29
	4	1.47	3.01	1.64	3.25	1.50	2.97	1.47	2.89	1.49	2.86	1.65	3.20
	5	1.43	2.96	1.62	3.23	1.48	2.95	1.45	2.87	1.48	2.87	1.63	3.18
	6	1.45	2.84	1.66	3.24	1.49	2.97	1.46	2.84	1.48	2.88	1.74	3.17
平均值 $\bar{x}$ (mg/L)		1.45	2.86	1.64	3.23	1.49	2.96	1.47	2.89	1.48	2.84	1.67	3.20
标准偏差 (mg/L)		0.0431	0.1064	0.0141	0.0232	0.0105	0.0152	0.0163	0.0273	0.0175	0.0479	0.0408	0.0579
相对标准 偏差 (%)		3.0	3.7	0.9	0.7	0.7	0.5	1.1	0.9	1.2	1.7	2.4	1.8
加标量 (mg/L)		1.50		1.50		1.50		1.5		1.50		1.50	
加标回收 率 (%)		94.0		106.0		98.0		94.7		90.7		102.0	

表 15 实际样品加标回收测试数据

平行号		印染废水（电热板）											
		1		2		3		4		5		6	
		样品	加标 样品	样品	加标 样品	样品	加标 样品	样品	加标 样品	样品	加标 样品	样品	加标 样品
测定 结果 mg/L	1	2.07	4.05	2.23	4.26	2.03	4.04	2.38	4.41	1.87	3.90	2.21	4.34
	2	1.92	3.89	2.24	4.23	1.98	4.00	2.37	4.39	1.89	3.90	2.28	4.33
	3	1.85	3.92	2.24	4.25	2.01	4.01	2.35	4.38	1.93	3.89	2.24	4.28
	4	2.08	3.85	2.25	4.25	2.02	3.99	2.38	4.40	1.93	3.90	2.26	4.39
	5	1.97	4.10	2.24	4.24	1.99	3.97	2.34	4.36	1.95	3.88	2.27	4.34
	6	1.74	4.15	2.24	4.23	2.01	3.99	2.32	4.35	1.88	3.89	2.27	4.28
平均值 $\bar{x}$ (mg/L)		1.94	3.99	2.24	4.24	2.01	4.00	2.36	4.38	1.91	3.89	2.26	4.33
标准偏差 (mg/L)		0.1311	0.1231	0.0063	0.0121	0.0186	0.0237	0.0242	0.0232	0.0325	0.0082	0.0259	0.0418
相对标准 偏差 (%)		6.8	3.1	0.3	0.3	0.9	0.6	1.0	0.5	1.7	0.2	1.1	1.0
加标量 (mg/L)		2.0		2.00		2.00		2.00		2.00		2.00	
加标回收 率 (%)		102.5		100.0		99.5		101.0		99.0		103.5	

附表 16 实际样品加标回收测试数据

平行号		印染废水（微波消解）											
		1		2		3		4		5		6	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果 mg/L	1	2.02	4.01	2.21	4.31	2.01	4.00	1.91	3.87	1.97	3.90	2.24	4.36
	2	1.87	3.82	2.20	4.30	2.03	3.99	1.90	3.88	1.97	3.98	2.18	4.39
	3	1.75	3.85	2.24	4.22	1.99	3.97	1.90	3.87	1.92	3.92	2.18	4.31
	4	2.01	3.81	2.22	4.24	2.02	3.99	1.89	3.87	1.98	3.93	2.27	4.36
	5	1.92	3.98	2.23	4.29	1.97	3.95	1.88	3.86	1.97	3.84	2.21	4.33
	6	1.84	4.08	2.24	4.25	1.98	3.99	1.88	3.84	1.97	3.83	2.19	4.36
平均值 $\bar{x}$ (mg/L)		1.90	3.93	2.22	4.27	2.00	3.98	1.89	3.87	1.96	3.90	2.21	4.35
标准偏差 (mg/L)		0.1038	0.1133	0.0163	0.0366	0.0237	0.0183	0.0121	0.0138	0.0216	0.0569	0.0366	0.0279
相对标准 偏差(%)		5.5	2.9	0.7	0.9	1.2	0.5	0.6	0.4	1.1	1.5	1.7	0.6
加标量 (mg/L)		2.00		2.00		2.00		2.0		2.00		2.00	
加标回收 率 (%)		101.5		102.5		99.0		99.0		97.0		107.0	

2 方法验证数据汇总

2.1 方法检出限、测定下限汇总

对六家实验室验证《水质 铬的测定 火焰原子吸收分光光度法》中水中铬的检出限和测定下限数据进行汇总，其结果见附表 17。

附表 17 方法检出限、测定下限数据汇总表

实验室编号	测定值 (mg/L)	
	检出限 (mg/L)	测定下限 (mg/L)
1	0.02	0.08
2	0.02	0.08
3	0.01	0.04
4	0.03	0.12
5	0.01	0.04
6	0.03	0.12

结论：6 家实验室验证结果证明，本标准的检出限为 0.03mg/L，测定下限为 0.12mg/L。

2.2 方法精密度测试数据汇总

2.2.1 标准溶液精密度测定结果汇总

6 家实验室分别对水中铬质量浓度为 0.20mg/L、2.50mg/L、4.50mg/L 的统一标准物质进行了精密度测定，对 6 家实验室验证《水质 铬的测定 火焰原子吸收分光光度法》中水中铬含量的精密度数据进行汇总，其结果见附表 18。

附表 18 精密度测试数据汇总表

实验室编号	测定值 (mg/L)								
	浓度 1			浓度 2			浓度 3		
	$\bar{x}_i$	S_i	RSDi (%)	$\bar{x}_i$	S_i	RSDi (%)	$\bar{x}_i$	S_i	RSDi (%)
1	0.201	0.0077	3.8	2.52	0.0509	2.0	4.51	0.1205	2.7
2	0.200	0.0073	3.7	2.48	0.0225	0.9	4.42	0.0223	0.5
3	0.200	0.0039	2.0	2.50	0.0034	0.1	4.50	0.0047	0.1
4	0.219	0.0075	3.4	2.47	0.0387	1.6	4.46	0.0476	1.1
5	0.193	0.0033	1.7	2.49	0.039	1.6	4.45	0.0691	1.6
6	0.161	0.0099	6.2	2.45	0.0308	1.3	4.41	0.0207	0.5
$\bar{\bar{X}}$	0.196			2.49			4.46		
S'	0.0191			0.0243			0.0407		
RSD'	9.7			1.0			0.9		
重复性限 r	0.021			0.096			0.171		
再现性限 R	0.057			0.111			0.194		

结论：六家实验室对可溶性铬质量浓度分别为 0.20mg/L、2.50mg/L 和 4.50mg/L 的统一标准溶液进行测定，实验室内相对标准偏差为 1.7%~6.2%、0.1%~2.0%、0.1%~2.7%，实验室间相对标准偏差为 9.4%、1.0%和 0.9%；重复性限 r 为 0.021mg/L、0.096 mg/L 和 0.171 mg/L；再现性限 R 为 0.057mg/L、0.111 mg/L 和 0.194mg/L。

2.2.2 电热板消解总铬实际样品精密度测定结果汇总

六家实验室对总铬质量浓度分别为 0.194mg/L、1.53mg/L 和 2.08mg/L 的统一实际样品电热板消解后进行测定，对 6 家实验室验证《水质 铬的测定 火焰原子吸收分光光度法》中水中铬含量的精密度数据进行汇总，其结果见附表 19。

附表 19 精密度测试数据汇总表

实验室编号	测定值 (mg/L)								
	地表水			生活污水			印染废水		
	$\bar{x}_i$	S_i	RSDi (%)	$\bar{x}_i$	S_i	RSDi (%)	$\bar{x}_i$	S_i	RSDi (%)
1	0.195	0.0087	4.5	1.51	0.0403	2.7	1.94	0.1311	6.8
2	0.197	0.0067	3.4	1.53	0.0117	0.8	2.24	0.0063	0.3
3	0.198	0.006	3.1	1.5	0.0179	1.2	2.01	0.0186	0.9
4	0.183	0.0071	3.9	1.52	0.0147	1.0	2.36	0.0242	1.0
5	0.200	0.0049	2.4	1.51	0.0121	0.8	1.91	0.0325	1.7
6	0.189	0.0125	6.6	1.63	0.0172	1.1	2.26	0.0259	1.1
$\bar{\bar{X}}$	0.194			1.53			2.12		
S'	0.0064			0.0484			0.1898		
RSD'	3.3			3.2			9.0		
重复性限 r	0.025			0.060			0.161		
再现性限 R	0.029			0.146			0.552		

结论：六家实验室对总铬质量浓度分别为 0.194mg/L、1.53mg/L 和 2.08mg/L 的统一实际样品电热板消解后进行测定，实验室内相对标准偏差分别为 2.4%~6.6%、0.8%~2.7%、0.3%~6.8%；实验室内相对标准偏差为 3.3%、3.2%和 9.0%；重复性限 r 为 0.025mg/L、0.060 mg/L 和 0.161 mg/L；再现性限 R 为 0.029mg/L、0.146 mg/L 和 0.552mg/L。

2.2.3 微波消解总铬实际样品精密度测定结果汇总

六家实验室对总铬质量浓度分别为 0.194mg/L、1.53mg/L 和 2.08mg/L 的统一实际样品微波消解后进行测定，对 6 家实验室验证《水质 铬的测定 火焰原子吸收分光光度法》中水中铬含量的精密度数据进行汇总，其结果见附表 20。

附表 20 精密度测试数据汇总表

实验室编号	测定值 (mg/L)								
	地表水			生活污水			印染废水		
	$\bar{x}_i$	S_i	RSDi (%)	$\bar{x}_i$	S_i	RSDi (%)	$\bar{x}_i$	S_i	RSDi (%)
1	0.191	0.0067	3.5	1.45	0.0431	3.0	1.90	0.1038	5.5
2	0.199	0.0065	3.3	1.64	0.0141	0.9	2.22	0.0163	0.7
3	0.194	0.0066	3.4	1.49	0.0105	0.7	2.00	0.0237	1.2
4	0.184	0.0084	4.6	1.47	0.0163	1.1	1.89	0.0121	0.6
5	0.21	0.0056	2.7	1.48	0.0175	1.2	1.96	0.0216	1.1
6	0.191	0.0121	6.3	1.67	0.0408	2.4	2.21	0.0366	1.7

$\bar{\bar{X}}$	0.195	1.53	2.03
S'	0.0089	0.0956	0.1489
RSD'	4.6	6.2	7.3
重复性限 r	0.024	0.076	0.133
再现性限 R	0.033	0.277	0.434

结论：六家实验室对总铬质量浓度分别为 0.194mg/L、1.53mg/L 和 2.08mg/L 的统一实际样品微波消解后进行测定，实验室内相对标准偏差分别为 2.7%~6.3%、0.7%~3.0%、0.6%~5.5%，实验室间相对标准偏差为 4.6%、6.2%和 7.3%；重复性限 r 为 0.024mg/L、0.076mg/L 和 0.133 mg/L；再现性限 R 为 0.033mg/L、0.277 mg/L 和 0.434mg/L。

2.3 方法准确度数据汇总

2.3.1 有证标准物质测定结果汇总

六家实验室对浓度为 0.869 ± 0.054 mg/L、 1.60 ± 0.07 mg/L 和 1.81 ± 0.08 mg/L 的有证标物进行测试，测定结果见附表 21。

附表 21 有证标准物质测试数据汇总表

实验室编号	0.869 ± 0.054 mg/L		1.60 ± 0.07 mg/L		1.81 ± 0.08 mg/L	
	$\bar{X}_i$	RE_i	$\bar{X}_i$	RE_i	$\bar{X}_i$	RE_i
1	0.879	1.2	1.61	0.6	1.79	-1.1
2	0.891	2.5	1.57	-1.9	1.80	-0.6
3	0.872	0.3	1.60	0	1.80	-0.6
4	0.879	1.1	1.56	-2.4	1.84	1.7
5	0.873	0.5	1.57	-1.9	1.86	2.8
6	0.879	1.2	1.64	2.3	1.82	0.6
$\overline{RE}$	1.1		-0.6		0.5	
$S_{\overline{RE}}$	0.8		1.8		1.5	

结论：六家实验室对浓度分别为 0.869 ± 0.054 mg/L、 1.60 ± 0.07 mg/L 和 1.81 ± 0.08 mg/L 的有证标准物质进行测试，相对误差分别为 0.3%~2.5%、-2.4%~2.3%和-0.6%~2.8%，相对误差最终值分别为 $1.1\% \pm 1.6\%$ 、 $-0.6\% \pm 3.6\%$ 和 $0.5\% \pm 3.0\%$ 。

2.3.2 加标回收率测定结果汇总

六家实验室对浓度约为 0.194mg/L、1.53mg/L 和 2.08mg/L 的实际样品进行加标回收率测试，测定结果见附表 22 和 23。

附表 22 实际样品加标测试数据汇总表（电热板）

实验室编号	样品 1	样品 2	样品 3
	P_i	P_i	P_i
1	95.1	95.3	102.5
2	96.6	98.7	100.0
3	99.0	100.7	99.5
4	90.0	102.7	101.0
5	106.6	89.3	99.0
6	97.9	102.7	103.5
$\bar{P}$	97.5	98.2	100.9
S_p	5.4	5.2	1.8

结论：六家实验室对总铬质量浓度分别为 0.194mg/L、1.53mg/L 和 2.08mg/L 的统一实际样品电热板消解后进行加标分析测定，加标浓度分别为 0.2mg/L、1.5mg/L 和 2.0mg/L，加标回收率分别为 95.1~106.6%，89.2~102.7%，99.0~103.5%；加标回收率最终值 $97.5\% \pm 10.8\%$ ， $98.2\% \pm 10.4\%$ ， $100.9\% \pm 3.6\%$ 。

附表 23 实际样品加标测试数据汇总表（微波消解）

实验室编号	样品 1	样品 2	样品 3
	P_i	P_i	P_i
1	94.9	94.0	101.5
2	107.2	106.0	102.5
3	92.5	98.0	99.0
4	93.3	94.7	99.0
5	91.2	90.7	97.0
6	96.9	102.0	107.0
$\bar{P}$	96.0	97.6	101.0
S_p	5.8	5.6	3.5

结论：六家实验室对总铬质量浓度分别为 0.194mg/L、1.53mg/L 和 2.08mg/L 的统一实际样品微波消解后进行加标分析测定，加标浓度分别为 0.2mg/L、1.5mg/L 和 2.0mg/L，加标回收率分别为 91.2~107.2%，94.7~106.0%，97.0~107.0%；加标回收率最终值 $96.0\% \pm 11.6\%$ ， $97.6\% \pm 11.2\%$ ， $101.0\% \pm 7.0\%$ 。

3 方法验证结论

3.1 本标准在进行数据统计时，所有数据全部采用，未进行取舍。

3.2 六家验证单位结果表明，方法的检出限为 0.03mg/L，测定下限为 0.12mg/L。方法具有较好的重复性和再现性。