



中华人民共和国国家生态环境标准

HJ□□□-202□

水质 六价铬的测定 二苯碳酰二肼- 便携式光度法

Water quality —Determination of chromium (VI)

—1,5 Diphenylcarbohydrazide-portable photometric method

（征求意见稿）

202□-□□-□□发布

202□-□□-□□实施

生态环境部 发布

目 次

前 言	ii
1 适用范围	1
2 规范性引用文件	1
3 方法原理	1
4 干扰和消除	1
5 试剂和材料	2
6 仪器和设备	3
7 样品	3
8 分析步骤	3
9 结果计算与表示	4
10 准确度	4
11 质量保证和质量控制	5
12 注意事项	6

前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》《中华人民共和国水污染防治法》《中华人民共和国海洋环境保护法》，防治生态环境污染，改善生态环境质量，规范水中六价铬的便携式测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定地表水、地下水、工业废水、生活污水和海水中六价铬的便携式光度法。

本标准为首次发布。

本标准由生态环境部生态环境监测司、法规与标准司组织制订。

本标准主要起草单位：江苏省南京环境监测中心、江苏省环境监测中心、河北省生态环境监测中心。

本标准验证单位：天津市生态环境监测中心、黑龙江省绥化生态环境监测中心、江苏省淮安环境监测中心、西藏自治区生态环境监测中心、深圳准诺检测有限公司和江苏康达检测技术股份有限公司。

本标准生态环境部20□□年□□月□□日批准。

本标准自20□□年□□月□□日起实施。

本标准由生态环境部解释。

水质 六价铬的测定 二苯碳酰二肼-便携式光度法

警告：实验中使用的标准物质及丙酮、浓硫酸等试剂对人体健康有害，配制过程应在通风橱内进行，操作时应按规定要求佩戴防护器具，避免吸入呼吸道或接触皮肤和衣物。现场监测产生的废物应集中收集，分类保存，并做好相应的标识，依法处置。

1 适用范围

本标准规定了测定水中六价铬的二苯碳酰二肼-便携式光度法。

本方法适用于地表水、地下水、工业废水、生活污水和海水中六价铬的应急监测、污染源排查、水质趋势调查等监测工作的现场测定。

取样体积 10.0 ml，检测光程 16 mm 时，六价铬的方法检出限为 0.01 mg/L，测定下限为 0.04 mg/L。

2 规范性引用文件

本标准引用了下列文件或其中的条款。凡是注明日期的引用标准，仅注日期的版本适用于本标准。凡是未注日期的引用标准，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本标准。其他文件被新文件废止、修改、修订的，新文件适用于本标准。

GB/T 7467 水质 六价铬的测定 二苯碳酰二肼分光光度法

GB 17378.3 海洋监测规范 第 3 部分：样品采集、贮存与运输

HJ 91.1 污水监测技术规范

HJ 91.2 地表水环境质量监测技术规范

HJ 164 地下水环境监测技术规范

HJ 442.3 近岸海域环境监测技术规范 第三部分 近岸海域水质监测

HJ 493 水质样品的保存和管理技术规范

HJ 589 突发环境事件应急监测技术规范

HJ 908 水质 六价铬的测定 流动注射-二苯碳酰二肼光度法

3 方法原理

在酸性溶液中，六价铬与二苯碳酰二肼反应生成紫红色络合物，在波长 540 nm±20 nm 处具有特征吸收，在一定范围内其吸光度与试样中六价铬的质量浓度成正比。

4 干扰和消除

4.1 样品存在浊度或色度时会干扰测定，可采用水系滤膜（5.13）过滤消除干扰。如果过滤后样品仍有色度但不太深时，可进行色度校正。

4.2 余氯会干扰测定，测定前可使用余氯试纸（5.14）进行初判，余氯≤0.7 mg/L 时不干

扰测定。

4.3 还原性物质会干扰测定，测定前可使用二价铁试纸（5.15）、亚硫酸盐试纸（5.16）、硫化物试纸（5.17）或快速测定试剂盒进行初判。样品中还原性物质 $\text{Fe}^{2+} < 1 \text{ mg/L}$ 、 $\text{SO}_3^{2-} < 50 \text{ mg/L}$ 、 $\text{S}^{2-} < 50 \text{ mg/L}$ 时不干扰测定。

5 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准的分析纯试剂，实验用水为纯水或蒸馏水。

5.1 氢氧化钠（NaOH）。

5.2 二苯碳酰二肼（ $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}$ ）。

5.3 重铬酸钾（ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ）：优级纯。

110 °C干燥2 h，置于干燥器中冷却备用。

5.4 丙酮（ $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ ）。

5.5 硫酸（ H_2SO_4 ）： $\rho=1.84 \text{ g/ml}$ ，优级纯。

5.6 磷酸（ H_3PO_4 ）： $\rho=1.69 \text{ g/ml}$ ，优级纯。

5.7 硫酸溶液： $\rho=50\%$ 。

将硫酸（5.5）缓缓加入到同体积的水中，混匀。

5.8 磷酸溶液： $\rho=50\%$ 。

将磷酸（5.6）与水等体积混合。

5.9 氢氧化钠溶液： $\rho=4 \text{ g/L}$ 。

称取 0.4 g 氢氧化钠（5.1）溶于少量纯水中，稀释至 100 ml，冷却至室温。

5.10 显色剂。

称取 1.0 g 二苯碳酰二肼（5.2）溶于 50 ml 丙酮（5.4）中，摇匀，贮于棕色瓶，于 4 °C 以下密闭冷藏保存。颜色变深后，不能使用，应重新配制。测定前加入 50 ml 实验用水，摇匀，临用现配。

5.11 六价铬标准贮备液： $\rho=100 \text{ mg/L}$ 。

准确称取 0.1415 g 重铬酸钾（5.3），溶于适量水中，溶解后转移至 500 ml 容量瓶中，用纯水定容至标线，摇匀。该溶液于 4 °C 以下密闭冷藏保存，可保存 1 年。亦可直接购买市售有证标准溶液，参照标准溶液证书保存。

5.12 六价铬标准使用液： $\rho=10.0 \text{ mg/L}$ 。

准确移取 10.00 ml 六价铬标准贮备液（5.11）至 100 ml 容量瓶中，用纯水定容至标线，摇匀。该溶液于 4 °C 以下密闭冷藏保存，可保存 1 个月。

5.13 水系滤膜：孔径 0.45 μm 。

5.14 余氯试纸：比色卡读数范围包含 0~1 mg/L。

5.15 二价铁试纸：比色卡读数范围包含 0~10 mg/L。

5.16 亚硫酸盐试纸：比色卡读数范围包含 0~100 mg/L。

5.17 硫化物试纸：比色卡读数范围包含 0~100 mg/L。

6 仪器和设备

6.1 便携式光度计：具有光学测量、结果自动计算等功能，可自建存储标准曲线，或内置测量程序；可直接显示六价铬的浓度。内置电池或外接电源供电，电池供电时长至少达到 8 h。配备 16 mm 比色管或其它光程比色皿。具备与现场监测条件相匹配的防水防尘等级。

6.2 样品管：直径为 16 mm 的圆形玻璃管，体积不低于 15 ml。

6.3 移液器：100 μ l~1000 μ l、1 ml~10 ml 可调。

6.4 一般实验室常用仪器和设备。

7 样品

7.1 样品的采集与保存

按照 GB 17378.3、HJ 91.1、HJ 91.2、HJ 164、HJ 442.3、HJ 493、HJ 589 的相关规定采集样品，进行现场测定。需要留存的水样在样品采集后，加入适量氢氧化钠溶液（5.9），调节样品 pH 值至 8~9，保存期限不超过 24 h。

7.2 试样的制备

将样品通过滤膜（5.13）去除其中的悬浮物，弃去初滤液，收集至少 30 ml 滤液作为试样。如遇到 pH<3 或 pH>12 的样品，需在过滤前调节样品 pH 值至 8~9 范围内再进行测定。

7.3 现场空白的制备

用实验用水代替实际样品，按照与试样的制备（7.2）相同的步骤进行现场空白的制备。

8 分析步骤

8.1 测定前准备

按照仪器说明书开启便携式光度计（6.1），选定测量波长或测量模式，确认仪器能正常工作，检查电池电量。确定配套试剂有效、足量。

8.2 仪器分析参考条件

测量波长：540 nm $\pm$ 20 nm；环境温度：5 $^{\circ}$ C~35 $^{\circ}$ C。16 mm 比色管或比色皿，或根据仪器说明书选择。

8.3 标准曲线的建立

分别移取 0.00 ml、0.20 ml、0.50 ml、1.00 ml、2.00 ml、4.00 ml 六价铬标准使用液（5.12）置于 6 个 50.0 ml 容量瓶中，用水定容至标线，混匀。配制成质量浓度为 0.00 mg/L、0.04 mg/L、0.10 mg/L、0.20 mg/L、0.40 mg/L、0.80 mg/L 的六价铬标准系列溶液。（此为参考浓度，可根据实际样品情况或设备测量范围情况调整曲线范围）。

分别准确移取 10.0 ml 上述标准系列溶液至样品管(6.2)中,加入 0.10 ml 硫酸溶液(5.7)和 0.10 ml 的磷酸溶液(5.8),摇匀。加入 0.80 ml 显色剂(5.10),充分混匀,显色反应 10 min, 90 min 以内完成测定。按照仪器分析参考条件(8.2),在选定的波长处测量,以标准曲线空白浓度吸光度校零,再依次从低到高测量标准系列的校正吸光度。以各标准系列溶液的校正吸光度为横坐标,以其对应的六价铬质量浓度(mg/L)为纵坐标,建立标准曲线,将曲线回归方程和线性相关系数等信息保存至仪器测量程序中。标准曲线可在实验室内提前绘制,并存入仪器测量程序中,现场可调取更新的测量程序。

注:如使用仪器配套的商品化预制试剂包,可按照 8.3 用预制试剂包建立标准曲线,存入仪器测量程序中。如重新配制试剂或更换预制试剂包批次,则应在试剂使用前按照 11.1 进行一次两个浓度点的设备性能核查。

8.4 样品的测定

准确移取 10.0 ml 的试样(7.2),按照 8.3 的步骤进行测定,以现场空白(8.5)吸光度校零,测定试样的校正吸光度,调取标准曲线(8.3)直接测量得到试样中六价铬的浓度。如果试样浓度超过曲线上限,可使用移液器(6.3)减少取样体积进行稀释,直接稀释的最小取样体积 ≥ 0.1 ml,定容的剩余体积用移液器吸取实验用水补足。

如样品有色度,另取一份试样,以 0.8 ml 丙酮(5.4)代替显色剂,其他步骤同 8.3。以此色度校正吸光度校零后,调取 8.3 标准曲线直接测量得到试样中六价铬的浓度。

8.5 现场空白的测定

按照与样品测定(8.4)相同的步骤,以实验用水为参比测定现场空白(7.3)的吸光度。

9 结果计算与表示

9.1 结果计算

水样中六价铬的浓度按公式(1)进行计算。

$$\rho_{Cr(VI)} = \rho \times D \quad (1)$$

式中: $\rho_{Cr(VI)}$ ——水样中六价铬的质量浓度, mg/L;

ρ ——试样中六价铬的质量浓度, mg/L;

D ——水样的稀释倍数。

9.2 结果表示

测定结果最多保留 3 位有效数字,小数点后位数与方法检出限一致。

10 准确度

10.1 精密度

6 家实验室对地表水实际样品加标 0.04 mg/L、地下水实际样品加标 0.08 mg/L、工业废

水实际样品加标 0.40 mg/L、生活污水实际样品加标 0.50 mg/L 和海水实际样品加标 0.05 mg/L 进行了 6 次重复测定。地表水实验室内相对标准偏差范围为 3.3%~6.4%；地下水实验室内相对标准偏差范围为 0.8%~3.0%；工业废水实验室内相对标准偏差范围为 0.5%~1.6%；生活污水实验室内相对标准偏差范围为 0.8%~2.0%；海水实验室内相对标准偏差范围为 1.9%~5.7%。

10.2 正确度

6 家实验室对地表水、地下水、工业废水、生活污水和海水的实际样品进行了 6 次加标测定，加标浓度：地表水 0.04mg/L、地下水 0.08 mg/L、工业废水 0.40 mg/L、生活污水 0.50 mg/L、海水 0.05 mg/L。加标回收率范围分别为：地表水 80.0%~105%、地下水 95.0%~104%；工业废水 97.8%~103%；生活污水 95.6%~111%；海水 88.0%~106%。

6 家实验室对六价铬浓度为 $35.4 \pm 2.2 \mu\text{g/L}$ 、 $0.221 \pm 0.008 \text{ mg/L}$ 、 $5.20 \pm 0.27 \text{ mg/L}$ 的有证标准样品进行了 6 次重复测定，相对误差范围分别为 0.9%~2.7%、0.5%~2.9% 和 0.2%~3.8%。相对误差最终值分别为： $2.0\% \pm 1.2\%$ 、 $1.9\% \pm 1.8\%$ 、 $1.7\% \pm 2.8\%$ 。

11 质量保证和质量控制

11.1 设备性能核查

仪器使用期间，每月至少进行 1 次标准曲线核查；如长期未使用（超过半年）、更换主要试剂时，使用前也应进行核查，核查结果应满足下列要求：选择曲线范围 20% 和 80% 附近的标准溶液按照样品的测定（8.4）进行测定，测定值的相对误差应在 $\pm 10\%$ 以内，否则应更新标准曲线；

现场测试前后，应核查六价铬测定的示值误差，核查结果应满足以下要求，否则样品测定结果无效：选择曲线中间点标准溶液按照样品的测定（8.4）进行测定，测定值的相对误差应在 $\pm 10\%$ 以内。

如使用仪器配套的商品化预制试剂包，可按照上述方法对试剂进行验收或有效性核查。

11.2 现场空白

现场空白的测定值应低于方法检出限。

11.3 标准曲线

建立的标准曲线相关系数 ≥ 0.999 。

11.4 平行样

每连续测定 20 个样品或每批次（ ≤ 20 个样品/批）应至少测定 1 个平行样，平行样的相对偏差应在 $\pm 20\%$ 以内。

11.5 基体加标

每连续测定 20 个样品或每批样品（ ≤ 20 个样品/批）应至少测定 1 个基体加标样品，加

标回收率应在 80%~120%之间。若不在范围内，则考虑存在基体干扰，可采用稀释样品进行测定，如果稀释后加标仍不在范围内，则表示本方法不适用。

11.6 质控样品

每连续测定 20 个样品或每批样品（≤20 个样品/批）应至少测定 1 个有证标准样品或质控样品，测定值应在保证值范围内。

12 注意事项

12.1 如仪器配套专用比色管，每次测试时应注意放入仪器的位置保持一致，如无明确标识可自加刻线标识；试样测试结束后应用纯水充分清洗，避免试样之间的干扰。需区别于样品管。

12.2 如仪器配套的样品管即为测试比色管时，须进行样品管的一致性检查。每批次样品管随机抽取 20%，当仪器稳定后，以空气调零，将标记了刻线的空样品管插入比色池，刻线对准指示位置，记录吸光度 A_0 ，向左向右分别旋转 90° ，记录吸光度值 A_1 和 A_2 ，分别计算 A_0 与 A_1 、 A_2 的差值，差值 ≤ 0.01 则表明该样品管均匀度较好，可以使用。另外分别统计所有抽查样品管 A_0 、 A_1 、 A_2 的平均值，并计算每个样品管 A_0 、 A_1 、 A_2 与平均值的差值，若这些差值均 ≤ 0.01 则表示同批次样品管可以使用，否则须将所有样品管进行检查，满足上述要求的样品管才能作为比色管使用。

12.3 需稀释的样品应在过滤后混匀的试样中移取，每个样品移取前应更换吸头，避免互相干扰。最小量取体积 ≥ 0.1 ml，1 次稀释倍数不超过 200 倍。

12.4 现场测定如进行色度校正时，应同时增加加标质控，回收率满足 11.5 的要求。