

# 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 柱后衍生离子色谱法

**Water quality—Determination of hexavalent chromium  
—Ion chromatography with post-column derivatization**

(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 .....	4
9 结果计算与表示 .....	5
10 准确度 .....	5
11 质量保证和质量控制 .....	6
12 废物处置 .....	6
附录 A（资料性附录） 六价铬标准溶液离子色谱图 .....	7
附录 B（资料性附录） 方法精密度和正确度 .....	9

## 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，规范水中六价铬的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定地表水、地下水、生活污水、工业废水和海水中六价铬的离子色谱法。

本标准的附录 A 和附录 B 为资料性附录。

本标准首次发布。

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：中国环境监测总站、北京市生态环境监测中心。

本标准验证单位：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。

本标准生态环境部 202□年□□月□□日批准。

本标准自 202□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 柱后衍生离子色谱法

警告：本方法所使用的重铬酸钾有剧毒，操作时避免接触皮肤和衣物；甲醇、硝酸、氨水有挥发性，硫酸、硝酸具有腐蚀性，必要时应在通风橱中配制试剂，按要求佩戴防护器具，避免吸入呼吸道或接触皮肤和衣物。

## 1 适用范围

本标准规定了测定水中六价铬的柱后衍生离子色谱法。

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。

进样量为 50  $\mu\text{l}$  时，方法检出限为 0.5  $\mu\text{g/L}$ ，测定下限为 2.0  $\mu\text{g/L}$ ；进样量为 200  $\mu\text{l}$  时，方法检出限为 0.2  $\mu\text{g/L}$ ，测定下限为 0.8  $\mu\text{g/L}$ 。

## 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 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

## 3 方法原理

样品中的六价铬经阴离子色谱柱分离，与显色剂二苯碳酰二肼反应生成紫红色化合物，用紫外可见检测器于 540 nm 处检测，根据保留时间定性，峰高或峰面积定量。

## 4 干扰及消除

4.1  $\text{Ni}^+$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{VO}_3^-$ 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 、 $\text{SO}_3^{2-}$ 、 $\text{ClO}^-$ 、 $\text{ClO}_3^-$  浓度分别不高于 160 mg/L、20 mg/L、200  $\mu\text{g/L}$ 、300 mg/L、6 mg/L、50 mg/L、200 mg/L、100 mg/L、50 mg/L 时，不干扰六价铬测定。若产生干扰，可通过稀释或选用 Na 型离子净化柱（5.15）消除干扰。

4.2 若使用六价铬专用色谱柱，Cl<sup>-</sup> 浓度大于 12 g/L 时，进样量需  $\leq 50 \mu\text{l}$ ；若使用常规阴离子色谱柱，需在 Cl<sup>-</sup> 含量高于 3 g/L 时，调整进样量  $\leq 50 \mu\text{l}$ ，同时采用稀释或由 Ag 型离子净化柱（5.16）过滤的方式消除干扰。

注：监测 Cl<sup>-</sup> 浓度较高的高盐水或海水时，建议选用内径为 4 mm 的六价铬专用柱，可预先测定加标

样品，若加标回收率不满足 11.3 的质控要求，需进行干扰消除。

4.3 疏水性有机物干扰六价铬的测定，可采用稀释或由 C<sub>18</sub>型离子净化柱（5.17）消除干扰。

注：监测含有机物废水（如皮革行业废水）时，可预先测定加标样品，若加标回收率不满足 11.3 要求，需进行干扰消除。

## 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优级纯试剂，实验用水为不含目标化合物的纯水。

5.1 甲醇（CH<sub>3</sub>OH）：HPLC 级。

5.2 硫酸（H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>）。

5.3 硝酸（HNO<sub>3</sub>）。

5.4 氨水（NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O）：纯度 20%~30%。

5.5 二苯碳酰二肼（C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>O）：分析纯。

5.6 碳酸钠（Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>）。

使用前应于 105 °C ± 5 °C 干燥 2 h，置于干燥器内保存。

5.7 碳酸氢钠（NaHCO<sub>3</sub>）。

使用前应置于干燥器内平衡 24 h。

5.8 硫酸铵[(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>]。

5.9 重铬酸钾（K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>）。

使用前应于 105 °C ± 5 °C 干燥 2 h，置于干燥器内保存。

5.10 六价铬标准贮备液：ρ[Cr(VI)]=100 mg/L。

准确称取 0.1415 g 重铬酸钾（5.9），溶于适量水中，全量转移至 500 ml 容量瓶，用水定容至标线，摇匀。转移至试剂瓶，4 °C 以下密封冷藏，可保存 1 年。也可购买市售有证标准溶液。

5.11 六价铬标准使用液：ρ[Cr(VI)]=1.00 mg/L。

取适量六价铬标准贮备液（5.10）逐级稀释至 1.00 mg/L。4 °C 以下密封冷藏，可保存 2 个月。

5.12 淋洗液。

5.12.1 淋洗液 I：c[(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>]=250 mmol/L，c(NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O)≈100 mmol/L。

称取 66 g 硫酸铵（5.8），溶解于适量水中，再加入 14 ml 氨水（5.4），摇匀，加水稀释至 2000 ml，摇匀。该溶液 pH 值约为 8~9。

5.12.2 淋洗液 II：c(HNO<sub>3</sub>)=100 mmol/L，c(NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O)≈133 mmol/L。

移取 7.0 ml 硝酸（5.3）和 9.5 ml 氨水（5.4）溶于少量水中，加水稀释至 1000 ml，摇匀。该溶液 pH 值为 8~9。

5.12.3 淋洗液 III：c(Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)=12.8 mmol/L，c(NaHCO<sub>3</sub>)=4.0 mmol/L，ρ[(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>]=2.5 g/L。

称取 2.71 g 碳酸钠（5.6）、0.67 g 碳酸氢钠（5.7）和 5.0 g 硫酸铵（5.8），加水稀释

至 2000 ml，摇匀。

注 1：配制好淋洗液后需立即转移至淋洗液瓶，可加氮气（5.18）保护，以减缓碱性淋洗液吸收空气中的 CO<sub>2</sub> 而失效。

注 2：淋洗液类型和浓度可根据色谱柱型号调整。

注 3：使用氨水（5.4）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增加氨水（5.4）的加入量。

### 5.13 衍生剂。

#### 5.13.1 衍生剂 I：

称取 0.50 g 二苯碳酰二肼（5.5），溶解于 100 ml 甲醇（5.1）。将 28 ml 硫酸（5.2）缓缓加入 300 ml 水中，稀释至 500 ml，冷却至室温后备用。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，转移到试剂瓶中，常温避光可保存 3 d。4℃ 以下冷藏可保存 30 d。

#### 5.13.2 衍生剂 II：

称取 0.80 g 二苯碳酰二肼（5.5），溶解于 100 ml 甲醇（5.1）。将 11 ml 硫酸（5.2）缓缓加入 300 ml 水中，稀释至 500 ml，冷却至室温后备用。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，转移到试剂瓶中，常温避光可保存 3 d。4℃ 以下冷藏可保存 30 d。

注 1：使用时衍生剂需加氮气保护，防止产生气泡。

注 2：可根据淋洗液条件调整衍生剂浓度。

注 3：使用前需检查衍生剂是否有沉淀或变色，若有则重新配制。

5.14 水系微孔滤膜：孔径 0.22 μm。

5.15 Na 型离子净化柱：规格 1 g 或 2.5 g，按说明书要求活化后使用。

5.16 Ag 型离子净化柱：规格 1 g 或 2.5 g，按说明书要求活化后使用。

5.17 C<sub>18</sub> 型离子净化柱：规格 1 g 或 2.5 g，按说明书要求活化后使用。

5.18 氮气：纯度 ≥99.999%。

## 6 仪器和设备

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

6.2 离子色谱仪：具有柱后衍生装置及紫外可见检测器。

6.3 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等，季铵官能团，配相应阴离子保护柱，能实现对六价铬离子的分离。

6.4 一般实验室常用仪器和设备。

## 7 样品

### 7.1 样品的采集和保存

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（6.1）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 内完成测定。

## 7.2 试样的制备

样品经水系微孔滤膜（5.14）过滤，待测。若有重金属、氯离子或有机物干扰，需用 Na 型离子净化柱（5.15）、Ag 型离子净化柱（5.16）或 C<sub>18</sub> 型离子净化柱（5.17）过滤，必要时稀释样品，并记录稀释倍数 *D*。

## 7.3 空白试样的制备

以同批次实验用水代替样品，按照与试样的制备（7.2）相同的步骤制备实验室空白试样。

# 8 分析步骤

## 8.1 仪器参考条件

根据仪器和色谱柱使用说明书优化测量条件或参数。

参考条件 I：色谱柱尺寸 250 mm×4 mm，淋洗液 I（5.12.1）流速 1.0 ml/min，进样量 200 μl，衍生剂 I（5.13.1）流速 0.33 ml/min，混合管路体积 1000 μl，检测器波长 540 nm，柱温 30 °C。

参考条件 II：色谱柱尺寸 50 mm×4 mm，淋洗液 II（5.12.2）流速 1.2 ml/min，进样量 200 μl，衍生剂 II（5.13.2）流速 0.70 ml/min，混合管路体积 486 μl，检测器波长 540 nm，柱温为 25 °C 左右的室温。

参考条件 III：色谱柱尺寸 150 mm×4 mm，淋洗液 III（5.12.3）流速 0.7 ml/min，进样量 50 μl，衍生剂 I（5.13.1）流速 0.20 ml/min，混合管路体积 750 μl，检测器波长 540 nm，柱温为 25 °C 左右的室温。

此参考条件下六价铬衍生物的色谱图参见附录 A 中的图 A.1、图 A.2 和图 A.3。

## 8.2 标准曲线的建立

分别准确移取 0 ml、0.10 ml、0.50 ml、2.50 ml、5.00 ml、10.0 ml、25.0 ml 六价铬标准使用液（5.11）于 50 ml 容量瓶中，用水定容至标线，摇匀。配制成质量浓度分别为 0 μg/L、2.00 μg/L、10.0 μg/L、50.0 μg/L、100 μg/L、200 μg/L、500 μg/L 的标准系列（此为参考浓度）。按照仪器参考条件（8.1），由低浓度到高浓度依次测定。以六价铬的质量浓度为横坐标，以其对应的峰高或峰面积为纵坐标，建立标准曲线。

## 8.3 试样测定

按照与标准曲线的建立（8.2）相同的条件和步骤，测定试样（7.2）。

注 1：若六价铬的测定浓度超出标准曲线范围，应将试样稀释后测定，记录稀释倍数 *D*。

注 2：对于较清洁的地表水或地下水可适当增加进样量。

## 8.4 空白试验

按照与试样测定（8.3）相同的条件和步骤测定实验室空白试样（7.3）。

## 9 结果计算与表示

### 9.1 结果计算

样品中六价铬的质量浓度，按照公式（1）计算：

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

式中： $\rho$ ——样品中六价铬的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

$\rho_s$ ——通过标准曲线计算得到的试样中六价铬的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

$D$ ——试样稀释倍数。

### 9.2 结果表示

测定结果小数点后位数的保留与方法检出限一致，最多保留 3 位有效数字。

## 10 准确度

### 10.1 精密度

7 家实验室分别对六价铬质量浓度为 5.00  $\mu\text{g/L}$  和 450  $\mu\text{g/L}$  的统一标准溶液，以及质量浓度为 43.9  $\mu\text{g/L}$  和 111  $\mu\text{g/L}$  的质控用标准样品重复测定 6 次：实验室内相对标准偏差范围为 0.15%~7.5%、0.12%~0.90%、0.19%~1.9%和 0%~1.4%，实验室间相对标准偏差分别为 2.0%、0.32%、0.74%和 0.57%，重复性限分别为 0.40  $\mu\text{g/L}$ 、5.1  $\mu\text{g/L}$ 、1.1  $\mu\text{g/L}$  和 2.1  $\mu\text{g/L}$ ，再现性限分别为 0.65  $\mu\text{g/L}$ 、10  $\mu\text{g/L}$ 、3.2  $\mu\text{g/L}$  和 5.9  $\mu\text{g/L}$ 。

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 家实验室对加标浓度为 1.00~500  $\mu\text{g/L}$  的 7 类非统一工业废水样品重复测定 6 次：实验室内相对标准偏差范围为 0%~5.0%。

方法精密度测试结果参见附录 B 中的表 B.1 和表 B.2。

### 10.2 正确度

7 家实验室分别对六价铬质量浓度为 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  $\mu\text{g/L}$  的质控用标准样品重复测定 6 次：实验室间相对误差分别为 -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



-1.6%±7.8%、-4.0%±1.6%、-0.55%±5.0%和-1.3%±3.6%。

7家实验室分别对六价铬加标浓度为 5.00 μg/L、50.0 μg/L、5.00 μg/L、50.0 μg/L 和 1.00 μg/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：加标回收率范围分别为 94.3%~108%、91.8%~103%、92.4%~106%、93.5%~103%和 77.8~97.0%；加标回收率最终值分别为 100%±10%、98.5%±8.6%、99.4%±8.8%、97.7%±7.2%和 88.0%±16%。

7家实验室对加标浓度为 1.00~500 μg/L 的 7 类非统一工业废水样品重复测定 6 次：加标回收率范围为 91.6%~111%。

方法正确度测试结果参见附录 B 中的表 B.3 和表 B.4。

## 11 质量保证和质量控制

### 11.1 空白试验

每 20 个或每批次样品（少于 20 个）应至少分析 1 个实验室空白试样，其测定结果应低于方法检出限。

### 11.2 标准曲线

每批样品分析应建立标准曲线，标准曲线至少包含 6 个浓度点（含 0 浓度点），线性相关系数应 $\geq 0.999$ 。每 20 个或每批次样品（少于 20 个）应至少分析 1 个标准曲线中间点浓度的标准溶液，其测定结果与标准曲线该点浓度之间的相对误差应在 $\pm 10\%$ 以内。

### 11.3 准确度

11.3.1 每 20 个或每批次样品（少于 20 个）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在 $\pm 15\%$ 以内。

11.3.2 每 20 个或每批次样品（少于 20 个）应至少测定 1 个加标回收或质控用有证标准样品。加标回收率应控制在 70%~120%之间，标准样品测定值应在给定的不确定度范围内。

## 12 废物处置

实验中产生的废物应集中收集，分类保存，并做好相应标识，依法处置。

附录 A  
(资料性附录)  
六价铬标准溶液离子色谱图

图 A.1~图 A.3 给出了 3 种参考条件下 10.0  $\mu\text{g/L}$  六价铬衍生物的离子色谱图。

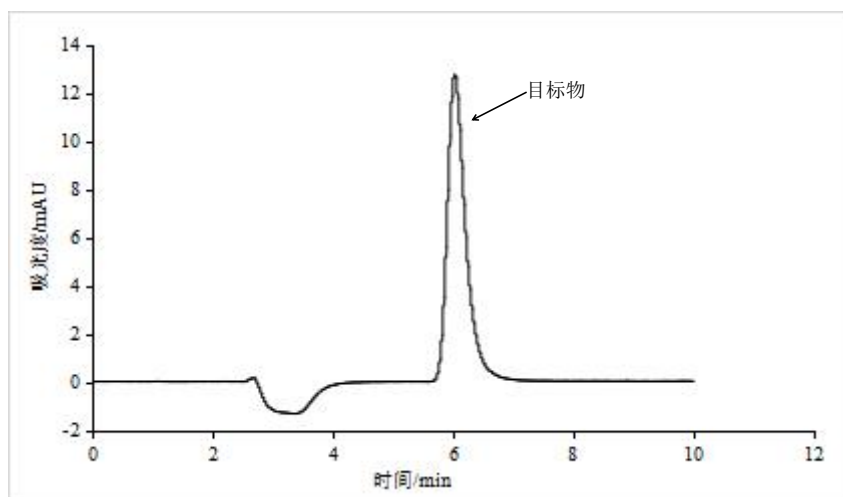


图 A.1 六价铬衍生物离子色谱图 (参考条件 I)

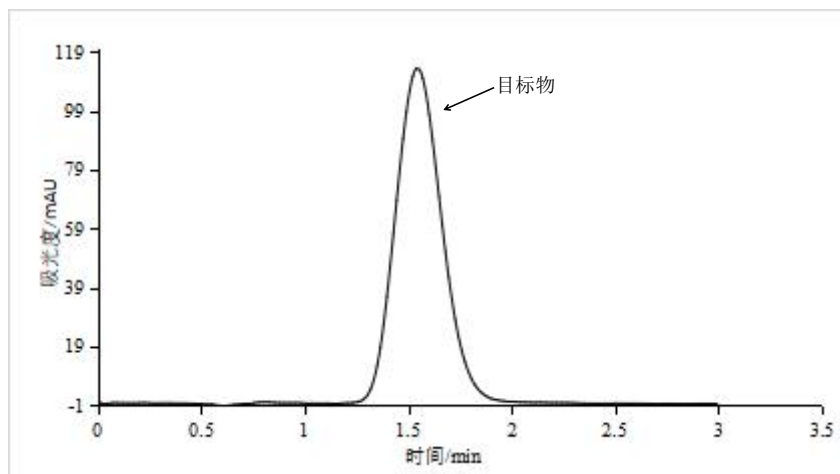


图 A.2 六价铬衍生物离子色谱图 (参考条件 II)

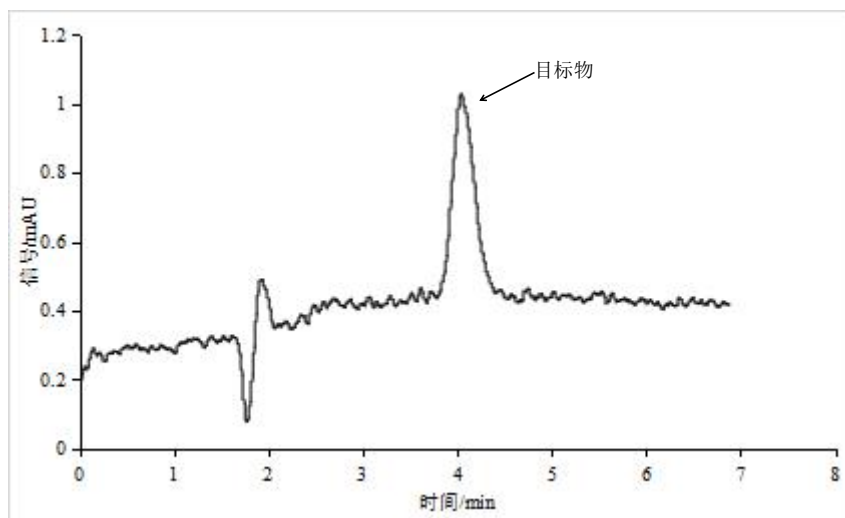


图 A.3 六价铬衍生物离子色谱图 (参考条件III)

附 录 B  
(资料性附录)  
方法的精密度和正确度

7 家实验室测定的精密度和正确度数据汇总见表 B.1、B.2、B.3 和 B.4

表 B.1 标准溶液或标准样品方法精密度验证数据汇总表

标准溶液或标准样品 (μg/L)	平均值 (μg/L)	实验室内相对标准偏差 (%)	实验室间相对标准偏差 (%)	重复性限 (μg/L)	再现性限 (μg/L)
5.00	4.92	0.15~7.5	2.0	0.40	0.65
43.9	43.7	0.19~1.9	0.74	1.1	3.2
111	110	0~1.4	0.57	2.1	5.9
450	448	0.12~0.90	0.32	5.1	10

表 B.2 实际样品精密度验证数据汇总表

样品类型	本底浓度 (μg/L)	加标浓度 (μg/L)	测定均值 (μg/L)	实验室内相对标准偏差 (%)	实验室间相对标准偏差 (%)	重复性限 (μg/L)	再现性限 (μg/L)
地表水	ND	5.00	5.00	0.23~2.2	1.3	0.21	0.68
地下水	47.2~59.9	50.0	103	0~1.1	0.65	2.2	17
生活污水	ND	5.00	5.01	0.51~7.0	2.0	0.38	0.72
工业废水 (1#)	29.4~41.5	50.0	86.2	0.12~3.1	1.0	3.5	13
工业废水 (2#)	ND~620	1.00~500	—	0~5.0	—	—	—
海水	0.60~1.20	1.00	2.00	2.0~18	5.0	0.43	1.1

注：ND 表示未检出。工业废水 (1#) 为统一样品，工业废水 (2#) 为非统一样品，由各验证实验室自行采集。

表 B.3 方法正确度验证数据汇总表

标准溶液或标准样品 (μg/L)	测定浓度 (μg/L)	平均值 (μg/L)	相对误差 (%)	相对误差最终值 (%)
5.00	4.64~5.14	4.92	-7.1~2.9	-1.6±7.8
43.9	41.8~45.1	43.7	-4.9~2.7	-0.55±5.0
111	106~112	110	-4.5~0.60	-1.3±3.6
450	442~452	448	-1.8~0.52	-4.0±1.6

表 B.4 实际样品加标测定正确度验证数据汇总表

样品类型	本底浓度 ( $\mu\text{g/L}$ )	加标浓度 ( $\mu\text{g/L}$ )	加标回收率 (%)	加标回收率最终值 (%)
地表水	ND	5.00	94.3~108	100 $\pm$ 10
地下水	47.2~59.9	50.0	91.8~103	98.5 $\pm$ 8.6
生活污水	ND	5.00	92.4~106	99.4 $\pm$ 8.8
工业废水 (1#)	29.4~41.5	50.0	93.5~103	97.7 $\pm$ 7.2
工业废水 (2#)	ND~620	1.00~500	91.6~111	—
海水	0.60~1.20	1.00	77.8~97.0	88.0 $\pm$ 16
注: ND 表示未检出。工业废水 (1#) 为统一样品, 工业废水 (2#) 为非统一样品, 由各验证实验室自行采集。				