

中华人民共和国国家环境保护标准

HJ 908-2017

水质 六价铬的测定

流动注射-二苯碳酰二肼光度法

Water quality—Determination of chromium(VI)—Flow injection analysis(FIA) and diphenylcarbazide spectrometric method

(发布稿)

本电子版为发布稿。请以中国环境出版社出版的正式标准文本为准。

2017-12-29 发布

2018-04-01 实施

环 境 保 护 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.....	2
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.....	4
10 精密度和准确度.....	5
11 质量保证和质量控制.....	5
12 废物处理.....	6
13 注意事项.....	6
附录 A（资料性附录）方法的精密度和准确度.....	7

前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》和《中华人民共和国水污染防治法》，保护环境，保障人体健康，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、地下水和生活污水中六价铬的流动注射-二苯碳酰二肼光度法。

本标准的附录A为资料性附录。

本标准为首次发布。

本标准由环境保护部环境监测司和科技标准司组织制订。

本标准起草单位：福州市环境监测中心站。

本标准验证单位：北京市环境保护监测中心、福建省环境监测中心站、甘肃省疾病预防控制中心、广州市环境监测中心站、延庆县环境保护监测站、云南省农业环境保护监测站和迁安市疾病预防控制中心。

本标准环境保护部2017年12月29日批准。

本标准自2018年4月1日起实施。

本标准由环境保护部解释。

水质 六价铬的测定 流动注射-二苯碳酰二肼光度法

警告：实验中所使用的丙酮、浓硫酸对人体健康有害，试剂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流动注射-二苯碳酰二肼光度法。

本标准适用于地表水、地下水和生活污水中六价铬的测定。

当检测光程为 10 mm 时，本标准的方法检出限为 0.001 mg/L，测定下限为 0.004 mg/L。未经稀释的样品测定上限为 0.600 mg/L，超出测定上限应稀释后测定。

2 规范性引用文件

本标准引用了下列文件或其中的条款。凡是不注日期的引用文件，其有效版本适用于本标准。

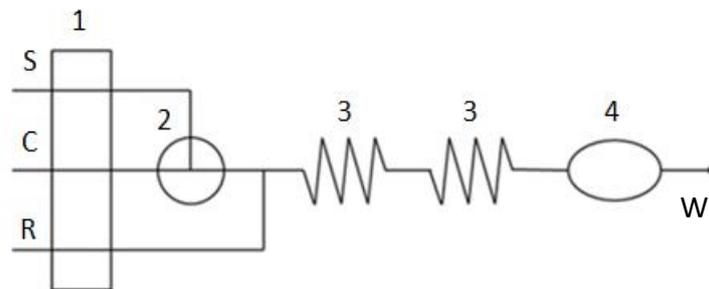
HJ/T 91 地表水和污水监测技术规范

HJ/T 164 地下水环境监测技术规范

3 方法原理

在封闭的管路中，将一定体积的试样注入连续流动的酸性载液中，试样与试剂在化学反应模块中按特定的顺序和比例混合，在非完全反应的条件下，试样中的六价铬与二苯碳酰二肼生成紫红色化合物，进入流动检测池，于 540 nm 波长处测量吸光度。在一定的范围内，试样中六价铬的浓度与其对应的吸光度呈线性关系。

参考工作流程见图 1。



1. 蠕动泵；2. 注入阀；3. 反应环；4. 检测池（540 nm）；S. 试样；C. 载液；R. 显色剂；W. 废液

图 1 流动注射-二苯碳酰二肼光度法测定六价铬参考工作流程图

4 干扰和消除

4.1 样品存在浊度或色度时，干扰六价铬测定，可采用锌盐沉淀分离法预处理后测定。如锌盐沉淀分离后仍有色度，需进行色度校正。

4.2 部分金属离子干扰六价铬测定。当六价铬含量为 0.1 mg/L 时，采用锌盐沉淀分离预处理后样品中金属离子 $\text{Ni}^{2+} \leq 200 \text{ mg/L}$ 、 $\text{Mo}^{6+} \leq 160 \text{ mg/L}$ 、 $\text{Hg}^{2+} \leq 160 \text{ mg/L}$ 、 $\text{V}^{5+} \leq 2.0 \text{ mg/L}$ 、 $\text{Fe}^{3+} \leq 200 \text{ mg/L}$ 、 $\text{Cu}^{2+} \leq 100 \text{ mg/L}$ 、 $\text{Co}^{2+} \leq 60 \text{ mg/L}$ 不干扰测定。

4.3 水中还原性物质和氧化性物质干扰六价铬测定。当六价铬含量为 0.1 mg/L 时，样品中还原性物质 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \leq 5.0 \text{ mg/L}$ 、 $\text{Fe}^{2+} \leq 0.20 \text{ mg/L}$ 、 $\text{S}^{2-} \leq 2.0 \text{ mg/L}$ 、 $\text{SO}_3^{2-} \leq 2.0 \text{ mg/L}$ 不干扰测定，氧化性物质活性氯 $\leq 0.7 \text{ mg/L}$ 不干扰测定。

4.4 当样品中金属离子、还原性物质和氧化性物质等干扰物质浓度超过 4.2 和 4.3 的范围时，应采用其它方法分析。

5 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，实验用水为新制备的去离子水或蒸馏水。

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 硫酸锌 ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)。

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

5.5 硫酸： $\rho(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1.84 \text{ g/ml}$ ，优级纯。

5.6 磷酸： $\rho(\text{H}_3\text{PO}_4) = 1.69 \text{ g/ml}$ ，优级纯。

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

于 110 °C 烘干 2 h 后，置于干燥器中冷却备用。

5.8 氢氧化钠溶液： $\rho(\text{NaOH}) = 4 \text{ g/L}$ 。

5.9 氢氧化钠溶液： $\rho(\text{NaOH}) \approx 50 \text{ g/L}$ 。

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

准确称取 0.1415 g 重铬酸钾 (5.7)，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 1 °C ~ 5 °C 密闭冷藏保存，可稳定 1 年。或直接购买市售有证标准溶液。

5.11 六价铬标准使用液： $\rho = 1.00 \text{ mg/L}$ 。

分取适量六价铬标准贮备液 (5.10) 逐级稀释至 1.00 mg/L。该溶液于 1 °C ~ 5 °C 密闭冷藏保存，可稳定 5 d。

5.12 显色剂。

将 40 ml 硫酸 (5.5) 和 40 ml 磷酸 (5.6) 缓慢加入 700 ml 水中，冷却待用。称取 0.40 g 二苯碳酰二肼 (5.2) 溶于 200 ml 丙酮 (5.4) 中，搅拌直至完全溶解，将其加入上述硫酸-磷酸混合溶液，移至 1000 ml 容量瓶中，用水定容至标线，摇匀，贮于棕色瓶中。该溶液于 1 °C ~ 5 °C 密闭冷藏保存，可稳定 1 个月，变色后不能使用。

5.13 色度校正液。

除不加显色剂二苯碳酰二肼（5.2）外，其他试剂用量和配制方法同显色剂（5.12）。需要时配制。

5.14 硫酸锌溶液： ρ （ $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ） ≈ 100 g/L。

5.15 载液：实验用水。

5.16 氮气：纯度 $\geq 99.99\%$ 。

5.17 氦气：纯度 $\geq 99.99\%$ 。

5.18 水系微孔滤膜：孔径 $0.45 \mu\text{m}$ 。

6 仪器和设备

6.1 流动注射仪：包括自动进样器、化学反应模块（注入阀、反应通道及流通检测池）、蠕动泵及数据处理系统。

6.2 分析天平：感量为 0.0001 g。

6.3 超声波清洗器：超声频率 40 kHz，超声功率 500 W。

6.4 注射器： 20 ml。

6.5 微孔滤膜过滤器：装有 $0.45 \mu\text{m}$ 水系微孔滤膜（5.18）。

6.6 一般实验室常用仪器和设备。

7 样品

7.1 样品采集和保存

按照 HJ/T 91 和 HJ/T 164 的相关规定采集与保存样品。采集样品的体积不得少于 250 ml。

样品采集后，加入适量的氢氧化钠溶液（5.8），调节样品 pH 值至 $8\sim 9$ ，并在采集后 24 h 内测定。

7.2 试样的制备

7.2.1 对于不含悬浮物、无色的样品可直接测定。

7.2.2 对于含悬浮物、有色的样品，采用锌盐沉淀分离法预处理。取 50.0 ml 样品于 150 ml 烧杯中，加入 0.1 ml 硫酸锌溶液（5.14）后摇匀，再加 0.05 ml 氢氧化钠溶液（5.9），摇匀后静置。待样品产生的絮状沉淀沉降后，用微孔滤膜过滤器（6.5）过滤，弃去初滤液，收集后续滤液置于样品管中待测。若无沉淀可适当增加硫酸锌和氢氧化钠溶液的加入量（体积比为 $2:1$ ）。

注：如滤液有色，应保留足够试样供色度校正使用。

7.3 空白试样的制备

取实验用水代替样品，按照与试样的制备（7.2）相同的步骤进行实验室空白试样的制备。

8 分析步骤

8.1 仪器调试

实验用水、载液和显色剂等均须脱气后上机。可采用氮气（5.16）或氦气（5.17）吹扫脱气，也可将试剂瓶置于超声波清洗器（6.3）中超声 20 min~30 min 脱气。按仪器说明书安装分析系统、设定工作参数、操作仪器。开机后，先用实验用水代替显色剂（5.12），检查整个分析流路的密闭性及液体流动的顺畅性，待基线稳定后，将实验用水更换为显色剂（5.12），待基线再次稳定后，进行 8.2~8.4 操作。

8.2 校准

分别移取适量六价铬标准使用液（5.11）至 100 ml 容量瓶中，用水定容至标线，摇匀，配制标准系列溶液，六价铬浓度分别为：0 mg/L、0.005 mg/L、0.010 mg/L、0.050 mg/L、0.200 mg/L、0.400 mg/L、0.600 mg/L。量取适量标准系列溶液，分别置于样品管中，按设定的仪器条件（8.1）从低浓度至高浓度依次进行测定，得到不同浓度六价铬的吸光度（峰面积）。以各标准系列溶液中六价铬的质量浓度（mg/L）为横坐标，以其对应的吸光度（峰面积）为纵坐标，建立校准曲线。

8.3 试样测定

8.3.1 按照与建立校准曲线（8.2）相同的测定条件，进行试样（7.2）的测定。如果试样浓度高于校准曲线最高点，应对试样进行稀释。

8.3.2 试样经 7.2.2 预处理后仍有色度时，需进行色度校正。用色度校正液（5.13）替换显色剂（5.12），待基线平稳后测定试样。

8.4 空白试验

按照与试样测定（8.3）相同的步骤进行实验室空白试样（7.3）的测定。

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（mg/L），按照公式（1）进行计算：

$$\rho = (\rho_1 - \rho_0) \times D \quad (1)$$

式中： ρ ——样品中六价铬的质量浓度，mg/L；

ρ_1 ——由校准曲线得到的试样中六价铬的质量浓度，mg/L；

ρ_0 ——色度校正时，由校准曲线得到的试样色度相当于六价铬的质量浓度，不进行色度校正时，取值为 0，mg/L；

D ——试样的稀释倍数。

9.2 结果表示

当测定结果小于 1.00 mg/L 时，保留小数点后三位；当测定结果大于等于 1.00 mg/L 时，保留三位有效数字。

10 精密度和准确度

10.1 精密度

七家实验室对六价铬浓度为 0.005 mg/L、0.300 mg/L 和 0.540 mg/L 的统一样品（用标准溶液配制）进行了 6 次重复测定，实验室内相对标准偏差分别为 3.7%~5.1%、0.2%~0.9%、0.1%~0.9%，实验室间相对标准偏差分别为 8.4%、2.5%和 1.8%，重复性限为 0.004 mg/L、0.004 mg/L 和 0.008 mg/L，再现性限为 0.004 mg/L、0.022 mg/L 和 0.029 mg/L。

七家实验室对六价铬浓度为 0.002 mg/L~0.226 mg/L 的地表水、地下水、生活污水的实际样品和加标样品进行了 6 次重复测定，实验室内相对标准偏差分别为 0.5%~7.7%、1.1%~9.1%、1.1%~3.3%。

精密度数据参见附录 A。

10.2 准确度

七家实验室对六价铬浓度为 (0.0603 ± 0.0042) mg/L、 (0.130 ± 0.005) mg/L 和 (0.396 ± 0.013) mg/L 的有证标准样品进行了 6 次重复测定，相对误差分别为 -3.5%~5.0%、-1.5%~2.3%和 -1.5%~2.0%，相对误差最终值分别为 (0.5 ± 6.0) %、 (0.3 ± 2.6) %和 (0.2 ± 2.4) %。

七家实验室对六价铬浓度为 0.003 mg/L~0.064 mg/L、未检出~0.008 mg/L、0.003 mg/L~0.120 mg/L 的地表水、地下水、生活污水实际样品进行了加标测定，加标回收率分别为 92.0%~118%、88.0%~108%和 93.0%~113%，加标回收率最终值分别为 (100 ± 8.2) %、 (98.4 ± 9.2) %和 (103 ± 5.0) %。

准确度数据参见附录 A。

11 质量保证和质量控制

11.1 空白试验

每批样品至少测定 2 个实验室空白，测定值不得超过方法检出限。

11.2 校准

每批样品分析均需建立校准曲线，校准曲线的相关系数 ≥ 0.999 。

每分析 10 个样品需用一个校准曲线的中间浓度溶液进行校准核查，其测定值与标准值的相对误差应在 $\pm 5\%$ 之内，否则应重新建立校准曲线。

11.3 平行样

每批样品分析应至少测定 10%的平行双样，样品数量少于 10 个时，应至少测定一组平

行双样。当样品中六价铬浓度 ≤ 0.01 mg/L，测定结果的差值应 ≤ 0.003 mg/L；当六价铬浓度 > 0.01 mg/L，测定结果的相对偏差应 $\leq 10\%$ 。

11.4 基体加标

每批样品应至少测定 10%的加标样品，样品数量少于 10 个时，应至少测定一个加标样品。加标回收率应在 80%~120%之间。

12 废物处理

实验中产生的废液应集中收集，统一保管，做好相应标识，委托有资质的单位进行处理。

13 注意事项

13.1 所有玻璃器皿不得用铬酸洗液洗涤。可用硝酸、硫酸混合液或合成洗涤剂洗涤，洗涤后要冲洗干净。

13.2 每天分析完毕后，用实验用水对仪器管路进行清洗，滤光片应保存在干燥器中。

13.3 仪器参数设定可参考仪器说明书，校准曲线等质控指标必须满足本标准的要求。

附录 A
(资料性附录)
方法的精密度和准确度

表 A.1 精密度汇总表 (标准溶液)

物质名称	样品类型	浓度 (mg/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 (mg/L)	再现性限 (mg/L)
六价铬	标准溶液	0.005	3.7~5.1	8.4	0.004	0.004
		0.300	0.2~0.9	2.5	0.004	0.022
		0.540	0.1~0.9	1.8	0.008	0.029

表 A.2 精密度汇总表 (实际样品)

物质名称	样品类型	浓度 (mg/L)	实验室内相对标准偏差 (%)
六价铬	地表水	0.004~0.144	0.5~7.7
	地下水	0.002~0.017	1.1~9.1
	生活污水	0.007~0.226	1.1~3.3

表 A.3 准确度汇总表 (标准物质)

物质名称	样品类型	浓度 (mg/L)	相对误差 (%)	相对误差最终值 (%)
六价铬	有证标准物质	0.0603±0.0042	-3.5~5.0	0.5±6.0
		0.130±0.005	-1.5~2.3	0.3±2.6
		0.396±0.013	-1.5~2.0	0.2±2.4

表 A.4 准确度汇总表（实际样品）

物质名称	样品类型	加标前浓度均值 (mg/L)	加标后浓度均值 (mg/L)	加标回收率 (%)	加标回收率 最终值 (%)
六价铬	地表水	0.064	0.143	98.5~99.8	100±8.2
		0.004	0.013	92.0~97.0	
		0.006	0.016	102~108	
		0.003	0.013	94.0~102	
		0.004	0.009	92.0~118	
		0.015	0.035	99.0~102	
	地下水	0.002	0.004	88.0~100	98.4±9.2
		0.001L	0.010	94.0~101	
		0.006	0.016	97.0~105	
		0.002	0.012	90.0~105	
		0.002	0.007	98.0~108	
		0.007	0.017	92.0~96.0	
	生活污水	0.118	0.222	101~106	103±5.0
		0.003	0.014	107~108	
		0.004	0.014	98.0~102	
		0.005	0.015	99.0~105	
		0.005	0.014	98.8~105	
		0.011	0.022	93.0~113	