



中华人民共和国国家生态环境标准

HJ 1450—2026

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

本电子版为正式标准文件，由生态环境部环境标准研究所审校排版。

2026-01-20发布

2026-05-01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 2

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..... 4

12 注意事项 5

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、生活污水、工业废水和海水中六价铬的二苯碳酰二肼-便携式光度法。

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：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、江苏康达检测技术股份有限公司和深圳准诺检测有限公司。

本标准生态环境部 2026年1月20日批准。

本标准自 2026年5月1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。在实验室及现场操作时均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。

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、生活污水、工业废水和海水中六价铬的污染溯源排查、水质趋势调查、污染物排放达标或超标的初步判定等的现场测定。

取样体积 10.0 mL，检测光程 16 mm 时，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 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 589 突发环境事件应急监测技术规范

3 方法原理

在酸性介质中，六价铬与二苯碳酰二肼反应生成紫红色络合物。在波长 520 nm～560 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 样品中的悬浮物会干扰测定，通过滤膜（5.13）过滤可消除。

4.2 样品中的余氯会干扰测定，测定前可使用余氯试纸（5.14）进行初判，余氯浓度 > 0.7 mg/L 时，可适当稀释试样后测定，稀释后六价铬的浓度应不低于方法测定下限。

4.3 样品中的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）进行初判， Fe^{2+} 浓度 $\geq 1 \text{ mg/L}$ 、 SO_3^{2-} 浓度 $\geq 50 \text{ mg/L}$ 、 S^{2-} 浓度 $\geq 50 \text{ mg/L}$ 时，可适当稀释试样后测定，稀释后六价铬的浓度应不低于方法测定下限。

5 试剂和材料

除非另有说明,分析时均使用符合国家标准分析纯试剂,实验用水为经空白试验检查合格的纯水。

- 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。
于110℃烘干2 h,冷却后置于干燥器中保存备用。
- 5.4 丙酮 ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$)。
- 5.5 硫酸 (H_2SO_4): $w \in [95.0\%, 98.0\%]$ 。
- 5.6 磷酸 (H_3PO_4): $\rho = 1.69 \text{ g/mL}$, $w \in [83.0\%, 98.0\%]$ 。
- 5.7 硫酸溶液: $\phi = 50\%$ 。
将硫酸(5.5)缓缓加入到同体积的水中,混匀。
- 5.8 磷酸溶液: $\phi = 50\%$ 。
将磷酸(5.6)与水等体积混合。
- 5.9 氢氧化钠溶液: $\rho(\text{NaOH}) = 4 \text{ g/L}$ 。
称取0.4 g 氢氧化钠(5.1)溶于水中,定容至100 mL。
- 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,搅拌直至完全溶解。该溶液贮存于棕色瓶中,4℃以下冷藏密闭保存,可稳定7天。保存期内颜色明显变深或有结晶时不能使用,空白检查应满足11.2的要求,否则应重新配制。使用前加水稀释至100 mL,混匀。临用现配。

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

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,用水定容。该溶液于4℃以下冷藏密闭保存,可稳定1年。或直接购买市售有证标准溶液,参照标准溶液证书要求保存。

- 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,用水定容。该溶液于4℃以下冷藏密闭保存,可稳定1个月。

- 5.13 滤膜: 亲水性聚四氟乙烯、聚醚砜或其他材质等效滤膜,孔径0.45 μm 。
- 5.14 余氯试纸: 比色卡读数范围包含0~10 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。
- 5.18 广泛 pH 试纸: 比色卡读数范围包含1~14。
- 5.19 精密 pH 试纸: 比色卡读数范围包含8~9。

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,可存储标准曲线或内置测量程序,并直接显示六价铬的浓度。配备16 mm 比色管或其他光程比色皿。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12 mL。

- 6.3 移液器: 100 μL ~1 000 μL 、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 589 的相关规定采集样品，尽快测定。如不能尽快测定或需要留存样品，应在样品采集后按照 GB 7467 的要求保存。

7.2 试样的制备

用试纸（5.18）测试样品，需在过滤前加入氢氧化钠溶液（5.9）或硫酸（5.5）调节样品 pH 值，用试纸（5.19）检查，保证 pH 值 8~9。将样品用滤膜（5.13）过滤，弃去初滤液 2 mL 左右，收集至少 30 mL 滤液作为试样。

7.3 现场空白的制备

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程序，确认仪器正常工作。

8.2 仪器分析参考条件

测量波长：520 nm~560 nm。环境温度：5℃~35℃。

其他条件参考仪器说明书进行选择。

8.3 标准曲线的建立

准确移取 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）分别置于 6 个 50.0 mL 容量瓶中，用水定容，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量程调整曲线范围。

分别移取 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）混匀。再加入 0.80 mL 显色剂（5.10）混匀。显色 10 min，90 min 内完成测定。按照仪器分析参考条件（8.2）测量，以标准曲线零浓度点调零，依次从低到高测量标准系列的校正吸光度。以校正吸光度为横坐标，以其对应的六价铬质量浓度为纵坐标，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提前建立和存储，现场调取使用。

如使用仪器配套的商品化预制试剂，可按照上述步骤用预制试剂建立标准曲线并存储。如更换预制试剂批次，须在使用前按照 11.1 进行仪器性能核查。

8.4 样品的测定

移取 10.0 mL 的试样（7.2），按照 8.3 步骤进行测定，以现场空白（7.3）调零，测定试样的校正吸光度，读取试样中的六价铬浓度。如果试样中六价铬浓度超过测量上限，可使用移液器（6.3）稀释试样，直接稀释的最小取样体积须 ≥ 0.1 mL，稀释的剩余体积用移液器（6.3）吸取水补足。

8.5 现场空白的测定

按照与样品测定（8.4）相同的步骤，以水为参比测定现场空白（7.3）。

9 结果计算与表示

9.1 结果计算

样品中六价铬的浓度按公式（1）进行计算。

$$r_{Cr(VI)} = r \times D \quad (1)$$

式中： $r_{Cr(VI)}$ ——样品中六价铬的质量浓度，mg/L；
 r ——试样中六价铬的质量浓度，mg/L；
 D ——试样的稀释倍数。

9.2 结果表示

测定结果小数点后位数与方法检出限一致，最多保留 3 位有效数字。

10 准确度

10.1 精密度

6 家验证实验室对地表水、地下水、生活污水、工业废水和海水的实际样品进行了 6 次加标重复测定，加标浓度：地表水 0.04 mg/L、地下水 0.08 mg/L、生活污水 0.50 mg/L、工业废水 0.40 mg/L、海水 0.05 mg/L。实验室内相对标准偏差范围分别为：地表水 3.3%~6.4%、地下水 0.8%~3.0%、生活污水 0.8%~2.0%、工业废水 0.5%~1.6%、海水 1.9%~5.7%。

10.2 正确度

6 家验证实验室对地表水、地下水、生活污水、工业废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 0.04 mg/L、地下水 0.08 mg/L、生活污水 0.50 mg/L、工业废水 0.40 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%、生活污水 95.6%~111%、工业废水 97.8%~103%、海水 88.0%~106%。

6 家验证实验室对浓度为 35.4 μg/L、0.221 mg/L、5.20 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%±1.2%、1.9%±1.8%和 1.7%±2.8%。

11 质量保证和质量控制

11.1 仪器性能核查

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，使用前须进行核查，核查结果应满足下列要求：配制曲线浓度范围 20%和 80%附近的标准溶液，按照 8.3 步骤进行操作，测定值的相对误差应在±10%以内，否则须重新建立标准曲线。

现场测试前后，配制曲线浓度中间点标准溶液按照样品的测定（8.4）进行操作，测定值的相对误差应在 $\pm 10\%$ 以内，否则样品测定结果无效。

如使用仪器配套的商品化预制试剂，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

每次至少测定一个现场空白，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

每批样品（ ≤ 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。

11.6 质控样品

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，测定值应在不确定度范围内。

12 注意事项

12.1 如仪器配套的样品管为测试比色管，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，将标记了刻线的样品管插入比色池，刻线对准指示位置，记录吸光度 A_0 ，顺时针和逆时针分别旋转 90° ，记录吸光度 A_1 和 A_2 ，分别计算与 A_0 的差值，差值均 ≤ 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 与其平均值的差值，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。

12.2 如仪器配套专用比色管无明确方向标识，可自加刻线标注。每次测试时应注意放入仪器的位置保持一致。

12.3 试样测试结束后须用水充分清洗比色管，避免试样之间的干扰。

12.4 需稀释的样品应在过滤后混匀的试样中移取。最小取样体积 ≥ 0.1 mL，单次稀释倍数不超过 100 倍。

12.5 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。

12.6 样品有颜色或含有硫代硫酸盐和次氯酸盐时可能会影响测定结果。