

中华人民共和国国家生态环境标准

HJ 1470—2026

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

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。

2026-05-15发布

2026-08-15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 干扰及消除.....	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.....	4
10 准确度	5
11 质量保证和质量控制.....	5
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《中华人民共和国生态环境法典》和《生态环境监测条例》等法律法规的规定，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。

本标准首次发布。

本标准的附录 A 和附录 B 为资料性附录。

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 2026年5月15日批准。

本标准自 2026 年 8 月 15 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：实验中使用的重铬酸钾和二苯碳酰二肼等试剂有毒，甲醇、硝酸、氨水有挥发性，硫酸、硝酸具有腐蚀性。操作时应按要求佩戴防护器具，避免接触皮肤和衣物或吸入呼吸道，同时挥发性试剂配制过程应在通风橱中进行。

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 μL 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 μL 时，方法检出限为 0.2 $\mu\text{g/L}$ ，测定下限为 0.8 $\mu\text{g/L}$ 。

对于较清洁的地表水或地下水，进样量为 1 000 μL 时，方法检出限为 0.02 $\mu\text{g/L}$ ，测定下限为 0.08 $\mu\text{g/L}$ 。

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，该化合物在可见光区 540 nm 处有特征吸收，在该特征波长处检测，根据保留时间定性，峰高或峰面积定量。

4 干扰及消除

4.1 Ni^+ 、 Cu^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 VO_3^- 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 、 SO_3^{2-} 、 ClO^- 、 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。其中，金属离子产生干扰时，可采用稀释或由 Na 型离子净化柱（5.19）过滤的方式消除干扰；阴离子产生干扰时，可通过稀释去除干扰或采用其他方法测定。

4.2 Cl^- 含量较高会对六价铬的测定产生负干扰，监测 Cl^- 浓度高于 3 g/L 的高盐水或海水时，进样量需调整至 50 μL ，必要时再采用稀释或由 Ag 型离子净化柱（5.20）过滤的方式消除干扰。

4.3 疏水性有机物干扰六价铬的测定，可采用稀释或由 C_{18} 型离子净化柱（5.21）过滤的方式消除干扰。

注：也可预先测定加标样品，若加标回收率不满足 11.4 要求，需参照上述要求消除干扰。

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 (CH₃OH)：色谱级。

5.2 盐酸 (HCl)： $\rho=1.18\text{ g/mL}$ ， $w\in[36.0\%, 38.0\%]$ 。

5.3 硫酸 (H₂SO₄)： $w\in[95.0\%, 98.0\%]$ 。

5.4 硝酸 (HNO₃)： $\rho=1.4\text{ g/mL}$ ， $w\in[65.0\%, 68.0\%]$ 。

5.5 氨水 (NH₃·H₂O)： $\rho=0.91\text{ g/mL}$ ， $w\in[25\%, 28\%]$ 。

5.6 氢氧化钠 (NaOH)。

5.7 二苯碳酰二肼 (C₁₃H₁₄N₄O)：分析纯。

5.8 碳酸钠 (Na₂CO₃)。

使用前应于 105℃±5℃干燥 2 h，置于干燥器内保存。

5.9 碳酸氢钠 (NaHCO₃)。

使用前应置于干燥器内平衡 24 h。

5.10 硫酸铵 [(NH₄)₂SO₄]。

5.11 重铬酸钾 (K₂Cr₂O₇)。

使用前应于 105℃±5℃干燥 2 h，置于干燥器内保存。

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

称取 0.4 g 氢氧化钠 (5.6)，溶于 100 mL 水中。

5.13 盐酸溶液： $c(\text{HCl})\approx 1.0\text{ mol/L}$ 。

移取 10 mL 盐酸 (5.2)，缓慢加入到 110 mL 水中。

5.14 淋洗液。

5.14.1 淋洗液 I： $c[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]=250\text{ mmol/L}$ ， $c(\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O})\approx 100\text{ mmol/L}$ 。

称取 66 g 硫酸铵 (5.10)，溶解于适量水中，再加入 14 mL 氨水 (5.5)，摇匀，加水稀释至 2 000 mL，摇匀。该溶液 pH 值范围为 8~9。

5.14.2 淋洗液 II： $c(\text{HNO}_3)=100\text{ mmol/L}$ ， $c(\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O})\approx 133\text{ mmol/L}$ 。

移取 7.0 mL 硝酸 (5.4) 和 9.5 mL 氨水 (5.5) 溶于少量水中，加水稀释至 1 000 mL，摇匀。该溶液 pH 值范围为 8~9。

5.14.3 淋洗液 III： $c(\text{Na}_2\text{CO}_3)=12.8\text{ mmol/L}$ ， $c(\text{NaHCO}_3)=4.0\text{ mmol/L}$ ， $\rho[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]=2.5\text{ g/L}$ 。

分别称取 2.71 g 碳酸钠 (5.8)、0.67 g 碳酸氢钠 (5.9) 和 5.00 g 硫酸铵 (5.10)，加水稀释至 2 000 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 (5.22) 保护，以减缓碱性淋洗液吸收空气中的 CO₂ 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 (5.5) 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 (5.5) 加入量。

5.15 衍生剂。

5.15.1 衍生剂 I。

将 28 mL 硫酸 (5.3) 缓缓加入到 300 mL 水中，用水稀释至 500 mL，冷却至室温后备用。称取 0.50 g 二苯碳酰二肼 (5.7)，溶解于 100 mL 甲醇 (5.1) 后，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 1 000 mL，转移至衍生剂瓶中，常温、避光、密封可保存 3 d。4℃ 以下冷藏、避光、密封可保存 30 d。

5.15.2 衍生剂Ⅱ。

将 11 mL 硫酸(5.3)缓缓加入到 300 mL 水中,用水稀释至 500 mL,冷却至室温后备用。称取 0.80 g 二苯碳酰二肼(5.7),溶解于 100 mL 甲醇(5.1)后,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 1 000 mL,转移至衍生剂瓶中,常温、避光、密封可保存 3 d。4℃以下冷藏、避光、密封可保存 30 d。

注 1:使用时衍生剂需加氮气(5.22)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。

5.16 六价铬标准贮备液: $\rho[\text{Cr(VI)}]=100 \text{ mg/L}$ 。

准确称取 0.141 g(精确至 0.1 mg)重铬酸钾(5.11),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(6.5),4℃以下冷藏、密封,可保存 1 a。也可购买市售有证标准物质。

5.17 六价铬标准使用液: $\rho[\text{Cr(VI)}]=1.00 \text{ mg/L}$ 。

取适量六价铬标准贮备液(5.16)逐级稀释至 1.00 mg/L。4℃以下冷藏、密封,可保存 60 d。

5.18 水系微孔滤膜: 孔径 0.22 μm 。

注:使用前需进行空白试验,保证空白试样中六价铬浓度低于方法检出限方可用于样品的测定。

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

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

5.21 C₁₈型离子净化柱: 规格 1 g~2.5 g,按说明书要求活化后使用。

5.22 氮气: 纯度 $\geq 99.999\%$ 。

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: 具有紫外可见检测器或二极管阵列检测器,有双泵,可实现柱后衍生。

6.3 色谱柱: 阴离子分离柱,填料为聚苯乙烯-二乙烯基苯或聚乙烯醇等高聚物基质,具有季铵盐离子交换基团,配相应的阴离子保护柱,能实现对六价铬离子的分离。

6.4 进样瓶: 聚丙烯(PP)材质的塑料瓶。

6.5 试剂瓶: 聚丙烯(PP)材质的塑料瓶。

6.6 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

用采样瓶(6.1)按照 GB 17378.3、HJ 91.1、HJ 91.2、HJ 164 和 HJ 442.3 的相关规定采集至少 100 mL 样品,用氢氧化钠溶液(5.12)或盐酸溶液(5.13)调节 pH 值范围至 8~9,4℃以下冷藏保存,7 d 内完成测定。

注:对于同时含三价铬和氧化性物质的样品,如某些生活污水或工业废水,需将调好 pH 值的样品经水系微孔滤膜(5.18)和 Na 型离子净化柱(5.19)过滤后保存,收集滤液量应保证测试需求。

7.2 试样的制备

样品经水系微孔滤膜(5.18)过滤,转移至进样瓶(6.4)中,待测。

若水样中重金属、氯离子或疏水性有机物浓度较高，可按照 4 干扰和消除的要求采用稀释或用离子净化柱（5.19、5.20 或 5.21）过滤处理。

7.3 空白试样的制备

用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：阴离子色谱柱尺寸 250 mm×4 mm，淋洗液 I（5.14.1）流速 1.0 mL/min，衍生剂 I（5.15.1）流速 0.33 mL/min，混合管路体积 1 000 μL，检测器波长 540 nm，柱温 30℃。

参考条件 II：阴离子色谱柱尺寸 50 mm×4 mm，淋洗液 II（5.14.2）流速 1.2 mL/min，衍生剂 II（5.15.2）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℃左右的室温。

参考条件 III：阴离子色谱柱尺寸 150 mm×4 mm，淋洗液 III（5.14.3）流速 0.7 mL/min，衍生剂 I（5.15.1）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℃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。

8.2 标准曲线的建立

移取适量六价铬标准使用液（5.17），用水配制不少于 5 个非零浓度点的标准系列，使六价铬标准系列质量浓度分别为 0 μg/L、2.00 μg/L、10.0 μg/L、50.0 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：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 。

8.4 空白试样测定

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： ρ ——样品中六价铬的质量浓度，μg/L；

ρ_s ——通过标准曲线计算得到的试样中六价铬的质量浓度，μg/L；

D ——试样稀释倍数。

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

7 家实验室对六价铬浓度为 0.10 $\mu\text{g/L}$ 、5.00 $\mu\text{g/L}$ 和 450 $\mu\text{g/L}$ 的标准溶液，浓度分别为 43.9 $\mu\text{g/L}$ 、111 $\mu\text{g/L}$ 的有证标准样品重复 6 次测定，实验室内相对标准偏差范围分别为：1.3%~11%、0.2%~7.5%、0.1%~0.9%、0.2%~1.9%和 0%~1.4%，实验室间相对标准偏差分别为 4.1%、2.0%、0.3%、0.7%和 0.6%，重复性限分别为 0.01 $\mu\text{g/L}$ 、0.4 $\mu\text{g/L}$ 、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 0.01 $\mu\text{g/L}$ 、0.7 $\mu\text{g/L}$ 、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 0.2%~2.2%、0%~1.1%、0.5%~7.0%、0.1%~3.1%和 2.0%~18%，实验室间相对标准偏差分别为 1.3%、0.7%、2.0%、1.0%和 5.0%，重复性限分别为 0.21 $\mu\text{g/L}$ 、2.2 $\mu\text{g/L}$ 、0.4 $\mu\text{g/L}$ 、3.5 $\mu\text{g/L}$ 和 0.4 $\mu\text{g/L}$ ，再现性限分别为 0.68 $\mu\text{g/L}$ 、17 $\mu\text{g/L}$ 、0.7 $\mu\text{g/L}$ 、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 $\mu\text{g/L}$ ~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 0.10 $\mu\text{g/L}$ 、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 -7.3%~3.1%、-7.1%~2.9%、-1.8%~0.5%、-4.9%~2.7%和 -4.5%~0.6%，相对误差最终值分别为 -1.5% \pm 7.6%、-1.6% \pm 7.8%、-4.0% \pm 1.6%、-0.6% \pm 5.0%和 -1.3% \pm 3.6%。

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：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% \pm 10%、98.5% \pm 8.6%、99.4% \pm 8.8%、97.7% \pm 7.2%和 88.0% \pm 16%。

7 家实验室对加标浓度为 1.00 $\mu\text{g/L}$ ~500 $\mu\text{g/L}$ 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 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 每 20 个或每批次样品（少于 20 个）应至少测定 1 个平行双样。平行双样测定结果的相对偏差应在 \pm 25%以内。

11.4 每 20 个或每批次样品（少于 20 个）应至少测定 1 个基体加标样品或质控用有证标准物质。加标回收率应控制在 70%~120%之间，有证标准物质测定值应在给定的不确定度范围内或与真值的相对误差在±5%以内，浓度低于 5.00 μg/L 的有证标准物质测定值应在给定的不确定度范围内或与真值的相对误差在±10%以内。



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。

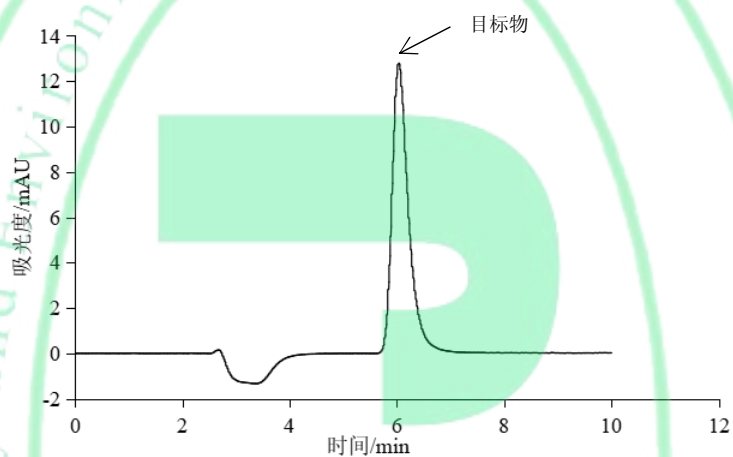


图 A.1 六价铬衍生物离子色谱图 (参考条件 I, 进样量 1000 μL)

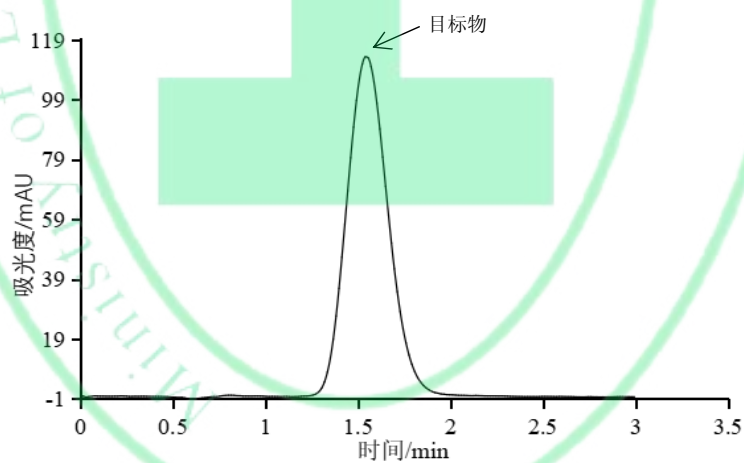


图 A.2 六价铬衍生物离子色谱图 (参考条件 II, 进样量 200 μL)

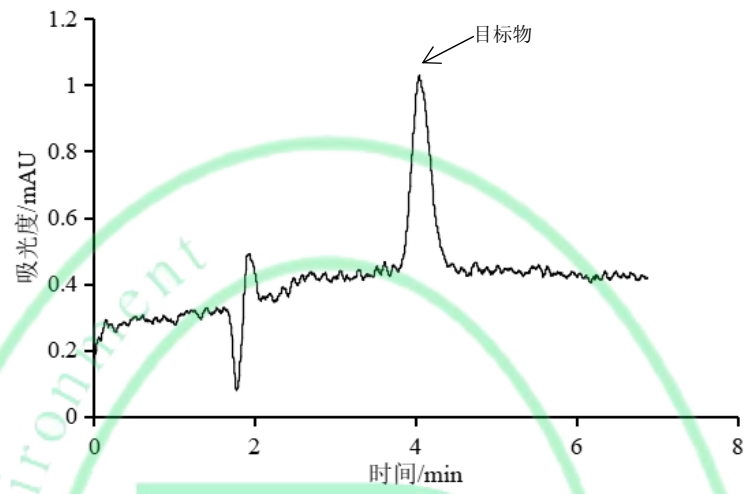


图 A.3 六价铬衍生物离子色谱图（参考条件III，进样量 50 μL ）

附 录 B
(资料性附录)
方法精密度和正确度

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 ($\mu\text{g/L}$)	平均值 ($\mu\text{g/L}$)	实验室内相对 标准偏差 (%)	实验室间相对 标准偏差 (%)	重复性限 ($\mu\text{g/L}$)	再现性限 ($\mu\text{g/L}$)
0.10	0.10	1.3~11	4.1	0.01	0.01
5.00	4.92	0.2~7.5	2.0	0.40	0.65
43.9	43.7	0.2~1.9	0.7	1.1	3.2
111	110	0~1.4	0.6	2.1	5.9
450	448	0.1~0.9	0.3	5.1	10

表 B.2 实际样品精密度验证数据汇总表

样品类型	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标后样品测 定均值 ($\mu\text{g/L}$)	实验室内 相对标准偏差 (%)	实验室间相对标 准偏差 (%)	重复性限 ($\mu\text{g/L}$)	再现性限 ($\mu\text{g/L}$)
地表水	5.00	5.00	0.2~2.2	1.3	0.21	0.68
地下水	50.0	103	0~1.1	0.7	2.2	17
生活污水	5.00	5.0	0.5~7.0	2.0	0.4	0.7
工业废水 (1#)	50.0	86.2	0.1~3.1	1.0	3.5	13
工业废水 (2#)	1.00~500	—	0~5.0	—	—	—
海水	1.00	2.0	2.0~18	5.0	0.4	1.1

注：ND 表示未检出。地表水进样量为 1 000 μL ，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。非统一的工业废水包括机械元件制造业废水、皮革行业废水、钛合金行业废水、石油化工废水、热电厂废水、钢铁行业废水和印染行业废水。

表 B.3 方法正确度验证数据汇总表

标准溶液或标样品 ($\mu\text{g/L}$)	测定浓度 ($\mu\text{g/L}$)	平均值 ($\mu\text{g/L}$)	相对误差 (%)	相对误差最终值 (%)
0.10	0.09~0.10	0.10	-7.3~3.1	-1.5 \pm 7.6
5.00	4.64~5.14	4.9	-7.1~2.9	-1.6 \pm 7.8
43.9	41.8~45.1	43.7	-4.9~2.7	-0.6 \pm 5.0
111	106~112	110	-4.5~0.6	-1.3 \pm 3.6
450	442~452	448	-1.8~0.5	-4.0 \pm 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	0.6~1.2	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。非统一的工业废水包括机械元件制造业废水、皮革行业废水、钛合金行业废水、石油化工废水、热电厂废水、钢铁行业废水和印染行业废水。