

附件三：

《水质 六价铬的测定 流动注射分析-分光光度法》（征求意见稿）

编 制 说 明

《水质 六价铬的测定 流动注射分析-分光光度法》编制组

二〇一一年十一月

项 目 名 称：水质 六价铬的测定 连续流动分析和流动注入分析法

项目统一编号：956

承 担 单 位：福州市环境监测站

编制组主要成员：金致凡、徐翠莲、陈峰、黄梅芳、林秀珍、林志鹏、

杨芳、黄盛楠

标准所技术管理负责人：黄翠芳、周羽化

标准处项目负责人：谷雪景

目 录

1 项目背景.....	1
1.1 任务来源.....	1
1.2 工作过程.....	1
2 标准制修订的必要性分析.....	1
2.1 六价铬的环境危害.....	1
2.1.1 六价铬的基本理化性质.....	1
2.1.2 六价铬的环境危害.....	2
2.2 相关环保标准和环保工作的需要.....	2
3 国内外相关分析方法研究.....	3
3.1 主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究.....	3
3.2 国内相关分析方法研究.....	5
3.3 污染物分析方法的最新进展.....	5
3.3.1 六价铬分析方法进展.....	5
3.3.2 流动注射法的优势.....	6
4 标准制修订的基本原则和技术路线.....	6
4.1 标准制修订的基本原则.....	6
4.2 标准制修订的技术路线.....	6
5 方法研究报告.....	7
5.1 方法研究的目标.....	7
5.2 方法原理.....	8
5.3 试剂和材料.....	8
5.4 仪器和设备.....	10
5.5 干扰和消除.....	10
5.6 样品.....	11
5.7 分析步骤.....	11
5.8 结果计算与表示.....	15
5.9 质量控制和质量保证.....	15
5.10 注意事项.....	16
6 方法验证.....	16
6.1 方法验证方案.....	16
6.2 方法验证过程.....	17
6.3 方法验证结论.....	17
7 本标准的实施意义.....	17
8 参考文献.....	18
附一：方法验证报告.....	20

《水质 六价铬的测定 流动注射分析—分光光度法》

编制说明

1 项目背景

1.1 任务来源

2007 年 6 月，原国家环境保护总局公布了《关于下达 2007 年度国家环境保护标准制修订项目计划的通知》（环办函[2007]544 号），并于 2008 年 3 月下达了编制《水质 六价铬的测定 连续流动分析和流动注入分析法》项目计划，项目统一编号为 956，该项目的承担单位为福州市环境监测站。

1.2 工作过程

1.2.1 成立标准编制组和编写开题报告

2008 年 3 月，我站接到制订《水质 六价铬的测定 连续流动分析和流动注射分析法》的任务后，立即成立了标准编制组。随后标准编制组查阅了国内外相关标准文献资料，对国内环境监测系统的相关仪器设备使用情况进行调研，结合本站的实际情况，确定标准研制方向、标准制订技术路线，编写了标准开题论证报告并开展初步实验，根据实验结果编写了标准草案。

1.2.2 开题论证会

2010 年 10 月，由环境保护部科技标准司组织召开了《水质 六价铬的测定 连续流动分析和流动注入分析法》的开题论证会，会上建议鉴于“连续流动分析法”和“流动注入分析法”原理不同，将标准名称修改为“水质 六价铬的测定 流动注射分析-分光光度法”。

1.2.3 实验室内研究工作和组织 5 家实验室进行方法验证

2010 年 11 月~2011 年 6 月，标准编制组依据开题论证会议意见和建议，完善了标准制定的技术路线，制定了合理的试验方案，开展了大量的试验工作。形成了标准草案和编制说明，以及方法验证方案，并组织 5 家实验室进行了方法验证。

1.2.4 编写标准征求意见稿和编制说明

2011 年 7 月，标准编制组在标准草案基础上，按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）的相关要求，编写完成标准征求意见稿和编制说明。

2 标准制修订的必要性分析

2.1 六价铬的环境危害

2.1.1 六价铬的基本理化性质

铬有多种价态形式，可以显示从 0 价到+6 价的多种价态。但在这些价态中，只有+3 价和+6 价的铬足够稳定，因此在自然界中铬只以三价铬和六价铬的形式存在。

六价铬在水溶液中与三价铬不一样，它一般不形成络合物，在任何 pH 值下都有很好的溶解性。六价铬在水溶液中随着溶液的 pH 值以及浓度不同而以不同的离子形态存在。在低浓度时，六价铬主要以 H_2CrO_4 、 HCrO_4^- 以及 CrO_4^{2-} 的形态存在，这三种形态在水溶液中随着 pH 值的不同而相互转换。

2.1.2 六价铬的环境危害

铬广泛存在于天然环境中，在地壳中含量约为 0.01%，铬的化合物常见的有三价和六价，一般认为三价铬对人体的毒性不大，少量的三价铬甚至是人体必须的微量元素。而六价铬有强毒性，易被人体内许多组织和器官的细胞吸收而积累，可干扰人体内很多重要的酶的活性，损害肝脏和肾脏，是公认的致癌物质，其对人体的毒性远大于三价铬，半致死量 ED50 是三价铬的 100 倍。过量的（超过 10ppm）六价铬对水生物有致死作用。铬的工业污染源主要来自矿石加工、金属表面处理、皮革鞣制、印染印刷等行业的废水，已被环保部门列为实施总量控制的指标之一。我国的《污水综合排放标准》（GB8978-1996）将六价铬列入第一类污染物名单，欧盟《电气、电子设备中限制使用某些有害物质指令》中明文规定，六价铬含量不能超过 0.1%（1000PPM）。由此可见，六价铬对人体健康及环境的危害相当大。

2.2 相关环保标准和环保工作的需要

水质监测项目根据水体功能和污染源的类型不同而不尽相同，六价铬毒性很大，因此六价铬是水体污染的一项重要指标物。准确、快速测定环境中六价铬含量具有重要的现实意义，以便更好地为环境保护及环境治理工作提供真实可靠的科学依据。

我国现行的环境质量和排放标准中，涉及六价铬指标的要求见表 1。

表 1 相关水质标准对六价铬的要求

序号	标准名称	六价铬限值	监测方法
1	《地表水环境质量标准》 (GB 3838-2002)	I 类 $\leq 0.01\text{mg/L}$ ，II 类至 IV 类 $\leq 0.05\text{mg/L}$ ，V 类 $\leq 0.1\text{mg/L}$	GB7467-1987
2	《生活饮用水卫生标准》 GB5749-2006	0.05 mg/L	GB/T5750.6-2006
3	《渔业水质标准》 GB11607-1989	0.1mg/L	GB7467-1987
4	《地下水质量标准》 (GB 14848-1993)	I 类 $\leq 0.005\text{mg/L}$ ，IV 类 $\leq 0.1\text{mg/L}$ ，V 类 $> 0.1\text{mg/L}$	GB5750

序号	标准名称	六价铬限值	监测方法
5	《海水水质标准》 (GB3097-1997)	一类 $\leq 0.005\text{mg/L}$, IV类 $\leq 0.050\text{mg/L}$	GB7467-1987
6	《农田灌溉水标准》 (GB5084-1992)	水作 $\leq 0.1\text{mg/L}$, 旱作 $\leq 0.1\text{mg/L}$, 蔬菜 $\leq 0.1\text{mg/L}$	GB7467-1987
7	《污水综合排放标准》 (GB 8978-1996)	作为第一类污染物 $\leq 0.5\text{mg/L}$	GB7467-1987
8	《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB 18918-2002)	作为第一类污染物 $\leq 0.05\text{mg/L}$	GB7467-1987
9	《医疗机构水污染物排放标准》(GB 18466-2005)	预处理标准、排放标准 $\leq 0.5\text{mg/L}$	GB7467-1987
10	《纺织染整工业水污染物排放标准》(GB4287-1992)	I级 $\leq 0.5\text{mg/L}$, II级 $\leq 0.5\text{mg/L}$, III级 $\leq 0.5\text{mg/L}$	GB7467-1987
11	《污水海洋处置工程污染控制标准》(GB18486-2001)	$\leq 0.5\text{mg/L}$	GB7467-1987
12	《电镀污染物排放标准》(GB21900-2008)	现有污染源 $\leq 0.5\text{mg/L}$, 新污染源 $\leq 0.2\text{mg/L}$, 特别排放限值 $\leq 0.1\text{mg/L}$	GB7467-1987
13	《化学合成类制药工业水污染物排放标准》(GB21904-2008)	现有污染源 $\leq 0.5\text{mg/L}$	GB7467-1987
14	《油墨工业水污染物排放标准》(GB25463-2010)	现有污染源 $\leq 0.2\text{mg/L}$, 新污染源 $\leq 0.2\text{mg/L}$, 特别排放限值 $\leq 0.05\text{mg/L}$	GB7467-1987
15	《镁、钛工业污染物排放标准》(GB25468-2010)	现有污染源 $\leq 0.5\text{mg/L}$, 新污染源 $\leq 0.5\text{mg/L}$, 特别排放限值 $\leq 0.2\text{mg/L}$	GB7467-1987
16	《稀土工业污染物排放标准》(GB26451-2011)	现有污染源 $\leq 0.3\text{mg/L}$, 新污染源 $\leq 0.1\text{mg/L}$, 特别排放限值 $\leq 0.1\text{mg/L}$	GB7467-1987
17	《钒工业污染物排放标准》(GB26452-2011)	现有污染源 $\leq 0.5\text{mg/L}$, 新污染源 $\leq 0.5\text{mg/L}$, 特别排放限值 $\leq 0.5\text{mg/L}$	GB7467-1987

由表 1 可见, 在各质量标准中六价铬指标最低限值为 0.005 mg/L ; 各排放标准中六价铬指标最高排放限值为 0.5 mg/L , 其中《污水综合排放标准》(GB 8978-1996)、《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB 18918-2002) 中六价铬均作为一类污染物, 各类排放标准中要求六价铬一律在车间或车间处理设施排放口采样。

3 国内外相关分析方法研究

3.1 主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究

日本于 1989 年 JIS K0126-1989 颁布了 FIA 分析方法通则, 规定 FIA 装置应由送溶液、试样注入、操作、检测、管路及显示记录等部分组成; 试液、试剂载液在细管中形成连续的流动系统。在分析方法方面 JIS K0126 提出适合于 FIA 的各种方法, 只要反应体系、进液方法及测定方法按分析目的进行有效的组合, 便能得到各种适宜的分析方法。

通过标准查新，国外水质六价铬测定的相关方法标准主要有：

（1）流动分析方法：国际标准化组织于 2006 年颁布了《Water quality -- Determination of chromium (VI) -- Method using flow analysis (FIA and CFA) and spectrometric detection》(ISO23913: 2006)，即《水质 铬(VI)的测定 流动分析(CFA 和 FIA)分光光度法》。方法最低检出限为 0.005mg/L。

（2）非流动注射法：

- ISO 11083-1994 Water quality -- Determination of chromium (VI) -- Spectrometric method using 1,5-diphenylcarbazide (即：ISO 11083-1994 水质 铬(VI)的测定 用 1、5-二苯卡巴肼的光谱测定法)
- ISO 18412-2005 Water quality - Determination of chromium (VI) - Photometric method for weakly contaminated water (即：ISO 18412-2005 水质 光度法测定轻微污染水中铬(VI))
- EPA 7199 Determination of hexavalent chromium in drinkingwater, groundwater and industrial wastewater effluents by ion chromatography (即：EPA 7199 离子色谱法测定饮用水、地下水和工业废水废水中的六价铬)
- JIS K0400-65-20-1998 Water quality -- Determination of chromium (VI) -- Spectrometric method using 1,5-diphenylcarbazide (即：JIS K0400-65-20-1998 水质 铬(VI)的测定 用 1、5-二苯卡巴肼的光谱测定法)
- BS EN ISO 18412-2006 Water quality. Determination of chromium (VI) . Photometric method for weakly contaminated water (即：BS EN ISO 18412-2006 水质 六价铬(VI)测定 轻微污染水用光度测量法)
- BS 6068-2-47-1995 (R2004) Water quality. Physical, chemical and biochemical methods. Determination of chromium (VI) . Spectrometric method using 1,5-diphenylcarbazide BS 6068-2-47-1995 (R2004) (即：水质 第 2 部分:物理、化学和生物化学法 第 47 节:六价铬测定:1,5-二苯卡巴肼光谱法)
- DIN 38405-24-1987 German standard methods for the examination of water, waste water and sludge; anions (group D) ; photometric determination of chromium (VI) using 1,5-diphenylcarbonohydrazide (即：DIN 38405-24-1987 德国对水、废水和淤泥的统一检验法；阴离子(D 组)；用 1、5-二苯卡巴肼的光谱测定法测定铬(VI))

综观上述，国外非流动注射法以 1、5-二苯卡巴肼光谱法为主，即以二苯碳酰二肼分光光度法为主。

3.2 国内相关分析方法研究

我国现行采用的国标方法是《水质 六价铬的测定 二苯碳酰二肼分光光度法》(GB7467-1987)，适用于地面水和工业废水中的六价铬的测定，方法检出限为 0.004mg/L，测定上限浓度为 1.0mg/L。方法原理基本相同的还有：《地下水水质检验方法 二苯碳酰二肼分光光度法测定铬》(DZ/T 0064.17-1993)、《煤矿水中六价铬的测定方法》(MT/T 742.2-1997)、《城市污水 六价铬的测定 二苯碳酰二肼分光光度法》(CJ/T71-1999)。

六价铬水质自动在线监测仪技术要求 (HJ 609-2011) 提出了水中六价铬在线连续监测仪的技术要求。该标准采用连续回流分析-分光光度法，在酸性溶液中，Cr (VI) 与二苯碳酰二肼 (DPC) 反应生成紫红色 Cr-苯基偶氮碳酰肼配合物，于波长 540nm 处进行分光光度测定。

其它：《地下水水质检验方法 催化极谱法测定总铬和六价铬》(DZ/T 0064.18-1993)。

3.3 污染物分析方法的最新进展

3.3.1 六价铬分析方法进展

六价铬的分析测定方法有很多，仪器分析方法测定六价铬主要有光度分析法、化学发光法、原子光谱法、极谱法、直接电流法、流动注射分析法、中子活化法和同位素稀释质谱法等。目前发展的最新方法有电感耦合等离子体原子发射光谱法 (ICP - AES)、电感耦合等离子体质谱法 (ICP - MS)。光度分析法则以其灵敏度高，仪器价廉，操作简单，分析快速等优点而受到青睐，近年来在国内被广泛研究与使用。光度分析法包括分光光度法、动力学光度法、流动注射光度法、共振光散射法。

相对而言，分光光度法简便易行，是当今国内外六价铬分析的主要方法。可用于六价铬分光光度分析的显色剂有很多，如偶氮类试剂、二安替苯基甲烷类试剂以及苯基荧光酮类试剂等。在这些显色剂中应用得最多、最经典的是二苯碳酰二肼 (又称二苯卡巴肼)，它具有选择性强、灵敏度高、抗干扰等优点，广泛应用于在环保、轻工等领域的六价铬分析。但由于分光光度法基本上还是传统的手工分析方法，分析速度慢，有很大的改进余地。目前我国分析六价铬的标准方法为《水质 六价铬的测定 二苯碳酰二肼分光光度法》(GB 7467-87)，属于分光光度法。其原理是在酸性溶液中，六价铬与二苯碳酰二肼反应生成紫红色化合物，于波长 540nm 处进行在线分光光度法测定。

3.3.2 流动注射法的优势

流动注射分析法（FIA, flow injection analysis）是 20 世纪 70 年代诞生并迅速发展起来的溶液自动在线处理及测定的现代分析技术，由丹麦学者 Ruzicka 和 Hansen 教授于 1974 年首次提出。这种技术是在封闭的管路中，由注入阀控制向连续流动的载液流断续地注入一定体积的试样，试样和试剂在分析模块中按特定的顺序和比例混合、反应，在非完全反应的条件下，进入流动检测池进行光度检测，测定试样中被测物质含量。一般认为流动注射具有三大要素，即试样注入、试样带的受控分散、混合过程和反应时间高度再现。它具有分析速度快、灵敏度高、重现性好、耗用试剂少、操作简单、自动化程度高等优点，特别适用于大批量环境样品的分析，可实现多组分的同时测定，是溶液分析技术的一次重大变革。

近年来，应用流动注射法分析测定铬的研究也得到了广泛重视，其中最为成熟的方法是将流动注射法与采用二苯碳酰二肼显色体系的经典分光光度法相结合，其方法原理等同国家标准方法，具有试剂和试样消耗量少、精密度高、快速等系列优点，应用前景十分广阔。据了解，美国 Lachat 仪器公司、美国 OI 仪器公司、北京吉天仪器有限公司等仪器厂商开发了流动注射仪六价铬分析模块并投入应用，方法原理基本相同。

4 标准制修订的基本原则和技术路线

4.1 标准制修订的基本原则

本标准依据《国家环境保护标准制修订工作管理办法》和 HJ 168 《环境监测分析方法标准制订技术导则》的要求，参照国家标准《水质 六价铬的测定 二苯碳酰二肼分光光度法》（GB7467-1987），以国内外文献为基础而编制。

（1）本方法的检出限为 0.001mg/L，能够满足《地表水环境质量标准》（GB 3838—2002）、《生活饮用水卫生标准》（GB5749—2006）、《渔业水质标准》（GB11607—1989）、《地下水质量标准》（GB 14848-1993）、《农田灌溉水标准》（GB5084—92）、《污水综合排放标准》（GB 8978-1996）等环保标准和环保工作的要求；

（2）本方法基本原理等同于《水质 六价铬的测定 二苯碳酰二肼分光光度法》（GB7467-1987），方法准确可靠，满足各项方法特性指标的要求；

（3）本方法易于推广使用，具有可行性和可操作性。

4.2 标准制修订的技术路线

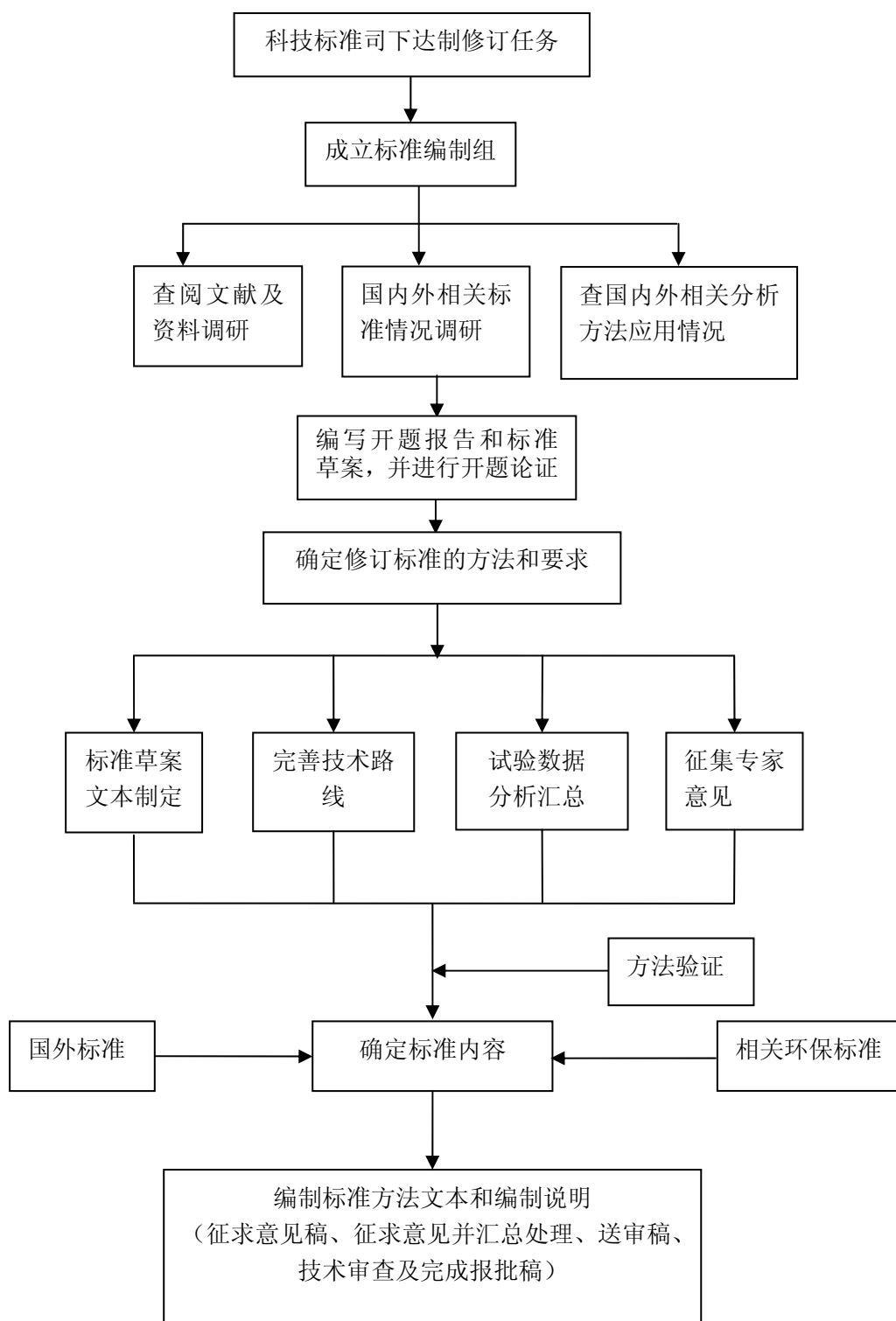


图1 本标准制订的技术路线图

5 方法研究报告

5.1 方法研究的目标

(1) 确定方法的适用范围：地表水、地下水、生活污水和工业废水中六价格的测定。

(2) 通过本标准的制订, 使监测方法的检出限、精密度、准确度等满足《地表水环境质量标准》(GB3838-2002)、《污水综合排放标准》(GB8978-1996) 等相关环保标准和重点环保工作中对六价铬的测定要求。

5.2 方法原理

本标准是利用流动注射分析仪完成水中六价铬含量测试的分析方法。

流动注射分析仪工作原理是将一定体积的样品注射到一个流动的、无空气间隔的试剂溶液连续载流中, 样品与试剂在分析模块中按特定的顺序和比例混合、反应, 在非完全反应的条件下, 进入流动检测池进行光度检测, 定量地测定试样中被测物质的含量。

方法化学反应原理和国标方法基本相同, 即在酸性溶液中, 六价铬与二苯碳酰二肼反应生成紫红色化合物, 于波长 540nm 处进行在线分光光度法测定。

5.3 试剂和材料

本方法化学反应原理等同于《水质 六价铬的测定 二苯碳酰二肼分光光度法》(GB 7467-87)。所不同的是: 标准 GB 7467-87 中样品中加 0.5ml (1+1) 硫酸溶液和 0.5ml (1+1) 磷酸溶液, 二苯碳酰二肼显色剂中不加酸; 而本方法中将硫酸、磷酸 (比例为 1:1) 直接加入二苯碳酰二肼显色剂中。

5.3.1 混酸体系的确定

编制组最早确定流动注射方法所用的酸为仪器厂家所要求的 80 ml 浓硫酸, 开题论证会上专家建议应该用硫酸、磷酸混酸体系, 以消除水样中三价铁离子的干扰。后将硫酸、磷酸比例确定为 1:1, 参照标准 GB 7467-87 中硫酸、磷酸比例为 1:1, 同时参照标准《水质 铬(VI)的测定 流动分析 (CFA 和 FIA) 分光光度法》(ISO 23913:2006) 中硫酸用 29 ml、磷酸用 31 ml, 比例接近 1:1, 结合仪器厂家推荐用 80 ml 的浓硫酸, 为保证酸性条件满足要求, 所以我们确定用硫酸 40 ml 和磷酸 40 ml。随后所得到的实验数据也证实了: 在此条件下, 该方法的方法检出限、测定下限、精密度和准确度等特性指标都能得到满意的结果, 而且混酸体系的二苯碳酰二肼显色剂更稳定, 4℃下冷藏保存可达 1 个月。

5.3.2 显色剂所用介质的确定

标准 GB 7467-87、《生活饮用水标准检验方法 金属指标》GB/T5750.6-2006 和《水和废水监测分析方法》(第四版增补版) 中显色剂用丙酮配制, ISO 23913:2006 中显色剂用丙酮和丙醇配制, 流动注射仪器厂家方法用异丙醇配制, 一些文献资料提到用 95%乙醇配制。课题组通过实验, 发现用丙酮、异丙醇、乙醇配制显色剂所得到的方法特性指标均很理想, 具体参见表 2。本方法确定用丙酮配制显色剂, 主要是国标 GB 7467-87 及 GB/T5750.6-2006

均采用丙酮，而且它稳定性好，在 4℃下冷藏保存近 1 个月；而 ISO 23913:2006 中显色剂配制操作略为繁琐；用 95%乙醇配制，稳定性不理想，4℃下冷藏保存仅 2 周时间；用异丙醇配制，稳定性介于丙酮和乙醇之间。

表 2 不同介质的显色剂测定结果一览表

自配质控样 浓度	平行测定	丙酮	乙醇	异丙醇
0.360mg/L	1	0.360	0.358	0.362
	2	0.360	0.357	0.362
	3	0.359	0.357	0.361
	4	0.358	0.355	0.361
	5	0.358	0.354	0.360
	6	0.357	0.352	0.359
	均值 mg/L	0.359	0.356	0.361
	标准偏差 mg/L	0.001	0.002	0.001
	相对标准偏差%	0.28	0.56	0.28
	相对误差%	-0.28	-1.1	0.28
0.200 mg/L	1	0.200	0.199	0.200
	2	0.200	0.199	0.200
	3	0.199	0.198	0.200
	4	0.199	0.198	0.200
	5	0.199	0.198	0.199
	6	0.198	0.196	0.198
	均值 mg/L	0.199	0.198	0.200
	标准偏差 mg/L	0.001	0.001	0.001
	相对标准偏差%	0.5	0.5	0.5
	相对误差%	-0.5	-1.0	0
0.040 mg/L	1	0.0398	0.0394	0.0398
	2	0.0394	0.0392	0.0400
	3	0.0394	0.0393	0.0397
	4	0.0394	0.0393	0.0398
	5	0.0391	0.0389	0.0394
	6	0.0391	0.0389	0.0394
	均值 mg/L	0.0394	0.0392	0.0397
	标准偏差 mg/L	2.6×10^{-4}	2.2×10^{-4}	2.4×10^{-4}
	相对标准偏差%	0.65	0.56	0.60
	相对误差%	-1.5	-2.0	-0.75
备注	工作曲线 相关系数	$\gamma = 1.0000$	$\gamma = 0.99995$	$\gamma = 1.0000$

5.3.3 除气泡方式

由于分析系统若有气泡会干扰测定，因此除标准溶液外，全部溶液（包括用于配制标准

溶液的水)须除气。除气方法有两种,一是用氦气吹洗,使用 140KPa 的氦气在溶液中鼓泡 2-3 min;二是超声除气,将配制好的试剂一并放入超声波清洗器中,集中除气泡 30min。经实验验证,第一种除气方法时间短、效果更好。

5.4 仪器和设备

5.4.1 采用流动注射分析仪(配置六价铬化学反应模块)。包括自动进样器、化学分析单元、比色检测单元、数据处理单元。根据需要,可配置自动稀释器。

(1) 自动进样器:由取样针和样品盘构成。

(2) 化学分析单元:又称分析模块、通道,主要部件有:

试剂容器:采用耐热性、耐试剂侵蚀性良好的聚乙烯材料。

蠕动泵:有多个通道,可同时将试剂和试样从进样器输送到阀。泵管根据不同溶液选用聚氯乙烯或氟橡胶材质。

注射阀:阀体上装有采样环,通过采样环的长度控制采样体积。

反应管路:包括 0.5mm 至 0.8mm 内径的传输管,连接头和具有化学惰性的 T 型接头等。

(3) 光度检测器:带有 10mm 光程的流通池、540nm 的滤光片。

(4) 数据处理单元:光电信号转换器、计算机和打印机。

5.4.2 流动分析仪的蠕动泵转速、泵管管径、加热温度等可按照仪器说明书选定,必要时根据实际检测情况进行调整。

5.5 干扰和消除

由于流动注射分析法的测定原理和使用的试剂与 GB7467 基本相同,因此,水样在测定过程中遇到的干扰基本一致,去除干扰的方法也相同,详见《水质 六价铬的测定 二苯碳酰二肼分光光度法》(GB 7467-87)。

GB 7467-87 提到二苯碳酰二肼分光光度法测定六价铬的干扰:“六价钼和汞也和显色剂反应,生成有色化合物,但在本方法的显色酸度下,反应不灵敏,钼和汞的浓度达 200 mg/L 不干扰测定。钒有干扰,其含量高于 4mg/L 即干扰显色,但钒与显色剂反应后 10min,可自行褪色。”钼和汞浓度达 200 mg/L 的污染源水样现实中几乎不存在,钒的污染源水样也很少,因此课题组选择水体中常见的铜和铁开展了一些实验,发现 Cu^{2+} 浓度为 5.0 mg/L,造成 2.5% 正干扰, Cu^{2+} 浓度为 10.0 mg/L,造成 10% 正干扰,对于清洁水体, Cu^{2+} 浓度较低,基本不干扰测定。而三价铁离子则通过混酸体系基本可以去除干扰。

5.6 样品

5.6.1 样品的采集与保存

按照 HJ/T91 和 HJ/T164 的相关规定进行实验室样品的采集。

实验室样品的采集应使用玻璃样品瓶。采集时，加入氢氧化钠溶液，调节样品 pH 值约为 8，并在采集后 24h 内测定。

5.6.2 试样的制备

样品中不含悬浮物、低色度的清洁地表水可直接测定；如含有悬浮物、重金属离子、氯和活性氯、有机及无机还原性物质，会干扰测定，具体消除干扰方法参见 GB7467。

5.7 分析步骤

本标准按照 HJ/T168 的要求确定分析步骤，一般包括仪器调试、校准、测定和空白试验。

5.7.1 仪器的调试

安装分析系统，按仪器说明书给出的最佳工作参数进行仪器的调试。按仪器规定的顺序开机后，所有试剂管路泵入水，检查整个分析流路的密闭性及液体流动的顺畅性。等基线走稳后（约 20 分钟），系统开始泵入试剂，等基线再次走稳后，开始校准和样品测试。

5.7.2 校准

校准曲线浓度点的确定：

最初课题组按照 GB 7467-87 中的校准曲线浓度点开展实验，浓度上限为 1.0 mg/L，得到的单次实验数据也非常理想，相关系数 >0.9995 ，但连续多次实验后，发现高浓度六价铬与二苯碳酰二肼反应生成的紫红色化合物会累积吸附在比色池上，不容易清洗，干扰测定。我们结合仪器六价铬模块推荐的上限浓度为 0.4 mg/L，通过实验逐步降低测定浓度上限，在浓度上限为 0.60 mg/L 处能得到稳定、有效的数据。

（1）标准系列的制备

向一系列 250mL 容量瓶中分别加入 0、2.5、5.0、12.5、25.0、50.0、100.0、150.0mL 铬标准溶液，用去离子水稀释至标线并混匀，形成 0mg/L、0.01mg/L、0.02mg/L、0.05mg/L、0.10mg/L、0.20 mg/L、0.40、0.60mg/L 系列标准溶液。

（2）初始校准曲线的绘制

取约 10mL 标准系列溶液，分别置于样品杯中，由进样器按程序依次取样，得到不同浓度六价铬的信号值（峰面积）。以测定信号值（峰面积）为纵坐标，对应的六价铬质量浓度

为横坐标，绘制标准曲线。见表 3。

表 3 六价铬空白值测定及校准曲线的绘制

日期		空白	空白	1	2	3	4	5	6	7	8
第一天	含量 (mg/L)	0	0	0	0.010	0.020	0.050	0.100	0.200	0.400	0.600
	峰面积	-0.014	-0.014	-0.015	0.110	0.224	0.557	1.126	2.290	4.528	6.375
	标准曲线	$y = -2.6502x^2 + 12.31x - 0.0342$									
第二天	含量 (mg/L)	0	0	0	0.010	0.020	0.050	0.100	0.200	0.400	0.600
	峰面积	-0.001	-0.001	-0.012	0.116	0.242	0.533	1.073	2.151	4.227	5.870
	标准曲线	$y = -2.9832x^2 + 11.647x - 0.0204$									
第三天	含量 (mg/L)	0	0	0	0.010	0.020	0.050	0.100	0.200	0.400	0.600
	峰面积	0	0	0.023	0.118	0.208	0.478	0.986	2.028	3.963	5.513
	标准曲线	$y = -2.6545x^2 + 10.851x - 0.017$									
第四天	含量 (mg/L)	0	0	0	0.010	0.020	0.050	0.100	0.200	0.400	0.600
	峰面积	0	0	-0.009	0.117	0.280	0.522	1.068	2.072	3.500	4.852
	标准曲线	$y = -4.5423x^2 + 10.719x + 0.0266$									
第五天	含量 (mg/L)	0	0	0	0.010	0.020	0.050	0.100	0.200	0.400	0.600
	峰面积	0	0	-0.010	0.102	0.206	0.497	1.020	2.102	3.906	5.412
	标准曲线	$y = -4.5423x^2 + 10.719x + 0.0266$									
		第一天		第二天		第三天		第四天		第五天	
	空白测定结果 (mg/L)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

5.7.3 测定和空白试验

进行样品分析时，当试剂等实验条件没有变化时，不必每批样品都做校准曲线，可以采用带 2 个标准点的方式来保证样品分析的准确性。但每批样均要带全程序空白样。

按照与绘制校准曲线相同测定条件下，取 10mL 试样和 10mL 实验用水进行测定。记录测定信号值（峰面积）。

5.7.4 方法检出限的测定

按照样品分析的全部步骤，对浓度值（或含量）为估计方法检出限 2-5 倍的样品进行 7 次平行测定。计算 7 次平行测定的标准偏差，按公式 A.1 计算方法检出限。

$$MDL = t_{(n-1,0.99)} \times S \quad (\text{公式 A. 1})$$

式中：MDL——方法检出限；

n——样品的平行测定次数；

t——自由度为 n-1，置信度为 99%时 t 分布；

S——n 次平行测定的标准偏差。

连续分析 7 个样品，在 99%的置信区间，t 值为 3.143

方法编制单位和 5 家验证单位对方法的检出限都进行了测定。

方法编制单位实验室内检出限见表 4。

表 4 方法检出限、测定下限测试数据

平行样品编号		试样	备注
测定结果 (mg/L)	1	0.00515	
	2	0.00548	
	3	0.00533	
	4	0.00564	
	5	0.00567	
	6	0.00545	
	7	0.00520	
平均值 $\bar{x}_i$ (mg/L)		0.00542	
标准偏差 S_i (mg/L)		0.00020	
t 值		3.143	
检出限 (mg/L)		0.00063	
测定下限 (mg/L)		0.00254	
注：i 为实验室编号。			

5.7.5 方法精密度和准确度

方法编制单位和 5 家验证单位对方法的精密度和准确度都进行了测定。

(1) 方法编制单位实验室内精密度测定见表 5。

表 5 精密度测定结果

平行号		试样			备注
		浓度 1	浓度 2	浓度 3	
测定结果 (单位)	1	0.0569	0.305	0.542	
	2	0.0569	0.305	0.543	
	3	0.0568	0.306	0.544	
	4	0.0569	0.306	0.544	
	5	0.0570	0.305	0.543	
	6	0.0564	0.305	0.544	
平均值 $\bar{x}_i$ (mg/L)		0.0568	0.305	0.543	
标准偏差 S_i (mg/L)		0.0002	0.0005	0.0008	
相对标准偏差 RSD_i		0.376%	0.169%	0.150%	
注 1：浓度（含量）1<浓度（含量）2<浓度（含量）3。					
注 2：i 为实验室编号。					

(2) 方法编制单位实验室内准确度测定见表 6。

表 6 国家有证标准物质测定结果

平行号		有证标准物质			备注
		浓度 1	浓度 2	浓度 3	
测定结果 (单位)	1	0.406	0.0601	0.125	
	2	0.409	0.0598	0.126	
	3	0.408	0.0591	0.126	
	4	0.406	0.0595	0.126	
	5	0.408	0.0590	0.127	
	6	0.408	0.0593	0.128	
平均值 $\bar{x}_i$ (mg/L)		0.408	0.0595	0.126	
有证标准物质浓度 μ^a (mg/L)		0.396	0.0603	0.130	
相对误差 RE_i		2.90%	-1.40%	-2.72%	
注: i 为实验室编号。					
^a 国家有证标准物质/标准样品的标准值±不确定度。					

(3) 方法编制单位实验室内实际样品测定, 见表 7。

表 7 实际样品加标测试数据

平行号		实际样品								备注
		样品 1 (地表水)		样品 2 (地下水)		样品 3 (生活污水)		样品 4 (工业废水)		
		样品	加标样 品	样品	加标样 品	样品	加标 样品	样品	加标 样品	
测定 结果 (mg/L)	1	0.0232	0.0423	0.00167	0.0106	0.00558	0.0162	0.0129	0.0301	
	2	0.0228	0.0423	0.00100	0.0112	0.00634	0.0161	0.0104	0.0307	
	3	0.0228	0.0421	0.00188	0.0108	0.00586	0.0162	0.0129	0.0283	
	4	0.0231	0.0428	0.00157	0.0140	0.00587	0.0158	0.00960	0.0312	
	5	0.0222	0.0421	0.00141	0.0111	0.00576	0.0158	0.00940	0.0284	
	6	0.0232	0.0417	0.00198	0.0105	0.00617	0.0160	0.00949	0.0306	
平均值 x_i 、 y_i (mg/L)		0.0229	0.0422	0.00159	0.0114	0.00593	0.0160	0.0108	0.0299	
加标量 μ (ug)		2		1		1		2		
加标回收率 P_i		96.5%		98.1%		101.7%		95.5%		
注 1: x_i 为实际样品测试均值, y_i 为加标样品测试均值。										
注 2: i 为实验室编号。										

5.7.6 方法比对

选择地表水、地下水、生活污水、工业废水等不同类型的水样, 采用国家标准《水质 六价格的测定 二苯碳酰二肼分光光度法》(GB7467-1987) 和流动注射分析法进行方法比对测试, 测试结果见表 8。经 t 检验, 流动注射分析法与国家标准《水质 六价格的测定 二苯碳酰二肼分光光度法》(GB7467-1987) 对水样的六价格测定结果无明显差异。($t_{0.05(11)}=2.201$, $t=0.265 < t_{0.05(11)}$)。

表 8 与国标方法比对测试数据

样品	流动注射法	二苯碳酰二肼分光光度法	相对误差 (%)
地表水	0.0196	0.0184	6.5%
地下水	0.002	0.004L	0.0%
生活污水	0.002	0.004L	0.0%
工业废水 1	0.348	0.340	2.4%
工业废水 2	0.068	0.071	-4.2%
工业废水 3	0.149	0.152	-2.0%
工业废水 4	0.129	0.133	-3.0%
工业废水 5	0.27	0.275	-1.8%
0.060 mg/L (自配)	0.060	0.060	-0.5%
0.100 mg/L (自配)	0.1	0.099	1.0%
0.300 mg/L (自配)	0.303	0.302	0.3%
0.130 mg/L(标准物质)	0.13	0.129	0.8%

5.8 结果计算与表示

本标准采用校准曲线来定量水样中六价铬浓度。由于流动分析仪测量信号值和水样中的六价铬浓度一一对应关系可以是一次线性关系，也可以是二次线性关系（因不同仪器对于线性关系的表达方式不同）。因此，本标准未将校准曲线公式固定表达，仅提出若在曲线范围内，根据六价铬测定信号值（峰面积）在校准曲线上直接查出，若水样中的六价铬浓度超出曲线范围，则稀释的水样六价铬浓度的计算按照公式 $\rho = \rho_1 \times f$ 。式中： ρ ——样品中六价铬的浓度，mg/L； ρ_1 ——由校准曲线查得的六价铬的浓度，mg/L； f ——样品稀释比。

在校准曲线范围内计算结果，不得任意外延曲线。

5.9 质量控制和质量保证

监测分析实验室的质量保证和质量控制应符合 HJ/T91 中的规定。

5.9.1 漂移校正

漂移校正用校准曲线的一个浓度点（一般采用第三浓度点），来检查仪器灵敏度和线性，一般每分析 10 个样品做校正。测试期间，测定值与标准值的相对误差应小于 10%，否则，则应重置校准曲线，再进行样品分析。

5.9.2 空白检查

每批样品分析须带 1 个全程序空白，以实验用水代替水样，按与样品完全相同的方法进行分析，要求空白值不得超过方法检出限，若超出，则说明实验用水、实验室环境、试剂、容器等或被污染，须查明原因，在继续分析样品前必须校正。

5.9.3 相关性检验

校准曲线的相关系数 $r \geq 0.999$ 。

5.9.4 精密度控制

每批样品分析应做10%的室内平行双样，样品较少时，每批样品应至少做一份样品的平行双样。测定的平行双样允许差符合规定质控的样品，最终结果以双样测试值的均值报出。若双样测试值超过规定允许差时，在样品保质期内，增加测试次数，取允许差符合质控指标的两个测定值的均值报出。

5.9.5 准确度控制

采用标准物质或质控样品作为准确度控制手段，每批样品分析应带有一个已知浓度的质控样品（QC），实验室自行配制的质控样，测试结果应控制在90%~110%，标准物质测试结果应控制在95%~105%。实验室自行配制的质控样，要注意与国家标准物质的比对。

每批样品分析应做10%的加标回收样（MS），加标浓度为原样品浓度的0.5倍~2倍，加标后的总浓度不超过方法的测定上限浓度值，加标回收率应在80~120%之间。

5.10 注意事项

5.10.1 使用的玻璃器皿（容量瓶、移液管）应为 A 级。所有玻璃器皿内壁须光洁，以免吸附铬离子。不得用重铬酸钾洗液洗涤。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。

5.10.2 样品检测的系统参数，应根据实际情况调整到最佳值。

5.10.3 为了降低基线，应使用尽可能纯净的试剂。

5.10.4 试剂和环境温度影响分析结果，应使冰箱贮存的试剂温度达到室温后再行分析，分析过程中室温应保持稳定。

5.10.5 分析完毕后，应泵入去离子水通过所有的管路 10 分钟，将管路中的试剂冲洗干净；而后将管线取出泵入空气，使管路干燥。

5.10.6 长期不用时，应将流动检测池中的滤光片取下放入干燥器中，防尘防湿。

6 方法验证

6.1 方法验证方案

6.1.1 参与方法验证单位及验证人员情况

本方法验证单位通过筛选确定，分别选择在国内 5 家使用流动注射分析仪较早，有丰富实践经验的单位进行验证工作。

参与方法验证的实验室有：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，在区域和水平上有代表性，以上实验室分析人员均具有中等以上操作水平和实验经验，实验设备符合方法要求。

6.1.2 方法验证方案

按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168）的规定，组织 6 家有资质的实验室进行验证，经过调查和筛选，符合条件的实验室只选择了 5 家。验证工作主要内容开展方法检出限、测定下限、方法精密度及准确度等一系列试验。

（1）方法检出限的测定：按照样品分析的全部步骤，对浓度值为估计方法检出限值 2~5 倍的样品进行 7 次平行测定。计算 7 次平行测定的标准偏差，计算方法检出限。

（2）精密度的验证：各验证实验室采用高、中、低 3 种不同浓度的样品平行测定 6 次，分别计算不同浓度样品的平均值、标准偏差和相对标准偏差。

（3）准确度的验证：各验证实验室使用我单位统一发放的 3 种浓度六价铬国家有证标准物质进行分析测定确定准确度，对 4 种类型的实际样品（验证单位自行采样）加标分析测定确定准确度，每个样品平行测定 6 次，分别计算不同浓度实际样品的平均值和加标回收率。

6.2 方法验证过程

（1）《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168），我单位编制了方法验证作业指导书和方法验证报告表，与方法草案、国家有证标准物质、高浓度标准溶液统一分发至各验证单位，实际样品由各验证单位采集。

（2）与验证单位确定验证时间。要求在方法验证前，参加验证的操作人员熟悉和掌握方法原理、操作步骤及流程；方法验证过程中所用的试剂和材料、仪器和设备及分析步骤应符合方法相关要求；进行数据记录、处理；最后按 HJ 168 的要求完成方法验证报告。

6.3 方法验证结论

根据各验证单位提供的验证报告，汇总统计，编制《方法验证报告》，见附一。5 家实验室验证结果表明，方法精密度和准确度统计结果能满足方法特性指标要求。

7 本标准的实施意义

本标准规定的流动注射分析分光光度法，其更适用于大批量样品的六价铬分析，与《水质 六价铬的测定 二苯碳酰二肼分光光度法》（GB7467-1987）相比，检出限值更低，线性范围拓展，同时具有较高的灵敏度、良好的精密度和准确度。因此，可广泛应用于环境监测

领域。通过本标准的制定，使我国环境分析方法中对于六价铬的水质分析又多了一种选择，对于流动注射分析有一个统一的规范化的技术准则和依据，从而推动我国环境监测向智能化、自动化方向不断发展。

8 参考文献

[1] 魏复盛，徐晓白，阎吉昌等编著.水和废水监测分析方法指南.上册，北京:中国环境科学出版社

[2] ISO23913: 2006 Water quality -- Determination of chromium (VI) -- Method using flow analysis (FIA and CFA) and spectrometric detection 水质 铬(VI)的测定 流动分析(CFA和FIA)法和光谱测定法

[3] GB7467-1987 水质 六价铬的测定 二苯碳酰二肼分光光度法

[4] 肖靖泽，赵萍，陈金辉.流动注射分光光度法测定水中痕量六价铬的研究.生命科学仪器，2007 第 5 卷/6 月刊:12-14

[5] 周日东，陈秀慧，郑倩倩等.流动注射分析法与分光光度法测定水中六价铬的比较.职业与健康，第 24 卷第 13 期，2008：1256-1257

[6] 翟庆洲，张晓霞，于辉等.近年来铬光度分析的某些进展.湿法冶金，Vol.25 No.4, 2006:218-221

[7] 邵玲，张稳婵，李华静.水样中六价铬的测定方法研究.计量与测试技术，第 34 卷第 7 期 2006:54-55

[8] 隋智慧，强西怀.流动注射光度法测定制革废水中微量铬(VI).中国皮革，第 31 卷第 17 期，2002:1-2

[9] 姜瑞芬,张新申.流动注射快速测定水样中 Cr(VI)的研究.皮革科学与工程, Vol.16 No.4,2006:27-32

[10] 黄丽，陈润秋，杨敏.连续流动分析法测定水质中六价铬的方法研究.中国卫生检验杂志第 14 卷第 6 期，2004：680-681

[11]齐文启,孙宗光.流动注射分析(FIA)及其在环境监测中的应用[J].现代科学仪器,1999, (1-2) :24-35

[12]肖文,余萍.间隔流动分析和流动注射分析在环境监测中的应用[J].环境科学动态,2003, (1) :40-42

[13] HJ/T 91—2002 地表水和污水监测技术规范

[14]《环境水质监测质量保证手册》编写组编，环境水质监测质量保证手册.第二版，北京：化学工业出版社

[15] HJ/T 168-2004 环境监测分析方法标准制订技术导则

[16] 国家环境保护总局《水和废水监测分析方法》编委会编，水和废水监测分析方法.第四版.增补版,北京:中国环境科学出版社

附一：

方法验证报告

方法名称：水质 六价铬的测定 流动注射分析-分光光度法

项目主编单位：福州市环境监测站

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

项目负责人及职称：金致凡/高工

通讯地址：福州市环境监测站 电话：0591- 87331549

报告编写人及职称：黄梅芳/高工

报告日期：2011 年 7 月 28 日

1 原始测试数据

1.1 实验室基本情况

附表 1-1 参加验证的人员情况登记表

验证实验室	实验室号	姓名	职称
北京市环境保护监测中心	1	马琳	高级工程师
		陆皓昀	助理工程师
福建省环境监测中心站	2	郭建军	高级工程师
		陈潇剑	助理工程师
甘肃省疾病预防控制中心	3	刘俊妮	副主任技师
		赵天莹	药师
广州市环境监测中心站	4	陆春霞	高级工程师
		邓海韬	助理工程师
延庆县环境保护监测站	5	康来钧	高级工程师
		张娟	工程师
		王卫华	工程师
		赵颖	工程师
		刘佳佳	助理工程师

附表 1-2 使用仪器情况登记表

验证实验室	仪器名称	规格型号	性能状况
北京市环境保护监测中心	流动注射自动分析仪	QC8500 型	正常
福建省环境监测中心站	流动注射自动分析仪	QC8000 型	正常
甘肃省疾病预防控制中心	全自动流动注射分析仪	FIA6000 型	正常
广州市环境监测中心站	流动注射自动分析仪	QC8000 型	正常
延庆县环境保护监测站	流动注射自动分析仪	FIA6000 型	正常

1.2 方法检出限、测定下限测试数据

附表 1-3 方法检出限、测定下限测试数据表（原始数据）

单位：mg/L

实验室号	测定值							$\bar{x}_i$	S_i	检出限	测定下限
	X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	X_6	X_7				
1	0.0102	0.0109	0.00998	0.0106	0.0101	0.0105	0.0100	0.0103	0.00035	0.001	0.004
2	0.00592	0.00599	0.00606	0.00585	0.00567	0.00558	0.00620	0.00590	0.00022	0.0007	0.003
3	0.00578	0.00586	0.00592	0.00624	0.00627	0.00642	0.00645	0.00613	0.00026	0.0008	0.003
4	0.00526	0.00472	0.00502	0.00497	0.00464	0.00512	0.00484	0.00494	0.00022	0.0007	0.003
5	0.00518	0.00539	0.00510	0.00493	0.00520	0.00511	0.00547	0.00520	0.00018	0.0006	0.003

1.3 方法精密度测试数据

5 家验证实验室测定不同浓度标准溶液的方法精密度数据分别见附表 1-4、附表 1-5、附表 1-6。

附表 1-4 精密度测试数据汇总表（0.060mg/L 原始数据）

单位：mg/L

实验 室号	测定值						$\bar{x}_i$	S_i	RSD _i %
	X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	X_6			
1	0.0600	0.0596	0.0593	0.0591	0.0592	0.0595	0.0594	0.0003	0.51
2	0.0596	0.0584	0.0582	0.0583	0.0585	0.0585	0.0586	0.0005	0.85
3	0.0552	0.0554	0.0561	0.0567	0.0567	0.0567	0.0561	0.0006	1.07
4	0.0633	0.0627	0.0632	0.0602	0.0622	0.0626	0.0624	0.0011	1.8
5	0.0584	0.0604	0.0598	0.0599	0.0620	0.0605	0.0602	0.0012	2.0

附表 1-5 精密度测试数据汇总表（0.300mg/L 原始数据）

单位：mg/L

实验 室号	测定值						$\bar{x}_i$	S_i	RSD _i %
	X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	X_6			
1	0.302	0.303	0.302	0.301	0.299	0.303	0.302	0.0015	0.50
2	0.303	0.304	0.304	0.303	0.302	0.302	0.303	0.0008	0.26
3	0.320	0.320	0.318	0.319	0.320	0.319	0.319	0.0007	0.22
4	0.292	0.293	0.294	0.294	0.297	0.299	0.295	0.0026	0.88
5	0.303	0.302	0.300	0.304	0.301	0.303	0.302	0.0015	0.50

附表 1-6 精密度测试数据汇总表（0.540mg/L 原始数据）

单位：mg/L

实验 室号	测定值						$\bar{x}_i$	S_i	RSD _i %
	X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	X_6			
1	0.533	0.545	0.544	0.546	0.543	0.547	0.543	0.005	0.92
2	0.540	0.542	0.542	0.542	0.541	0.540	0.541	0.0008	0.15
3	0.566	0.566	0.566	0.566	0.566	0.565	0.566	0.0004	0.071
4	0.534	0.531	0.540	0.536	0.539	0.535	0.536	0.0033	0.62
5	0.537	0.535	0.542	0.540	0.541	0.545	0.540	0.0036	0.67

1.4 方法准确度测试数据

5 家验证实验室对 3 个不同浓度水平的有证标准物质进行测定，测试数据分别见附表 1-7、附表 1-8、附表 1-9。5 家验证实验室对实际样品进行加标分析，每个实验室自选 4 种不同类型（地表水、地下水、生活污水、工业废水）的实际水样，每个水样取平行双份，其中一份不加标准溶液，另外一份加入标准溶液。每份平行测定 6 次。测试数据分别见附表 1-10、附表 1-11、附表 1-12、附表 1-13。

附表 1-7 有证标准物质 1 测试数据（原始数据）

单位：mg/L

实验 室号	测定值						$\bar{x}_i$	RE _i %
	X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	X_6		
1	0.0608	0.0608	0.0610	0.0608	0.0610	0.0598	0.0607	0.66
2	0.0627	0.0600	0.0593	0.0593	0.0595	0.0586	0.0599	-0.65
3	0.0576	0.0579	0.0576	0.0584	0.0589	0.0590	0.0582	-3.48

4	0.0632	0.0624	0.0620	0.0629	0.0634	0.0629	0.0628	4.1
5	0.0633	0.0631	0.0633	0.0624	0.0640	0.0635	0.0633	4.98
有证标准物质 μ 范围: 0.0603 $\pm$ 0.0042 (编号:203334)								

附表 1-8 有证标准物质 2 测试数据 (原始数据)

实验 室号			测定值	mg/L			$\bar{x}_i$	RE _i %
	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	X ₆		
1	0.130	0.129	0.131	0.130	0.130	0.130	0.130	0
2	0.131	0.131	0.130	0.130	0.129	0.129	0.130	0
3	0.127	0.127	0.127	0.128	0.129	0.130	0.128	-1.54
4	0.134	0.131	0.132	0.134	0.133	0.134	0.133	2.3
5	0.131	0.132	0.134	0.133	0.130	0.128	0.131	0.77
有证标准物质 μ 范围: 0.130 $\pm$ 0.005 (编号:203333)								

附表 1-9 有证标准物质 3 测试数据 (原始数据)

实验 室号	测定值 mg/L						$\bar{x}_i$	RE _i %
	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	X ₆		
1	0.405	0.405	0.404	0.404	0.403	0.404	0.404	2.02
2	0.400	0.400	0.401	0.397	0.395	0.402	0.399	0.76
3	0.395	0.395	0.396	0.398	0.398	0.396	0.396	0
4	0.388	0.390	0.391	0.390	0.390	0.390	0.390	-1.6
5	0.393	0.393	0.393	0.394	0.391	0.394	0.393	-0.76
有证标准物质 μ 范围: 0.396 $\pm$ 0.013 (编号: 203335)								

附表 1-10 实际样品 1 (地表水) 加标测试数据 (原始数据)

实验 室号	样品 1	测定值 mg/L						$\bar{x}_i$ mg/L	$\bar{y}_i$ mg/L	μ μg	P _i %
		X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	X ₆				
1	样品	0.0630	0.0639	0.0642	0.0642	0.0636	0.0626	0.0636	/	20	99.2
	加标样	0.142	0.142	0.144	0.143	0.143	0.143	/	0.143		
2	样品	0.00404	0.00319	0.00410	0.00357	0.00337	0.00329	0.00359	/	1	95.1
	加标样	0.0130	0.0129	0.0131	0.0132	0.0131	0.0135	/	0.0131		
3	样品	0.00602	0.00544	0.00532	0.00625	0.00568	0.00532	0.00567	/	0.5	104.3
	加标样	0.0158	0.0162	0.0157	0.0162	0.0166	0.0162	/	0.0161		
4	样品	0.00282	0.00270	0.00307	0.00279	0.00314	0.00327	0.00297	/	1	98.3
	加标样	0.0133	0.0127	0.0128	0.0121	0.0135	0.0123	/	0.0128		
5	样品	0.00382	0.00309	0.00365	0.00381	0.00426	0.00284	0.00358	/	1	106.2
	加标样	0.00970	0.00787	0.00744	0.00971	0.00950	0.00901	/	0.00887		

附表 1-11 实际样品 2 (地下水) 加标测试数据 (原始数据)

实验	样品 2	测定值 mg/L					$\bar{x}_i$	$\bar{y}_i$	μ	P _i
----	------	----------	--	--	--	--	-------------	-------------	-------	----------------

室号		X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	X_6			μg	(%)
1	样品	0.00220	0.00250	0.00213	0.00212	0.00247	0.00191	0.00222	/	0.5	92.8
	加标样	0.00446	0.00466	0.00460	0.00471	0.00449	0.00435	/	0.00454		
2	样品	0.0007L	0.0007L	0.0007L	0.0007L	0.0007L	0.0007L	0.0004	/	1	98.0
	加标样	0.0101	0.0100	0.00984	0.0104	0.0103	0.0105	/	0.0102		
3	样品	0.00626	0.00633	0.00608	0.00552	0.00611	0.00633	0.00610	/	0.5	99.0
	加标样	0.0168	0.0161	0.0158	0.0160	0.0153	0.0163	/	0.0160		
4	样品	0.00173	0.00199	0.00178	0.00181	0.00196	0.00176	0.00184	/	1	100.6
	加标样	0.0125	0.0119	0.0117	0.0120	0.0124	0.0107	/	0.0119		
5	样品	0.00199	0.00165	0.00211	0.00179	0.00228	0.00179	0.00194	/	1	105.6
	加标样	0.00732	0.00720	0.00650	0.00751	0.00699	0.00774	/	0.00721		

附表 1-12 实际样品 3（生活污水）加标测试数据（原始数据）

实验室号	样品 2	测定值 mg/L						$\bar{X}_i$	$\bar{Y}_i$	μ μg	P_i (%)
		X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	X_6	mg/L	mg/L		
1	样品	0.118	0.118	0.118	0.118	0.120	0.118	0.118	/	10	104
	加标样	0.221	0.222	0.219	0.222	0.226	0.219	/	0.222		
2	样品	0.00343	0.00310	0.00310	0.00337	0.00312	0.00314	0.00321	/	1	106.9
	加标样	0.0141	0.0139	0.0138	0.0138	0.0138	0.0141	/	0.0139		
3	样品	0.00478	0.00434	0.00464	0.00413	0.00409	0.00420	0.00436	/	0.5	99.4
	加标样	0.0145	0.0139	0.0146	0.0145	0.0143	0.0141	/	0.0143		
4	样品	0.00471	0.00452	0.00486	0.00525	0.00469	0.00510	0.00486	/	1	102.4
	加标样	0.0151	0.0144	0.0152	0.0157	0.0149	0.0151	/	0.0151		
5	样品	0.00501	0.00564	0.00513	0.00602	0.00554	0.00588	0.00554	/	2	101.3
	加标样	0.0131	0.0135	0.0136	0.0138	0.0133	0.0144	/	0.0136		

附表 1-13 实际样品 4（工业废水）加标测试数据（原始数据）

实验室号	样品 2	测定值 mg/L						$\bar{X}_i$	$\bar{Y}_i$	μ μg	P_i (%)
		X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	X_6	mg/L	mg/L		
1	样品	0.214	0.210	0.214	0.211	0.212	0.209	0.212	/	20	95.5
	加标样	0.401	0.404	0.401	0.402	0.405	0.407	/	0.403		
2	样品	0.0916	0.0906	0.0910	0.0906	0.0905	0.100	0.0924	/	10	100.6
	加标样	0.193	0.194	0.193	0.193	0.193	0.190	/	0.193		
3	样品	0.0866	0.0849	0.0834	0.0855	0.0861	0.0841	0.0851	/	2.0	104.8
	加标样	0.129	0.128	0.127	0.127	0.127	0.126	/	0.127		
4	样品	0.0105	0.00853	0.00977	0.00964	0.00986	0.00962	0.00965	/	2	95.2
	加标样	0.0284	0.0284	0.0282	0.0308	0.0290	0.0276	/	0.0287		
5	样品	0.0115	0.0123	0.0116	0.0128	0.0129	0.0129	0.0123	/	1	97.2
	加标样	0.0214	0.0228	0.0213	0.0225	0.0219	0.0215	/	0.0219		

2 方法验证数据汇总

2.1 方法检出限、测定下限汇总

附表 2-1 方法检出限、测定下限汇总表

实验室号	检出限 mg/L	测定下限 mg/L
1	0.001	0.004
2	0.0007	0.003
3	0.0008	0.003
4	0.0007	0.003
5	0.0006	0.003

结论：5 家实验室验证结果表明，本标准的检出限为 0.001mg/L，测定下限为 0.004mg/L。

2.2 方法精密度数据汇总

附表 2-2 精密度测试数据汇总表

实验 室号	浓度 1 (0.060mg/L)			浓度 2 (0.300mg/L)			浓度 3 (0.540mg/L)		
	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i %	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i %	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i %
1	0.0594	0.0003	0.51	0.302	0.0015	0.50	0.543	0.005	0.92
2	0.0586	0.0005	0.85	0.303	0.0008	0.26	0.541	0.0008	0.15
3	0.0561	0.0006	1.07	0.319	0.0007	0.22	0.566	0.0004	0.071
4	0.0624	0.0011	1.8	0.295	0.0026	0.88	0.536	0.0033	0.62
5	0.0602	0.0012	2.0	0.302	0.0015	0.50	0.540	0.0036	0.67
$\bar{x}$	0.0593			0.304			0.545		
S'	0.0023			0.0089			0.0122		
RSD'	3.879%			2.928%			2.239%		
重复 性限 r	0.00229			0.00441			0.00882		
再现 性限 R	0.00677			0.0252			0.0343		

结论：5 家实验室验证结果表明，本标准精密度能够满足相关要求。

2.3 方法准确度数据汇总

附表 2-3 标准物质测试数据汇总表

实验室号	标准物质 1	标准物质 2	标准物质 3
------	--------	--------	--------

	0.0603±0.00042 (编号:203334)		0.130±0.005 (编号:203333)		0.396±0.013 (编号:203335)	
	$\bar{x}_i$	RE _i (%)	$\bar{x}_i$	RE _i (%)	$\bar{x}_i$	RE _i (%)
1	0.0607	0.66	0.130	0	0.404	2.02
2	0.0599	-0.65	0.130	0	0.399	0.76
3	0.0582	-3.48	0.128	-1.54	0.396	0
4	0.0628	4.1	0.133	2.3	0.390	-1.6
5	0.0633	4.98	0.131	0.77	0.393	-0.76
$\overline{RE}$	1.13%		0.31%		0.10%	
$S_{\overline{RE}}$	3.47		1.40		1.39	

结论: 5家实验室分别对3个有证标准物质(203334 保证值为 $60.3 \pm 4.2 \mu\text{g/l}$, 203333 保证值为 $0.130 \pm 0.005 \text{mg/l}$, 203335 保证值为 $0.396 \pm 0.013 \text{mg/l}$) 进行测定, 相对误差分别为 $-3.48\% \sim 4.98\%$ 、 $-1.54\% \sim 2.30\%$ 、 $-1.60\% \sim 2.02\%$, 相对误差最终值为 $(1.13 \pm 6.94)\%$ 、 $(0.31 \pm 2.80)\%$ 、 $(0.10 \pm 2.78)\%$ 。

附表 2-4 实际样品加标测试数据汇总表

实验室号	样品 1	样品 2	样品 3	样品 4
	P_i (%)	P_i (%)	P_i (%)	P_i (%)
1	99.2	92.8	104	95.5
2	95.1	98.0	106.9	100.6
3	104.3	99.0	99.4	104.8
4	98.3	100.6	102.4	95.2
5	106.2	105.6	101.3	97.2
$\bar{P}$ (%)	100.6	99.2	102.8	98.7
$S_{\bar{P}}$	4.54	4.62	2.84	4.05

结论: 5家实验室分别对4种不同类型的实际样品(地表水、地下水、生活污水、工业废水) 进行加标分析测定, 加标回收率分别为: $95.1\% \sim 106.2\%$ 、 $92.8\% \sim 105.6\%$ 、 $99.4\% \sim 106.9\%$ 、 $95.2\% \sim 104.8\%$, 加标回收率最终值: $(100.6 \pm 9.08)\%$ 、 $(99.2 \pm 9.24)\%$ 、 $(102.8 \pm 5.68)\%$ 、 $(98.7 \pm 8.10)\%$ 。

3 方法验证结论

5家实验室验证结果表明, 方法的检出限为 0.001mg/L , 测定下限为 0.004mg/L 。方法具有较好的重复性和再现性。加标回收率为 $92.8\% \sim 106.9\%$, 能满足方法特性指标要求。