

中华人民共和国国家环境保护标准

HJ□□□-201□

水质 六价铬的测定 流动注射分析
-分光光度法

Water quality-Determination of chromium(VI) by flow injection
analysis (FIA) and spectrophotometric method

(征求意见稿)

201□-□□-□□发布

201□-□□-□□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.....	1
5 试剂和材料.....	2
6 仪器和设备.....	2
7 样品.....	2
8 分析步骤.....	2
9 结果计算与表示.....	3
10 精密度和准确度.....	3
11 质量保证和质量控制.....	4
12 注意事项.....	4

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，规范水中六价铬的监测方法，制定本标准。

本标准规定了测定地表水、地下水、生活污水和工业废水中六价铬的流动注射分析—分光光度法。

本标准为首次发布。

本标准由环境保护部科技标准司组织制订。

本标准主要起草单位：福州市环境监测站。

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和延庆县环境保护监测站。

本标准环境保护部 201□年□□月□□日批准。

本标准自 201□年□□月□□日起实施。

本标准由环境保护部解释。

水质 六价铬的测定 流动注射分析-分光光度法

1 适用范围

本标准规定了测定水中六价铬的流动注射分析-分光光度法。

本标准适用于地表水、地下水、生活污水和工业废水中六价铬的测定。

本标准的方法检出限为 0.001mg/L，测定下限为 0.004mg/L。

2 规范性引用文件

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

GB 7467	水质 六价铬的测定 二苯碳酰二肼分光光度法
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

3.1 流动注射分析仪工作原理

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。

3.2 化学反应原理

在酸性条件中，样品中的六价铬与二苯碳酰二肼反应生成紫红色化合物，于波长 540nm 处比色测定，其响应值与样品中的六价铬浓度成正比。

具体工作流程图，见图 1。

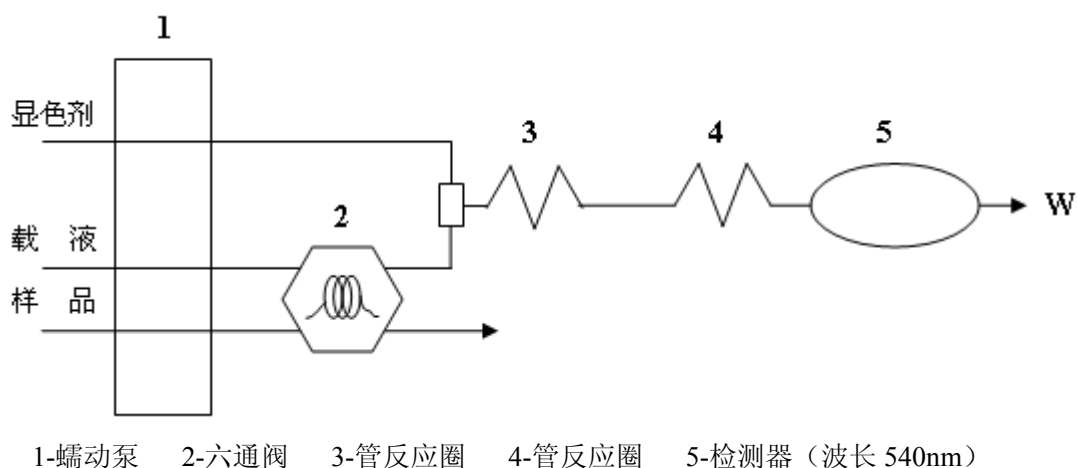


图 1 流动注射分析-分光光度法测定六价铬工作流程图

4 干扰和消除

本方法的主要干扰物为悬浮物、重金属离子、氯和活性氯、有机及无机还原性物质，具体处置方法参见 GB7467。

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化学试剂，实验用水为新制备的去离子水或蒸馏水，所有试剂应不含铬。除标准溶液外全部溶液都应用氮除气，使用 140KPa 的氮气在溶液中鼓泡 2~3 分钟。

5.1 丙酮。

5.2 浓硫酸： $\rho(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1.84\text{g/ml}$ 。

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

5.4 重铬酸钾 ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$): 优级纯
于 110℃ 下干燥 2h 后，待用。

5.5 混合酸溶液

将 40ml 浓硫酸 (5.2) 和 40ml 磷酸 (5.3) 缓慢加入盛有 600~700ml 水的烧杯中，冷却待用。

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

将 1g 氢氧化钠溶于水，并稀释至 250ml。

5.7 铬标准贮备液： $\rho = 100\text{mg/L}$

称取 $0.2829 \pm 0.0001\text{g}$ 重铬酸钾 (5.4)，用水溶解后，移入 1000ml 容量瓶中，用水稀释至标线，摇匀。

5.8 铬标准溶液： $\rho = 1.0\text{mg/L}$

量取 10.00ml 铬标准贮备液 (5.7) 置于 1000ml 容量瓶中，用水稀释至标线，摇匀。使用当天配制。

5.9 显色剂

称取 0.40g 二苯碳酰二肼 ($\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}$ ，又名二苯氨基脲) 溶于 200ml 丙酮 (5.1) 中，搅拌直至完全溶解。与混合酸溶液 (5.5) 混合，移入 1000ml 容量瓶中，用水稀释至标线，摇匀。该溶液贮于棕色瓶中。颜色变深后，不能使用。

6 仪器和设备

6.1 流动注射分析仪：自动进样器、自动稀释器 (选配)、多通道蠕动泵、六价铬反应单元、比色检测器、数据处理单元。

6.2 分析天平：精度为 0.0001g。

6.3 一般实验室常用仪器和设备。

7 样品

按照 HJ/T91 和 HJ/T164 的相关规定采集样品。应使用玻璃样品瓶采集样品。样品采集后，加入适量的氢氧化钠溶液 (5.6)，调节 pH 值约为 8，并在采集后 24h 内测定。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。

8 分析步骤

8.1 仪器调试

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。

8.2 校准

于一组 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（5.8），用水稀释至标线，制备 0mg/L、0.01mg/L、0.02mg/L、0.05mg/L、0.10mg/L、0.20 mg/L、0.40、0.60mg/L 的标准系列。

由进样器按程序由低浓度至高浓度，依次注入上述标准溶液，得到不同浓度六价铬的信号值（峰面积）。以信号值（峰面积）为纵坐标，对应的六价铬质量浓度（mg/L）为横坐标，绘制校准曲线。

8.3 测定

按照与绘制校准曲线相同测定条件，将待测样品放入自动进样器中进行测定，记录信号值（峰面积）。

8.4 空白试验

用水代替试样，按照与8.3相同步骤进行测定，记录信号值（峰面积）。

9 结果计算与表示

9.1 结果计算

样品中六价铬的浓度（mg/L），按照公式（1）进行计算：

$$\rho = \rho_1 \times f \quad (1)$$

式中：

ρ ——样品中六价铬的浓度，mg/L；

ρ_1 ——由校准曲线查得六价铬的浓度，mg/L；

f ——样品稀释比。

9.2 结果表示

测定结果保留三位有效数字。

10 精密度和准确度

10.1 精密度

5 家实验室分别对六价铬含量为 60 $\mu\text{g/L}$ 、300 $\mu\text{g/L}$ 、540 $\mu\text{g/L}$ 的统一样品进行了测定，实验室内相对标准偏差为 0.18%~2.7%、0.28%~0.31%、0.089%~0.025%，实验室间相对标准偏差为 3.88%、2.93%、2.24%，重复性限为 2.29 $\mu\text{g/L}$ 、4.41 $\mu\text{g/L}$ 、8.82 $\mu\text{g/L}$ ，再现性限为 6.77 $\mu\text{g/L}$ 、25.2 $\mu\text{g/L}$ 、34.3 $\mu\text{g/L}$ 。

10.2 准确度

5 家实验室分别对六价铬含量为 0.130mg/L、0.396mg/L、60.3 $\mu\text{g/L}$ 的统一标准样品进行了测定，相对误差分别为-1.54% ~ 2.30 %、-1.60%~2.02%、-3.48%~ 4.98%，相对误差最终值为（0.31 \pm 2.80）%、（0.10 \pm 2.78）%、（1.13 \pm 6.94）%。

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）进行了加标分析测定，加标回收率分别为 95.1%~106.2%、92.8%~105.6%、99.4%~106.9%、95.2%~104.8%，加标回收率最终值为（100.6 \pm 9.08）%、（99.2 \pm 9.24）%、（102.8 \pm 5.68）

%、(98.7±8.10) %。

11 质量保证和质量控制

11.1 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,应重置校准曲线,再进行样品分析。

11.2 空白检查

每批样品应测定 1 个全程序空白,测定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,在继续分析样品前应校正。

11.3 相关性检验

校准曲线的相关系数 $r \geq 0.999$ 。

11.4 精密度控制

每批样品应测定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。测定的平行双样符合规定质控的样品(浓度 ≤ 0.01 mg/L,精密度允许差应小于15%;浓度 > 0.01 mg/L,精密度允许差应小于10%),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。

11.5 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。

12 注意事项

12.1 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。不应用重铬酸钾洗液进行洗涤。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。

12.2 样品检测的系统参数,应根据实际情况调整到最佳值。

12.3 为了降低基线,应使用尽可能纯净的试剂。

12.4 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。

12.5 分析完毕后,应泵入去离子水通过所有的管路 10min,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。

12.6 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。