 DOI: https://doi.org/10.12349/ees.v5i8.3273

Method Validation for Spectrophotometric Determination of Hexavalent Chromium in Water

Jun Shen

Shanghai Fengxian District Hydrological Station (Fengxian Branch of Shanghai Water Environment Monitoring Center), Shanghai, 201499, China

Abstract

In this paper, the method of determination of hexavalent chromium in surface water and industrial wastewater was carried out by GB/T7467-1987 Determination of Hexavalent Chromium in Water Quality - Spectrophotometry of Diphenylcarboyl Dihydrazine for verification research, the verification content mainly includes the standard curve, method detection limit, lower limit of determination, accuracy, precision, etc., and the results of the above performance indexes were analyzed, the results showed that the correlation coefficient of the standard curve was 0.999, and the detection limit was 0.002mg/L. The detection limit of the method is less than 0.004mg/L; The precision test for certified reference materials/standard samples is 5.99%, 0.95% and 0.86%; The precision test results of surface water and sewage were 2.88% and 5.21%, respectively. The recovery rates of surface water and sewage spikes were 100% and 96.6%, respectively. The validation results of all test indicators meet the requirements of the method standard, and the laboratory has the ability of this method to determine hexavalent chromium in surface water and sewage.

Keywords

hexavalent chromium; spectrophotometry; method validation

分光光度法测定水中六价铬的方法验证

沈君

上海市奉贤区水文站（上海市水环境监测中心奉贤分中心），中国 · 上海 201499

摘　要

论文采用GB/T7467—1987《水质六价铬的测定二苯碳酰二肼分光光度法》测定地面水和工业废水中六价铬的方法进行验证研究，验证内容主要包括标准曲线、方法检出限、测定下限、准确度、精密度等方面、并对以上性能指标的测定结果进行分析，结果表明：标准曲线相关系数为0.999；检出限为0.002mg/L,小于该方法检出限0.004mg/L；对有证标准物质/标准样品精密度测试为5.99%、0.95%和0.86%；对实际水样地表水和污水的精密度测试结果分别为2.88%和5.21%；实际水样地表水和污水加标回收率分别为100%和96.6%；所有测试指标验证结果均满足方法标准要求，本实验室具备该方法测定地表水和污水中六价铬的能力。

关键词

六价铬；分光光度法；方法验证

1 引言

铬在水中主要以三价铬（Cr^{3-}和CrO^{2-}）和六价铬（$Cr_2O_7^{2-}$和CrO^{4-}）形式存在，正常情况下，地表水及地下水中基本不会有六价铬形态存在，除非地震熔岩喷发等极特殊情况下。水中六价铬的存在基本就是人为污染导致。比如电镀、化工、印染和制革等行业的工业废水。六价铬是一种吸入性和吞入性致毒物，可以通过消化道、呼吸道和皮肤黏膜进入人体，很容易被人体吸收[1]。对人体可能造成多种危害及反应。因此六价铬是水质监测的重点项目之一。二苯碳酰二肼分光光度法是实验室测定水质六价铬的常用方法，且经过较长时间的累积，该方法操作简单、灵敏度高，具备较高的可靠性、适用地表水和污水等优点。根据 RB/T214—2017 及检测机构资质认定生态环境监测机构评审补充要求[2]、《检验监测机构资质认定评审准则》（2023 版）[3] 等规定、对 GB/T7467—1987《水质六价铬的测定二苯碳酰二肼分光光度法》[4] 进行方法验证。证明本实验室具备六价铬运用该方法进行检测的能力。

2 方法原理

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 处进行分光光度测定[4]。

【作者简介】沈君（1989–），男，中国上海人，本科，助理工程师，从事水环境水质检测及评价研究。

3 实验部分

3.1 实验仪器和试剂

T6 新世纪紫外可见分光光度计（北京普析通用仪器有限责任公司），30mm 石英比色皿、50mL 具塞比色管；二苯氨基脲（上海麦克林生化科技股份有限公司，50g），硫酸（优级纯 500mL，永华化学科技有限公司），磷酸（分析纯 500mL，永华精细化学品有限公司），丙酮（分析纯，永华化学有限公司）；六价铬标准溶液（水利部水环境检测评价研究中心，500mg/L，200723，20mL）、六价铬标准样品（生态环境部标准样品研究所，203362/203363，20mL）；超纯水（实验室自制（默克 Milli-Q7005，默克化工技术（上海）有限公司）。

3.2 环境条件情况

该方法在常温下操作，对环境无特殊要求，检测时按照实验室温湿度控制要求进行室温湿度控制并做好记录。

3.3 样品采集、运输和保存

采集前，所用硬质玻璃瓶用洗涤剂洗净，再用硝酸浸泡液浸泡 24h 以上，然后用水冲净。样品采集时，加入氢氧化钠，调节样品 pH 值约为 8，并在采集后尽快测定，如放置，不要超过 24h[4]。

3.4 标准曲线、方法检出限、测定下限测试

3.4.1 标准溶液配制

移取 10mL 六价铬标准标准溶液（500mg/L）至 100mL 容量瓶中，用超纯水定容混合均匀，得到 50mg/L 的六价铬标准中间液，移取 10mL 六价铬标准中间液至 500mL 容量瓶中，用超纯水定容混合均匀，得到 1mg/L 的六价铬使用液。

3.4.2 标准曲线绘制

分别移取 0.00mL、0.50mL、1.00mL、2.00mL、4.00mL、8.00mL、10.0mL 六价铬标准使用液于 50mL 比色管中，加超纯水至 50mL。向比色管中依次加入 0.5ml 硫酸溶液、0.5ml 磷酸溶液和 2.0mL 显色剂，摇匀后放置 10min。用 30mm 比色皿以纯水做参比，在 540nm 波长处测量吸光度。测得曲线方程相关系数 R ⩾ 0.999，满足本方法质量控制要求。标准曲线测试数据详见表 1。

表 1 标准曲线测试数据表

标准曲线					
编号	体积（mL）	质量（ug）	吸光度（A）	A-A0	回归计算
空白	0.00	0.00	0.002	—	a=-2.649×10-3 b=3.753×10-2 R ⩾ 0.999
标 1	0.50	0.50	0.020	0.018	
标 2	1.00	1.00	0.039	0.037	
标 3	2.00	2.00	0.074	0.072	
标 4	4.00	4.00	0.145	0.143	
标 5	8.00	8.00	0.296	0.294	
标 6	10.0	10.0	0.379	0.377	
计算公式：ρ =[26.6×（A-A 校 -A0）+0.071]/V					

3.4.3 检出限、测定下限的测定

取 7 个 50mL 比色管，分别加入六价铬标准使用液（浓度：1.00mg/L）0.50mL，加纯水至 50mL，制备浓度为 0.010mg/L 的样品，按照方法要求进行测定，计算方法检出限。方法检出限测试数据为：7 个平行样测试数据分别为 0.009、0.010、0.009、0.010、0.009、0.009、0.010（单位：mg/L）。通过测试结果计算可知：六价铬的浓度平均值为 0.009mg/L, 标准偏差为 0.00053mg/L，t 值为 3.143mg/L，测定下限为 0.008mg/L。本次实验检出限为 0.002mg/L, 小于该方法检出限 0.004mg/L，满足方法要求。

3.4.4 精密度与准确度的测定

①有证标准物质的测定。

浓度 1：选择六价铬有证标准物质（编号为 203362 的标准样品，浓度为 75.4 ± 4.0μg/L，将该样品稀释 4 倍进行测试），平行取样 6 次于 50mL 比色管中，按照方法要求进行测定。

浓度 2：选择六价铬有证标准物质（编号为 203363 的标准样品，浓度为 93.4 ± 4.6μg/L），平行取样 6 次于 50mL 比色管中，按照方法要求进行测定。

浓度 3：取 6 个 50mL 比色管，分别加入六价铬标准使用液 9.0mL，加纯水至 50mL，制备浓度为 0.180mg/L 的样品，按照方法要求进行测定。

由表 2 的实验结果可知，所测的三个样品（浓度 1、浓度 2、浓度 3）相对偏差分别为 5.99%、0.95% 和 0.86%。满足 SL219—2013《水环境检测规范》附录 A 中分析精密度允许差的要求 [5]。

表 2 有证标准物质 / 标准样品精密度测试数据表

平行号		有证标准物质 / 标准样品		
		浓度 1	浓度 2	浓度 3
测定结果（mg/L）	1	0.018	0.093	0.176
	2	0.016	0.094	0.178
	3	0.017	0.095	0.176
	4	0.019	0.093	0.174
	5	0.018	0.095	0.175
	6	0.017	0.094	0.174
平均值（mg/L）		0.018	0.094	0.176
标准偏差 S（mg/L）		0.0010	0.00089	0.0015
相对标准偏差 RSD（%）		5.99	0.95	0.86

②实际样品测定。

选取某地表水和某污水开展实际样品测定实验。使用 50mL 比色管，平行取样 50mL6 次，按照方法要求分别进行测定。（注：由于地表水检测结果小于方法最低检出限，故采取在 585mL 地表水样中加入 15.0mL 浓度为 1.00mg/L 六价铬标准使用液进行实验分析）。所测得地表水水样 6 个平行样数据分别为：0.026、0.027、0.026、0.027、0.025、0.026（单位：mg/L）；平均值为 0.026mg/L、相对偏差 S 为 0.00075mg/L。

6 个污水水样数据分别为：0.016、0.017、0.015、0.015、0.015、0.016（单位：mg/L）；平均值为 0.016mg/L、相对偏差 S 为 0.00081mg/L。通过计算所测的实际样品（地表水、污水）相对偏差分别为 2.88% 和 5.21%。满足《水环境检测规范》SL219-2013 附录 A 中分析精密度允许差的要求 [5]。

3.4.5 方法正确度测定

①有证标准物质 / 标准样品的测定。

标样 1：选择六价铬有证标准物质（编号为 203362 的标准样品，浓度为 75.4 ± 4.0μg/L, 将该样品稀释 4 倍进行测试），平行取样 6 次于 50mL 比色管中，按照方法要求进行测定。

标样 2：选择六价铬有证标准物质（编号为 203362 的标准样品，浓度为 75.4 ± 4.0μg/L），平行取样 6 次于 50mL 比色管中，按照方法要求进行测定。

标样 3：选择六价铬有证标准物质（编号为 203363 的标准样品，浓度为 93.4 ± 4.6μg/L），平行取样 6 次于 50mL 比色管中，按照方法要求进行测定。

由表 3 实验结果可知，所测的有证标准物质 / 标准样品（标样 1、标样 2、标样 3）相对误差分别为 0.00%、1.59% 和 0.00%。满足 SL219—2013《水环境检测规范》附录 A 中的准确度允许差的要求 [5]。

表 3 有证标准物质 / 标准样品正确度测试数据表

平行编号		有证标准物质 / 标准样品		
		标样 1（mg/L）	标样 2（μg/L）	标样 3（μg/L）
测定结果	1	0.019	73.4	93.1
	2	0.019	74.8	92.9
	3	0.019	73.8	92.8
	4	0.019	75.4	93.2
	5	0.018	74.3	93.1
	6	0.018	73.8	93.4
平均值（mg/L）		0.019	74.2	93.1
有证标准物质浓度		0.019	75.4	93.1
相对误差 RE（%）		0.00	1.59	0.00

②实际样品加标回收的测定。

样品 l：在 6 个 50mL 比色管中分别加入 48mL 地表水（一次加标后地表水）和 2.00mL 浓度为 1.00mg/L 六价铬标准使用液，按照方法测定，计算加标回收率。

样品 2：在 6 个 50mL 比色管中分别加入 49mL 地表水和 1.00mL 浓度为 1.00mg/L 六价铬标准使用液，按照方法测定，计算加标回收率。

表 4 实际样品加标回收测试数据表

平行编号		实际样品加标			
		样品 1	样品 1 加标	样品 2	样品 2 加标
测定结果（mg/L）	1	0.026	0.065	0.016	0.031
	2	0.027	0.064	0.017	0.036
	3	0.026	0.065	0.015	0.037
	4	0.027	0.065	0.015	0.035
	5	0.025	0.066	0.015	0.036
	6	0.026	0.067	0.016	0.035
平均值（mg/L）		0.026	0.065	0.016	0.035
加标量 μ（mg）		2.00		1.00	
加标回收率 P（%）		100		96.6	

由表 4 可知，所测的有证标准物质 / 标准样品（标样 1、标样 2）加标回收率分别为 100% 和 96.6%。满足 SL219—2013《水环境检测规范》附录 A 中的准确度允许差的要求 [5]。

4 方法验证结论

本次实验室对 GB/T 7467—1987《水质六价铬的测定二苯碳酰二肼分光光度法》进行方法试验，实验室实测结果为：曲线线性相关系数为 0.999；检出限 0.002mg/L，小于该方法检出限 0.004mg/L；精密度 0.86~5.99%；相对误差 0.00%~1.59%；加标回收率 96.6%~100%。结果表明：各项分析技术指标均能满足检测方法和 SL219—2013《水环境检测规范》的要求，因此本实验室具备该方法的检测能力，可以开展该项目的检测。

参考文献

[1] 邓明哲,郭震,雷磊,等,一种水中六价铬便携式检测仪硬件系统的设计[J].电子技术应用,2023,49(9):68-73.

[2] 中国国家认证认可监督管理委员会.检验监测机构资质认定能力评价检验检测机构通用要求:RB/T214-2017认证认可行业标准[M].北京:中国标准出版社,2018.

[3] 国家市场监督管理总局.检验监测机构资质认定评审准则[M].北京:中国标准出版社,2023.

[4] GB/T 7467—1987 水质六价铬的测定二苯碳酰二肼分光光度法[S].

[5] SL 219—2013 水环境监测规范[S].中国水利水电出版社,2013.