

T/GXAS

团 体 标 准

T/GXAS 497—2023

水质 六价铬的测定 现场快速监测分光光度法

Water quality—Determination of hexavalent chromium
—Rapid monitoring in the field spectrophotometric method

2023 – 06 – 15 发布

2023 – 06 – 21 实施

广西标准化协会 发 布

目 次

前言 II

1 范围 1

2 规范性引用文件 1

3 术语和定义 1

4 方法原理 1

5 干扰与消除 1

6 试剂和材料 1

7 仪器和设备 2

8 样品 2

9 分析步骤 3

10 结果计算与表示 4

11 准确度 4

12 质量保证和质量控制 4

13 废物处理 4

前 言

本文件参照GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由广西壮族自治区环境保护产业协会提出、归口并宣贯。

本文件起草单位：广西壮族自治区生态环境监测中心、力合科技（湖南）股份有限公司、广西壮族自治区环境保护产业协会。

本文件主要起草人：张海强、蒋璟、周勤、覃霞、黄小佳、李铁林、何少媚、陆志晶、凌政学、祁莘月、欧小辉、黄红铭、农虎霖、郭峰、王利群、廉宇萍、叶开晓、闭潇予、黄付平、刘小萍、何志、杨龙辉、罗星晔、王海燕、黄琳、李钦宁、李方、潘汉城、吕博伟。

水质 六价铬的测定 现场快速监测分光光度法

1 范围

本文件规定了测定水中六价铬的现场快速监测分光光度法。

本文件适用于地表水、地下水、生活污水和海水中六价铬的现场快速测定，不适用于工业废水中六价铬的现场快速测定。

当进样体积为10 mL检测光程为30 mm时，本方法检出限为0.005 mg/L，测定下限为0.020 mg/L，测定上限为0.500 mg/L。样品浓度高于测定上限时，稀释后测定。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB 17378.3 海洋监测规范 第3部分：样品采集、贮存与运输

HJ/T 91 地表水和污水监测技术规范

HJ 91.1 污水监测技术规范

HJ 164 地下水环境监测技术规范

3 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

4 方法原理

在酸性溶液中，六价铬与二苯碳酰二肼（DPC）反应生成紫红色化合物，于波长540 nm处进行分光光度测定，在一定浓度范围内，试样中待测物浓度与吸光度呈线性关系。上述步骤由现场快速分析仪自动控制完成从水样采集至结果计算全过程。

5 干扰与消除

5.1 样品有浑浊或有颜色时，可采用锌盐沉淀分离法预处理后测定。如锌盐沉淀分离后仍存在色度干扰，则应进行色度校正，色度校准按9.3步骤另取一份试样，以1.0 mL无水乙醇（6.5）代替显色剂（6.16），其他步骤同9.3。试样测得的吸光度扣除此色度校正吸光度后，再进行计算。

5.2 部分金属离子干扰六价铬测定。当六价铬含量为0.100 mg/L时，样品中金属离子 $\text{Ni}^{2+} \leq 200 \text{ mg/L}$ 、 $\text{Mo}^{6+} \leq 200 \text{ mg/L}$ 、 $\text{Hg}^{2+} \leq 100 \text{ mg/L}$ 、 $\text{Co}^{2+} \leq 60 \text{ mg/L}$ 、 $\text{Fe}^{3+} \leq 200 \text{ mg/L}$ 、 $\text{Cu}^{2+} \leq 90 \text{ mg/L}$ 不干扰测定。

5.3 水中还原性物质干扰六价铬测定。当六价铬含量为0.100 mg/L时，样品中还原性物质 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \leq 5.0 \text{ mg/L}$ 、 $\text{Fe}^{2+} \leq 0.05 \text{ mg/L}$ 、 $\text{S}^{2-} \leq 1.0 \text{ mg/L}$ 、 $\text{SO}_3^{2-} \leq 1.0 \text{ mg/L}$ 、 $\text{NO}_2^- \leq 20 \text{ mg/L}$ 不干扰测定。

5.4 当样品中金属离子、还原性物质等干扰物质浓度超过5.2和5.3的范围时，应采用其他方法分析。

6 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准的分析纯试剂，实验用水为新制备的去离子水或蒸馏水。

6.1 二苯碳酰二肼（ $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}$ ）。

6.2 氢氧化钠（ NaOH ）。

6.3 硫酸锌（ $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ）。

- 6.4 邻苯二甲酸酐 ($C_8H_4O_3$)。
- 6.5 无水乙醇 (C_2H_6O)。
- 6.6 磷酸 (H_3PO_4)： $\rho=1.69\text{ g/mL}$ ，优级纯。
- 6.7 硫酸 (H_2SO_4)： $\rho=1.84\text{ g/mL}$ ，优级纯。
- 6.8 氢氧化钠溶液： $\rho(\text{NaOH})=4\text{ g/L}$ 。称取 4.0 g 的氢氧化钠 (6.2) 溶解至 1 L 水中。
- 6.9 氢氧化钠溶液： $\rho(\text{NaOH})=20\text{ g/L}$ 。称取 2.0 g 的氢氧化钠 (6.2) 溶解至 100 mL 水中。
- 6.10 硫酸锌溶液： $\rho(\text{ZnSO}_4 \cdot 7H_2O) \approx 80\text{ g/L}$ 。称取硫酸锌 ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7H_2O$) 8 g，溶于 100 mL 水中。
- 6.11 氢氧化锌共沉淀剂：使用时将 6.9 和 6.10 两种溶液等体积混合。
- 6.12 重铬酸钾 ($K_2Cr_2O_7$)：优级纯。于 110 °C 烘干 2 h 后，置于干燥器中冷却备用。
- 6.13 六价铬标准贮备液： $\rho=100\text{ mg/L}$ 。使用天平 (7.2) 准确称取 $0.2829\text{ g} \pm 0.0005\text{ g}$ 重铬酸钾 (6.12)，溶于适量水中，溶解后移至 1000 mL 容量瓶中，用水定容至标线，摇匀。该溶液于 1 °C ~ 5 °C 密闭冷藏保存，可稳定 1 年。或直接购买市售有证标准溶液。
- 6.14 六价铬标准使用液： $\rho=1.00\text{ mg/L}$ 。准确量取 5.00 mL 标准贮备液 (6.13) 于 500 mL 容量瓶中，用水定容至标线，摇匀。其余各浓度标液由标准使用液逐级稀释得到。每次稀释不超过 100 倍。使用时当天配制。
- 6.15 调节液：将 100 mL 磷酸 (6.6) 和 100 mL 硫酸 (6.7) 缓慢加入 200 mL 水中，冷却至常温待用。
- 6.16 显色剂：称取 20 g 邻苯二甲酸酐 (6.4) 溶于 500 mL 无水乙醇 (6.5) 中，搅拌直至完全溶解，待完全溶解后加入 1.0 g 二苯碳酰二肼 (6.1)，搅拌使二苯碳酰二肼 (6.1) 完全溶解，贮于棕色瓶中。该溶液于 1 °C ~ 5 °C 密闭冷藏保存，初配溶液为浅黄色，浅黄色变深后不能使用。

7 仪器和设备

7.1 六价铬现场快速分析仪：包括进样管路（标样管、水样管及试剂管）、计量进样单元（电磁阀组、液位管、泵等组成）、控温单元（加热元件，控温元件）、检测单元（光源、检测器、光程 10 mm ~ 30 mm 检测池）、流路控制模块、数据处理模块、显示模块及存储模块等。仪器设备流程图见图 1。

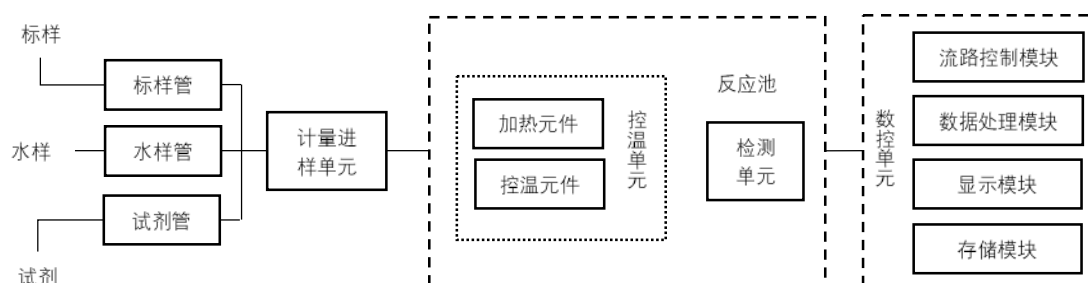


图 1 仪器设备流程图

7.2 天平：感量为 0.1 mg，在实验室配置六价铬标准贮备液 (6.13) 时使用。

7.3 其它常用器皿和设备。

8 样品

8.1 样品采集与保存

8.1.1 地表水、地下水、生活污水和海水的样品分别对应按照 HJ/T 91、HJ 164、HJ 91.1 和 GB 17378.3 的相关规定采集。

8.1.2 样品采集在聚乙烯瓶内或硬质玻璃瓶中，现场测定。

8.1.3 采样工具、玻璃器皿等不使用铬酸洗液清洗。

8.2 试样制备

8.2.1 对于不含悬浮物、无色的样品，宜直接进样测定。

8.2.2 对于含悬浮物、有色的样品，应对水样进行预处理后再进样测定，采用锌盐沉淀分离法，取适量样品于 150 mL 烧杯中，加水至 50 mL，滴加氢氧化钠溶液（6.8），调节 pH 值为 7~8，在不断搅拌下，滴加氢氧化锌共沉淀剂（6.11）至溶液 pH 值为 8~9，将此溶液转移至 100 mL 容量瓶中，用水稀释至标线，用定性慢速滤纸过滤，弃去 10 mL~20 mL 初滤液，取其中 50.0 mL 滤液供测定。

8.3 空白试样制备

用实验用水代替实际样品，按照与试样制备（8.2）相同的步骤进行空白试样的制备。

9 分析步骤

9.1 仪器参考条件

9.1.1 显色条件

显色温度：40℃；显色时间：5 min。

9.1.2 检测波长

$\lambda = 540 \text{ nm}$ 。

9.1.3 检测池光程

为 30 mm。

9.2 校准

9.2.1 仪器预备及开启

将仪器（7.1）启动，选择管路清洗模式运行，将仪器（7.1）各管路用蒸馏水清洗干净。按照仪器（7.1）提示要求，将清水管插入蒸馏水桶中，再将其余所有试剂管插入废液桶中，然后确认执行清洗管路程序。管路清洗完成后，仪器（7.1）将会自动进入自检程序，必要时会进行初始化。在开始样品测量前，测定一次实验用水，检查其运输、保存过程是否符合要求。

9.2.2 标准曲线的建立

按照六价铬标准使用液（6.14）的配制方法，配制 6 个浓度点（0.00 mg/L、0.10 mg/L、0.20 mg/L、0.30 mg/L、0.40 mg/L、0.50 mg/L）标准溶液，按浓度从低到高的顺序依次进行测试。测试过程：选择标样管路进样，启动测试程序，仪器通过标样管泵取 10.0 mL 标准溶液于比色池中，再通过调节液管路泵取 1.0 mL 调节液于比色池中与标准溶液混匀，最后通过试剂管泵取 1.0 mL 显色剂于比色池中与标准溶液和调节液充分搅拌混匀后，于 40℃ 环境中显色 5 min，然后在 540 nm 波长处，用 30 mm 的比色皿，测定吸光度，保存测试结果（响应值），测试结束后将仪器测试结果（响应值）与标准溶液浓度进行线性拟合，获取标准曲线方程和线性相关系数。

9.3 试样测定

根据试样预估浓度，选择直接进样或是稀释后进样，测试过程与校准曲线的建立（9.2.2）相同。每次分析完毕后，用纯水对管路进行清洗。

注：完成分析一个高浓度样品后，分析一个或多个空白样品以避免交叉污染。

9.4 空白试验

按照与试样测定（9.3）相同的步骤测定空白试样（8.3）的吸光度。

10 结果计算与表示

10.1 六价铬浓度的结果计算

样品中六价铬浓度，按公式（1）计算。

$$\rho = \left(\frac{A-A_0}{a} - b \right) \times D \dots\dots\dots (1)$$

式中：

- ρ ——样品中六价铬的浓度，单位为毫克每升（mg/L）；
- A ——试样的吸光度；
- A_0 ——空白试样的吸光度；
- a ——标准曲线的斜率；
- b ——标准曲线的截距；
- D ——稀释倍数。

10.2 结果表示

测定结果小于1.00 mg/L时，保留小数点后3位；当测定结果大于等于1.00 mg/L时，保留3位有效数字。

11 准确度

11.1 精密度

6家实验室分别对三个不同浓度的标准样品（0.04 mg/L、0.253 mg/L、0.4 mg/L）进行了6次重复测定。三个不同浓度标准样品的实验室内相对标准偏差分别为0.00%~4.9%、0.20%~2.7%、0.13%~1.5%；实验室间相对标准偏差分别为3.5%、1.4%、1.6%；重复性限分别为0.003 mg/L、0.012 mg/L、0.010 mg/L；再现性限分别为0.005 mg/L、0.015 mg/L、0.020 mg/L。

11.2 正确度

6家实验室对三个不同浓度的标准样品（0.04 mg/L、0.253 mg/L、0.40 mg/L）进行6次重复分析测试，测定的相对误差分别为-1.2%、-0.20%、0.46%。相对误差最终值分别为-1.2%±6.8%、-0.20%±2.8%、0.46%±3.2%。对地表水、地下水、海水、生活污水样品加标0.1 mg/L的水样进行分析测定，加标回收率分别为86.0%~102%、98.0%~103%、80.5%~96.0%、90.3%~104%，加标回收率最终值分别为96.6%±11.8%、101%±3.6%、86.4%±11.4%、97.7%±9.4%。

12 质量保证和质量控制

12.1 每批样品需分析一个空白样品。空白样品的吸光度 A 与所采用的校准工作曲线空白吸光度 A_0 的偏离应在±10%以内。

12.2 每20个样品或每批次（少于20个样品/批）应分析1个平行样，水样测定结果等于或低于测定下限时，绝对偏差应小于测定下限；测定结果大于测定下限时，相对偏差应在±10%以内。

12.3 校准曲线应至少包括6个浓度点（含零浓度点），相关系数≥0.995。

12.4 可采用有证标准样品对分析结果准确性进行质量控制。

12.5 仪器应记录检测过程条件实现情况。

13 废物处理

13.1 现场实验中产生的废液和废物应集中收集，带回实验室，依法委托有资质的单位进行处理。

13.2 废液桶应密封，防止乙醇挥发。

中华人民共和国团体标准

水质 六价铬的测定 现场快速监测分光光度法

T/GXAS 497—2023

广西标准化协会统一印制

版权专有 侵权必究