

《水质 六价铬的测定 二苯碳酰二肼-便携式光度法  
(征求意见稿)》编制说明

《水质 六价铬的测定 二苯碳酰二肼-便携式光度法》标准编制组

二〇二五年五月

项目名称：水质 六价铬的测定 二苯碳酰二肼-便携式光度法

项目统一编号： 997.2-3

承担单位：江苏省南京环境监测中心、江苏省环境监测中心、河北省生态环境监测中心

编制组主要成员：吴丽娟、杨丽莉、杨 超、胡恩宇、车 轩、王美飞、  
纪 昶

环境标准研究所技术管理负责人：裴淑玮

中国环境监测总站技术管理负责人：吕明益

生态环境监测司项目负责人：仇 鹏

# 目 录

1 项目背景.....	1
1.1 任务来源.....	1
1.2 工作过程.....	1
2 标准制订的必要性分析.....	3
2.1 六价铬的理化性质和环境危害.....	3
2.2 相关生态环境标准和生态环境管理工作的需要.....	4
3 国内外相关分析方法研究.....	6
3.1 主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究.....	6
3.2 国内标准分析方法研究.....	8
3.3 文献研究方法.....	13
4 标准制订的基本原则和技术路线.....	13
4.1 标准制订的基本原则.....	13
4.2 标准制订的技术路线.....	14
5 方法研究报告.....	15
5.1 方法研究的目标.....	15
5.2 方法原理.....	16
5.3 试剂和材料.....	16
5.4 仪器和设备.....	17
5.5 样品.....	17
5.6 分析步骤.....	27
5.7 结果计算与表示.....	50
6 方法比对.....	51
7 方法验证.....	57
7.1 方法验证方案.....	57
7.2 方法验证过程.....	61
8 与开题报告的差异说明.....	63
9 标准实施建议.....	63
10 参考文献.....	63
附件一：方法验证报告.....	65

# 《水质 六价铬的测定 二苯碳酰二肼-便携式光度法（征求意见稿）》编制说明

## 1 项目背景

### 1.1 任务来源

根据原环境保护部办公厅下发的《关于开展 2007 年度国家环境保护标准项目实施工作的通知》（环办函〔2007〕544 号），《水质 优先物应急监测方法 便携式分光光度法（COD、TOC、总磷、总氮、铅、砷、铝、硼、溴、钾、锌、钴、铬、硫化物、挥发酚等）》标准制定任务的承担单位为河北省生态环境监测中心（原河北省环境监测中心站），项目统一编号为：997.2。

### 1.2 工作过程

#### 1.2.1 成立标准编制组

2007 年原河北省环境监测中心站接到任务通知后，成立了标准编制组，完成了任务书和合同的填报。编制组成员开展了相关资料和标准的调查工作，包括国内外相关分析方法的调研，查阅相关分析方法文献以及国内外相关的环境质量标准及污染物排放标准。在广泛阅读、认真研究相关资料的基础上，结合实际工作中遇到的问题和总结的相关经验，制定了工作方案，开展了方法条件试验。同时编写了开题报告和标准草案。

#### 1.2.2 开题论证

2010 年 10 月 18 日，在北京由生态环境部监测司组织召开项目开题论证会，编制组汇报了标准编制工作情况，与会专家形成以下具体修改意见和建议：按照《环境监测分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）和《国家污染物监测方法标准制修订工作暂行要求》（环科函〔2009〕10 号）的要求开展实验、验证和标准草案的编制工作；将标准名称改为《水质 应急监测 便携式分光光度法》，适用于 COD、总磷、总氮、氨氮、氰化物、硫化物、挥发酚、铅、砷、镍、锌、钴、六价铬的定量、半定量检测；经过进一步调研后，如果条件允许，适当增加目标污染物的监测种类；进一步进行方法的“干扰和消除”方面的研究；考虑应急监测的实际情况，确定方法的定量范围；针对不同浓度的国家有证标准物质及具有代表性的实际样品，采用该方法进行国内外同类仪器的比对实验，与国家标准方法进行比对实验。

#### 1.2.3 技术研讨

2020 年 5 月 29 日，召开专家研讨会，编制组汇报了标准编制工作情况，专家组听取了标准编制组关于标准编制情况的汇报，经质询、讨论，形成会议纪要，其中修改意见和建议如下：进一步完善标准文本和编制说明，做好目前国内外市场相关仪器的调研工作，建议该方法为便携式光度法的通用要求；考虑应急检测的实际情况以及便携式光度法仪器现场检测条件的局限性，建议进一步明确该标准方法的定性、半定量适用范围；开题报告中《水质 应急监测 便携式分光光度法》中适用于 COD、

总磷、总氮、氨氮、氰化物、硫化物、挥发酚、铅、砷、镍、锌、钴、六价铬项目，鉴于光度法适用范围广、监测项目多，但按照一个标准文本的模式编写所有参数内容会非常繁杂，且与标准编制要求不相符，尤其是容易让标准使用者在使用过程中混淆其中的内容，不利于标准的推广使用，建议根据实际情况选择几个有代表性的不同种类的项目，每个项目单独编制标准方法并予以验证；按照《环境监测分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）和《国家污染物监测方法标准制修订工作暂行要求》（环科函〔2009〕10号）的要求开展实验、验证和标准草案的编制工作。

2020年10月25日，召开专家研讨会，编制组汇报了标准编制工作情况，专家组听取了标准编制组关于标准编制情况的汇报，经质询、讨论，形成会议纪要，其中修改意见和建议如下：进一步完善和细化验证方案；做好国内市场相关仪器的调研。验证时选择有代表性的验证单位，并使用市场主流的仪器设备；鉴于光度法适用范围广、监测项目多，建议优先选择COD<sub>Cr</sub>、总磷、总氮、氨氮、六价铬等项目单独编制标准方法，进行验证；按照HJ 168和HJ 565的要求开展实验、验证和标准文本的编制工作。

#### 1.2.4 结题论证会

2020年10月28日，参加生态环境部法规与标准司和生态环境部监测司主持的国家环境保护标准结题论证会，与会专家组听取了标准主编单位关于标准编制情况与工作进展、标准编制思路、标准开展建议等汇报，经质询、讨论，形成如下意见：标准编制单位已开展部分实验室内研究，并初步筛选验证单位，编制单位愿意继续承担并承诺按时完成；根据《国家环境保护标准制修订工作管理办法》第二十四条有关规定，专家建议该标准制修订计划继续执行。

论证会后，河北省生态环境监测中心充分考虑2次研讨会和结题论证会专家组意见，经评估难以独立完成5项标准编制任务，经与江苏省环境监测中心和江苏省南京环境监测中心协商，后续氨氮和六价铬等2项方法研究工作主要由江苏省环境监测中心和江苏省南京环境监测中心承担。

#### 1.2.5 查询国内外相关标准和文献资料

2020年11月江苏省环境监测中心和江苏省南京环境监测中心成立标准编制组，根据《国家生态环境标准制修订工作规则》（国环法规〔2020〕4号）的相关规定，开展了国内外相关文献的收集与整理工作，了解国内外相关分析方法的研究进展、相关质量标准及排放标准。对目前水质六价铬测定的分析方法、研究进展以及存在问题进行归纳和总结。在整理借鉴文献调研和在河北省生态环境监测中心前期工作基础上，对样品采集、前处理、比色等测定过程进行了初步的研究和探讨，拟定标准方法制定的基本原则和技术路线。

#### 1.2.6 编写开题论证报告和标准文本草案

2020年12月，标准编制组根据拟定的技术路线，进行了方法现状、仪器现状以及现场快速监测需求调研，在实验室内对不同商品化设备的应用开展了校准、样品预处理、样品测试、试剂质量检查、实际不同类型样品测试等试验，在此基础上编写了开题论证报告及标准文本草案。

#### 1.2.7 开题论证会

2023年9月13日，生态环境部监测司组织召开了开题专家论证会，专家组通过了该标准的开题

论证，总体意见为：拆分为6项标准，本标准名称改为《水质 六价铬的测定 二苯碳酰二肼—便携式光度法》，方法验证选择有代表性的实际样品；按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020），《环境保护标准出版技术指南》（HJ 565-2010）的相关要求进行标准文本和编制说明的编写；针对本标准提出的具体修改意见和建议是：进一步完善适用范围、试剂包的核查和质量控制要求。

开题论证会后原标准承担单位河北省生态环境监测中心正式向生态环境部监测司申请将本标准负责单位变更为江苏省南京环境监测中心，协作单位为江苏省环境监测中心和河北省生态环境监测中心。

### 1.2.8 方法验证工作

2023年10月，根据开题论证意见完善了方法技术路线和方法验证方案，并按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）的要求，2024年2月组织了6家有资质的实验室进行方法验证，于2024年5月收回了全部验证报告，在此基础上进行了数据的汇总和分析整理工作，并编写完成了方法验证报告。

### 1.2.9 编写标准征求意见稿和编制说明

2024年8月~10月，编写《水质 六价铬的测定 二苯碳酰二肼—便携式光度法》的标准征求意见稿和编制说明。

### 1.2.10 征求意见稿技术审查会

2025年4月16日，生态环境部生态环境监测司组织召开了《水质 六价铬的测定 二苯碳酰二肼—便携式光度法》的标准征求意见稿技术审查会。专家组通过了该标准征求意见稿的技术审查，并提出以下修改意见：1.标准文本中修改完善适用范围，质控中的现场核查和期间核查内容；2.编制说明中完善部分数据的核实，标准工作建议的内容，补充说明适用范围的选择依据；3.按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）和《环境保护标准编制出版技术指南》（HJ 565-2010）对标准文本和编制说明进行编辑性修改。

会后根据专家意见，补充部分实验、修改文本和编制说明，形成《水质 六价铬的测定 二苯碳酰二肼—便携式光度法》标准征求意见稿及编制说明。

## 2 标准制订的必要性分析

### 2.1 六价铬的理化性质和环境危害

#### 2.1.1 六价铬的基本性质

六价铬是铬元素的一种化学价态，也称为六价铬离子。在化合物中，铬可以存在不同的氧化态，其中六价铬是最常见的一种。六价铬具有强氧化性，通常以化合物的形式存在，如六价铬酸盐（如铬酸钠、铬酸钾）和铬酸等，这些化合物通常呈黄色或橙色。在水体中，六价铬一般以  $\text{CrO}_4^{2-}$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 、 $\text{HCrO}_4^-$  三种阴离子形式存在，受水 pH 值、有机物、氧化还原物质、温度及硬度等条件影响，三价铬和六价铬的化合物可以互相转化。

## 2.1.2 六价铬的来源和危害

铬的工业用途很广泛，环境中六价铬化合物的污染主要存在于纺织染整、电镀、金属加工、医疗、化学合成、油墨工业、制革毛皮加工工业、稀土工业等行业排放的废水中。六价铬被国际癌症研究机构（IARC）列为一级致癌物，长期暴露可增加鼻腔、喉咙和肺部癌症的风险。遗传毒性能引起DNA损伤，干扰细胞的正常分裂，导致遗传信息的改变，对生殖细胞的影响还可能遗传给下一代。接触六价铬化合物可引起皮肤溃疡、皮炎等过敏反应；若吸入含有六价铬的粉尘或蒸汽可导致呼吸道炎症、气管炎、肺水肿等，影响呼吸功能。水体中的六价铬对水生生物有毒，能破坏生物的生命周期，影响繁殖和生长，通过食物链累积，对整个生态系统造成破坏。

## 2.2 相关生态环境标准和生态环境管理工作的需要

### 2.2.1 生态环境质量标准和污染物排放标准的六价铬监测要求

#### 2.2.1.1 国内生态环境质量标准和污染物排放标准

六价铬化合物是被列入我国《优先控制化学品名录（第一批）》和《有毒有害水污染物名录（第一批）》的危险化学物质。在《地表水环境质量标准》（GB 3838-2002）和《地下水环境质量标准》（GB/T 14848-2017）中将水质分为I类~V类，《海水水质标准》（GB 3097-1997）中将海水水质分为四类，六价铬作为地表水、地下水和海水水质评价基本项目之一，上述相关质量标准均规定了其限值。六价铬也是污染物排放基本控制项目之一，在纺织染整、电镀、金属加工、医疗、化学合成、油墨工业、制革毛皮加工工业、稀土工业等行业的排放标准中，都把六价铬列为必测项目。生态环境质量标准和污染物排放标准中六价铬的浓度限值见表1。

表1 六价铬相关的水环境质量和排放标准一览表

序号	标准名称	标准号	浓度限值（mg/L）				
			I类	II类	III类	IV类	V类
1	地表水环境质量标准	GB 3838—2002	I类	II类	III类	IV类	V类
			≤0.01	≤0.05	≤0.05	≤0.05	≤0.1
2	地下水质量标准	GB/T 14848—2017	I类	II类	III类	IV类	V类
			≤0.005	≤0.01	≤0.05	≤0.10	> 0.1
3	海水水质标准	GB 3097—1997	第一类	第二类	第三类	第四类	
			≤0.005	≤0.010	≤0.020	≤0.050	
4	生活饮用水卫生标准	GB 5749—2022	≤0.05				
5	饮用水水源地水环境质量标准	征求意见	≤0.05				
5	渔业水质标准	GB 11607—1989	≤0.1				
6	农田灌溉水质标准	GB 5084—2021	≤0.1				
7	污水综合排放标准	GB 8978—1996	作为第一类污染物最高允许排放浓度为0.5				
8	城镇污水处理厂污染物排放标准	GB 18918—2002	作为一类污染物最高允许排放浓度为0.05				
9	医疗机构水污染物排放	GB 18466—2005	传染病、结核病医疗机构		综合医疗机构和其他医疗机构		

序号	标准名称	标准号	浓度限值 (mg/L)		
			≤0.5	预处理标准、排放标准≤0.5	
10	污水海洋处置工程污染控制标准	GB 18486—2001	≤0.5		
11	纺织染整工业水污染物排放标准	GB 4287—2012	现有企业	新建企业	水污染物特别排放限值
			≤0.5	不得检出	不得检出
12	电镀污染物排放标准	GB 21900—2008	现有企业	新建企业	水污染物特别排放限值
			≤0.5	≤0.2	≤0.1
13	化学合成类制药工业水污染物排放标准	GB 21904—2008	现有企业	新建企业	水污染物特别排放限值
			≤0.5	≤0.5	≤0.3
14	油墨工业水污染物排放标准	GB 25463—2010	现有企业	新建企业	水污染物特别排放限值
			≤0.2	≤0.2	≤0.05
15	镁、钛工业污染物排放标准	GB 25468—2010	现有企业	新建企业	水污染物特别排放限值
			≤0.5	≤0.5	≤0.2
16	钒工业污染物排放标准	GB 26452—2011	≤0.5		
17	稀土工业污染物排放标准	GB 26451—2011	现有企业	新建企业	水污染物特别排放限值
			≤0.3	≤0.1	≤0.1
18	制革及毛皮加工工业水污染物排放标准	GB 30486—2013	现有企业	新建企业	水污染物特别排放限值
			≤0.2	≤0.1	≤0.05

### 2.2.1.2 其他国家和地区不同标准和限值

由于其对人体健康和生态环境的危害，六价铬及其化合物受到各国主管当局严格的法规监管控制。通过检索美国环境保护署（EPA）、美国材料与试验协会（ASTM）、日本标准化组织（JIS）、欧盟（EU）及国际标准化组织（ISO）的相关环境质量标准和排放标准，水和废水中六价铬的控制限值见表2。

表2 国外对六价铬化合物的管控要求

序号	国家	标准名称	控制限值/ (mg/L)
1	美国	《安全饮用水法》(SDWA)、	所有铬化合物最高浓度水平 0.1
		《联邦药品管理法》(FDAA)	瓶中水中铬(总铬)浓度限值为 0.1
		加利福尼亚州 1986 年《安全饮用水和有毒物质法》(第 65 号提案)	公共卫生目标: 饮用水中六价铬 <0.02 μg/L, 建议饮用水中六价铬标准为 10 μg/L (2013 年)
		纽约州地面水限值	0.05
2	欧盟	《关于预防危险物质重大事故危害的指令 (2012/18/EU) (简称塞维索指令 III)》	作为危害水生环境物质 (急性毒性类别 I 或慢性毒性类别 I), 三氧化铬临界量下限值为 100 t, 临界量上限值

			为 200 t
3	日本	《水污染控制法》	0.5
4	德国	德国联邦登记颁布“危害水体物质名单”	0.1
5	新加坡	《污染控制排放规定》	控制河道以外的排放标准限值为 1.0；控制河道的排放标准限值为 0.05
6	荷兰	《荷兰土壤与地下水环境质量标准》	目标控制值<1 μg/L；风险干预限值 <30 μg/L

## 2.2.2 现场监测工作的需要

纺织染整、电镀、金属加工、医疗、化学合成、油墨工业、制革毛皮加工工业、稀土工业等行业排放废水中的六价铬化合物，会通过污染水体、土壤和农作物，威胁人畜健康，是一种需要严格控制的环境污染物。我国现行的水质六价铬测定方法主要是基于电化学分析法、光谱分析法和色谱分析法的原理，均为实验室分析方法。常规使用的仪器是分光光度计、原子吸收分光光度计和离子色谱<sup>[4-5]</sup>，这类设备对环境、防震、温湿度控制都有严苛的要求，均不能随时搬到现场直接使用，从样品采集、运输流转和实验室分析到结果报出周期较长。近年来，涉及废水六价铬超标排放、污染事故不时出现，建立六价铬便携式监测标准方法，可快速为六价铬污染级别判断提供依据，对支撑现场快速监测能力建设，保证水质安全、保障人民身体健康具有重大意义。

近年来基于光度法原理的便携式快速水质分析仪已市场化，利用简单的发光二极管光源和滤光波长选择，配套商品化试剂，可以在现场直接取水样加入预制试剂显色测定，仪器配套开发内置校准程序，直接调用程序得到水样检测结果，而且体积小、重量轻、耗电低，达到现场快速检测的要求。便携式光度计也存在一定的缺陷，光学系统控制不如实验室精密，样品处理过程力求简便快速，因此检测结果可能受干扰因素的影响，但作为实验室经典方法的快速检测技术的补充依然很有必要，可及时了解污染程度，做出应对的处置措施。

目前国内市场上便携式水质快速测定仪国产和进口产品品牌众多，六价铬检测程序也是较为常规的配置，已经在各类应急监测、水质调查等工作中得到了较为广泛的应用<sup>[6-7]</sup>，这是本方法标准实施的基础。目前主要问题是解决各厂家仪器检测结果可比性的问题，便携式仪器的光源一般使用发光二极管，不需要光度计的分光器，但各个厂家光源波长不一致，大多在厂家进行校准内置曲线计算结果，所配套的预制试剂也不同，有的厂家还是专利产品，因此需要统一规范检测的溯源要求，保证检测结果的准确性和可比性。

## 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

通过检索美国环境保护署（EPA）、美国材料与试验协会（ASTM）、日本标准化组织（JIS）、欧洲标准（EN）及国际标准化组织（ISO）相关标准分析方法，具体汇总如表 3。

表 3 水中六价铬国际标准分析方法一览

方法来源	标准名称	方法原理	适用范围	检测范围 (mg/L)
ISO	ISO 11083: 1994 Water Quality Determination of Chromium (VI) Spectrometric Method using 1, 5-diphenylcarbazide ISO 11083-1994 水质 铬(VI)的测定 二苯碳酰二肼的光谱测定法	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, 检测波长在 540 nm~550 nm 之间。	地表水、废水	0.05~3
	ISO 18412: 2005 Water Quality Determination of Chromium (VI) Photometric Method for Weakly Contaminated Water ISO 18412-2005 水质 光度法测定轻微污染水中铬(VI)	采用分光光度法对与六价铬反应的显色化合物进行检测。	饮用水或轻微污染水	0.002~0.050
EPA	EPA 7199 Determination of Hexavalent Chromium in Drinkwater, Groundwater and Industrial Wastewater Effluents by Ion Chromatography EPA 7199 离子色谱法测定饮用水、地下水和工业废水中的六价铬	通过 0.45 μm 过滤器过滤样品, 并使用缓冲溶液将滤液调节至 pH 值 9 至 9.5。将一定体积的样品 (50 μL~250 μL) 注入离子色谱仪, 柱后衍生 4,2-Cr (VI) 二苯卡巴肼, 然后在 530 nm 处检测显色络合物。	饮用水、地下水和工业废水	检出限: 0.0003
	EPA 218.1 Determination of dissolved hexavalent chromium in water by flame atomic absorption spectrophotometry EPA218.1 火焰原子吸收分光光度法测定水中的六价铬	将试样溶液喷入空气-乙炔富燃火焰 (黄色火焰) 中, 铬的化合物即可原子化, 于波长 357.9 nm 处进行测量。	水和废水	检出限: 0.05 范围: 0.5~10
ASTM	ASTM D 5257-2017 Standard Test Method for Dissolved Hexavalent Chromium in Water by Ion Chromatography ASTM D 5257-2017 离子色谱法测定水中可溶六价铬的标准试验方法	样品在离子色谱柱内交换反应, 柱后衍生物在 530 nm 处检测。	地表水和工业废水	0.001~1.0
JIS	JIS K0400-65-20-1998 Water Quality Determination of Chromium (VI) Spectrometric Method using 1, 5-diphenylcarbazide JIS K0400-65-20-1998 水质 铬(VI)的测定 二苯碳酰二肼的光谱测定法	六价铬与二苯碳酰二肼反应, 生成紫红色化合物, 在 540 nm 波长下进行检测。	地表水、地下水和饮用水	0.05 ~3
EN	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 水质 物理、化学和生物化学法 铬(IV)的测定 二苯碳酰二肼光谱法	六价铬与二苯碳酰二肼反应, 生成紫红色化合物, 在 540 nm 波长下进行检测。	水和废水	0.05 ~3
	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 DIN 38405-24-1987 德国检验水、废水和污泥的标准方法.阴离子(D组). 1.5-二苯基碳脒(D 24)光学测定六价铬法	六价铬与二苯碳酰二肼反应, 生成紫红色化合物, 在 550 nm 波长下进行检测。	水、废水和污泥	0.05 ~3

光谱分析法是目前国外测定水质中六价铬的主要方法，常用的光谱分析法主要有分光光度法<sup>[8]</sup>和原子吸收光谱法<sup>[9]</sup>。分光光度法是利用六价铬和二苯碳酰二肼反应生成紫红色化合物，该化合物的吸光度与六价铬的含量成正比，和我国水质六价铬标准方法（GB/T 7467—1987）<sup>[10]</sup>的原理基本一致。原子吸收光谱法只能测定铬原子表示的总铬，无法测定不同价态的铬含量，因此需要对水样进行预处理，分离出六价铬再进行测定。其它还有离子色谱法<sup>[11-12]</sup>，通过样品在色谱柱内分离后再进行柱后衍生化反应，测定柱后衍生物得到六价铬的浓度。

### 3.2 国内标准分析方法研究

我国生态环境监测领域目前使用最为广泛的水质六价铬分析标准方法是《水质 六价铬的测定 二苯碳酰二肼分光光度法》（GB/T 7467—1987）。近年来随着流动注射分析技术的发展，《水质 六价铬的测定 流动注射-二苯碳酰二肼光度法》（HJ 908—2017）也逐渐成为常用分析方法。《近岸海域环境监测技术规范 第三部分 近岸海域水质监测》附录 B 对于海水中六价铬的监测也规定使用 GB/T 7467—1987，《海洋监测规范 第 4 部分 海水分析》（GB 17378.4—2007）中仅规定了总铬的测定方法。其他行业标准测定六价铬的原理也都是二苯碳酰二肼分光光度法，我国国内相关标准汇总如表 4。

表 4 水中六价铬国内标准分析方法

标准编号	标准名称	适用范围	分析方法	检测范围（mg/L）
GB/T 7467—1987	水质 六价铬的测定 二苯碳酰二肼分光光度法	地表水和工业废水	光度法	检出限：0.004
HJ 908—2017	水质 六价铬的测定 流动注射-二苯碳酰二肼光度法	地表水、地下水和生活污水	流动注射法	检出限：0.001
HJ 609—2019	六价铬水质自动在线监测仪技术要求及检测方法	地表水、生活污水和工业废水	自动在线分析	检出限：0.010
DZ/T 0064.17—2021	地下水水质检验方法 二苯碳酰二肼分光光度法测定铬	地下水	光度法	测量范围：0.004~0.08
MT/T 742.2—2011	煤矿水中六价铬的测定方法	煤矿水	光度法	测量范围：0.004~1
CJ/T 71—1999	城市污水 六价铬的测定 二苯碳酰二肼分光光度法	城市污水	光度法	测量范围：0.012~1.0

原子吸收光谱仪、流动注射分析仪、离子色谱等仪器对使用环境要求较高，体积较大不方便携带到现场使用。近几年随着仪器技术的进步，便携式水质分析仪开始普及，基于二苯碳酰二肼光度法的六价铬测定也有了商品化设备，配套的商品化试剂可应用于现场快速测定。

目前商品化便携式光度计仪器有分光光度计和固定波长比色计两大类。分光光度计和传统实验室仪器原理类似，采用钨灯或氘灯光源，通过光栅分光获得连续波长谱线，可进行任意波长选择，这类仪器对使用条件要求较高，市场品牌不多。固定波长比色计一般采用发光二极管（LED）作为光源，通过滤光片获得固定波长的单色光，结构较为简单，体积小和重量轻，是目前便携式仪器的主流产品类型。当前市场上部分便携式光度计仪器情况见表 5。

便携式六价铬分析仪参考现行标准检测原理，厂家基本都配套了商品化预制试剂包，同时给出了使用方法说明。各厂家配套试剂包不同，有固态粉剂也有溶液，涉及商业机密

等原因，不公开具体配方。试剂主要包括丙酮、二苯碳酰二肼、硫酸、磷酸，比色皿大多使用 16 mm 圆形比色管，测试波长大多与标准方法保持一致为 540 nm，也有部分在 520 nm、525 nm、550 nm 测定的设备，具体情况见表 6。

另外编制组查找相关国内外标准仅有 ISO 17381-2022 Water quality-Selection and application of ready-to-use test kit methods in water analysis 是相关水质快速检测试剂盒方面的选择和应用建议的标准，主要是为使用快速检测试剂盒进行分析的要求提供了指导，但未给出具体的设备的性能参数和试剂配方。

本标准制定过程中以现行国家标准的原理为基础，结合市场现有主流产品的性能，对便携式仪器水中六价铬监测方法的技术要求进行规定，作为实验室检测水中六价铬的技术互补，可用于现场快速筛查等预判性监测工作。

表 5 国内部分便携式光度计主要性能指标

序号	型号	品牌	光源	波长/nm	测量范围/Abs	单色器	比色皿规格/mm		内置程序	便携电源	操作环境		防护等级	尺寸/mm	重量/kg
							圆形	方形/矩形			温度/°C	湿度/%			
1	DR1900	哈希	氙灯	340~800	0~3	光栅	13/16	方形 10×10	有	AA×4	10~40	<80	IP67	178×267×98	1.5
2	T3WS	普析	钨灯	380~800	—	光栅	16/25	10/20/50	有	内置充电锂电池	5~40	—	—	284×173.5×128	3.1
3	HI801	哈纳	卤钨灯	340~900	0~3	光栅	13/16/22	10/50	有	内置充电锂电池	0~50	0~95	—	155×205×322	3
4	SEEWM-HXS	奥谱科技	LED	400~700	—	光栅	/	10	有	内置充电锂电池	0~45	0~100	IP66	120×75×70	1
5	7500	百灵达	LED	450/500/550/575/600/650	—	滤光片	12-20	—	有	AA×3	5~40	—	IP67	146×275×75	0.98
6	MI200	众科创谱	LED	380/430/510/540/590/610/630	—	滤光片	24	—	有	内置充电锂电池	5~35	≤85	IPX7	350×250×150	2.5
7	P1100	长隆芬克	LED	420/540/620/700	—	滤光片	16	矩形 10	有	内置充电锂电池	-10~40	≤80	IP55	240×92×51	0.41
8	PhotoFlex	WTW	LED	436/517/557/594/610/690	—	滤光片	16/28	—	有	AA×4	0~50	<75	IP67	236×86×117	0.6
9	LH-MUP230	连华科技	LED	420/610/700	—	滤光片	16	—	有	AA×4/LR6 和 8.4V 电源适配器	5~40	<85	—	224×108×78	0.55
10	Move-100	默克	LED	430/530/560/580/610/660	0~2.6	滤光片	16/24	—	有	AA×4	—	—	IP68	210×95×45	0.45
11	SMART 3	雷曼	LED	428/525/568/635	—	滤光片	25	—	有	内置充电锂电池	—	—	IP67	88.4×190×63.5	0.36
12	SP-1H	华夏科创	LED	410/510/540/595/630/880	0~2	滤光片	20	—	有	AA×4	0~50	<90	IP67	240×890×490	—
13	GDYS-301M	吉大小天鹅	LED	380/430/470/520/538/595/630	0~2	滤光片	30	50	有	内置充电电池	5~40	—	—	275×215×125	—
14	LABII D30	迪特西	LED	410/610	—	滤光片	16	—	有	AA	0~50	<80	—	192×96×103	0.28


表 6 国内市场上主要的便携式六价铬分析仪（含配套的商品化试剂）技术特点一览

序号	品牌	分析原理	波长/ nm	测定下限/ (mg/L)	量程范围/ (mg/L)	预制试剂 包装组成	分析流程	备注
1	哈希	二苯碳酰二肼分光光度法	540	0.01	0.01~0.70	1 包粉剂	在比色池中加入样品，然后加入 1 包粉剂后，显色 5 分钟后比色分析。	USEPA Approved Method
2	哈纳	二苯碳酰二肼分光光度法	525	0.02	低量程：0.02~2.5 高量程：1~50	1 包粉剂	在比色池中加入样品，然后加入 1 包粉剂后，显色 5 分钟后比色分析。	/
3	百灵达	二苯碳酰二肼分光光度法	550	0.02	0.02~1.00	2 片粉剂	在试管中加入定量样品，然后分别加入 2 片粉剂后，显色 10 分钟后比色分析。	/
4	众科创谱	二苯碳酰二肼分光光度法	540	0.01	0~50	2 瓶液体试剂	在样品管中加入样品，加入 0.2 ml 试剂 1，混匀；再加入 0.4 ml 试剂 2，混匀，显色 10 分钟后比色。	/
5	长隆芬克	二苯碳酰二肼分光光度法	540	/	0.05~1.00	1 瓶液体试剂	在比色管中加入样品，加入 1 ml 试剂，显色 3 分钟分析。	
6	WTW	二苯碳酰二肼分光光度法	557	0.05	0.05~2.00	1 瓶液体试剂	在比色管中加入试剂，再加入定量样品，显色 1 分钟后比色分析。	/
7	连华科技	二苯碳酰二肼分光光度法	/	0.01	0~5.00	1 瓶液体试剂	在比色池中加入样品，加入定量液体试剂，显色 10 分钟后比色分析。	/
8	雷曼	二苯碳酰二肼分光光度法	525	/	0~1.00	1 片粉剂	在比色池中加入样品，然后加入 1 片粉剂后捣碎，显色 3 分钟后比色分析。	/
9	华夏科创	二苯碳酰二肼分光光度法	540	0.05	0.05~1.00	1 包粉剂	在比色池中加入样品，然后加入 1 包粉剂后，显色 10 分钟后比色分析。	有掩蔽剂 可选
10	吉大 小天鹅	二苯碳酰二肼分光光度法	520	0.01	0~1	1 瓶液体试剂	在比色池中加入样品，加入定量液体试剂，显色 3 分钟后比色分析	/

### 3.3 文献研究方法

国内文献中关于水中六价铬的分析方法较多，包括离子色谱法、液相色谱法，硫酸亚铁铵滴定法、电感耦合等离子体发射质谱法等，汇总情况见表 7。

表 7 水中六价铬国内文献研究分析方法一览

方法	原理	特点
二苯碳酰二肼分光光度法 <sup>[13-15]</sup>	在酸性溶液中，六价铬与二苯碳酰二肼作用，生成紫红色络合物。	方法灵敏，选择性好，但不够简便，试剂不稳定。
流动注射法 <sup>[16-18]</sup>	基于磷酸三丁酯、煤油、液体石蜡所构成的液膜萃取体系，建立的在线液膜萃取富集流动注射分光光度法。	灵敏度高、重现性好、操作简便、分析速度快，只适用于大批量分析检测。
催化动力学光度法 <sup>[19-21]</sup>	利用六价铬在磷酸介质中对溴酸钾氧化乙基紫褪色反应有灵敏的催化作用，建立的痕量检测方法。	灵敏度高、检出限低、选择性好、操作简便，只适用于气态分析检测。
荧光光度法 <sup>[22]</sup>	在盐酸溶液中，间氟苯基荧光酮、十六烷基三甲基溴化铵和六价铬可形成无荧光的三元配合物，导致体系的荧光猝灭，建立的微量测定方法。	高灵敏度、高选择性，但不能做定量分析，易受干扰离子干扰。
离子色谱法 <sup>[23]</sup>	采用柱前或柱后衍生的方式建立的离子色谱法。	迅速、连续、高效、灵敏，但定性能力较差。
电感耦合等离子体质谱法 <sup>[24]</sup>	通过电感耦合等离子体的高温电离特性与质谱的灵敏快速扫描相结合的分析方法。	检出限低、准确度好、基体效应小，但待测样品必须电离为离子。
原子吸收光谱法 <sup>[25-27]</sup>	基于样品中基态原子对该元素的特征谱线的吸收程度来测定。	具有检出限低准确度高，选择性好，分析速度快，但不能直接分析检测。
液相色谱法 <sup>[28-29]</sup>	以 120 mmol/L 硫酸铵 10%氨水的水溶液为流动相，直接进样测定水中六价铬。	方法前处理简单快速、灵敏度高，但是分析速度慢。
电化学法 <sup>[30]</sup>	采用三电极体系,差分脉冲阴极溶出伏安法(DPCSV)，伏安曲线中 Cr(VI)的还原峰强度与浓度成相关性。	方法重现性好、灵敏度高。

## 4 标准制订的基本原则和技术路线

### 4.1 标准制订的基本原则

本标准依据《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ 168—2020)制订，不但考虑标准的先进性，还要考虑标准的可操作性及普及性。仪器的技术指标和性能要求与我国现有的技术和工艺水平相适应，确保制订后的标准在技术允许的情况下，能够满足各类水质中六价铬的现场快速检测要求。本标准制订的基本原则是：

(1) 检出限和测定范围基本满足相关生态环境标准和生态环境管理工作的要求。

按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ 168—2020)要求进行方法检出限和测定下限的测定。由于便携式测定现场条件的限制，着重考察检出限能满足地表水和地下水监测时 III 类水质测定的要求及饮用水水源地的监测要求，海水满足四类控制要求，生活污水和工业废水满足一类污染物排放的测定要求。《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002)、《地下水质量标准》(GB/T 14848—2017) III 类水、《海水质量标准》(GB 3097—1997) 四类海水、《饮用水水源地水环境质量标准》(征求意见稿) 六价铬限值均为 0.05 mg/L，《污水综合排放标准》(GB 8978—1996) 六价铬作为第一类污染物最高允许排放浓度为 0.5 mg/L，《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB 18918—2002) 六价铬作为一类污染物最高允许排放浓度为 0.05 mg/L。

(2) 本方法准确可靠，各项方法特性指标满足要求。

通过多家实验室采用不同的国内外便携式水质快速测定仪对代表性水质实际样品及标准样品进行六价铬的测定验证，保证精密度和正确度能够满足要求。

本标准原理等同于现行标准方法《水质 六价铬的测定 二苯碳酰二肼分光光度法》(GB 7467—1987)，检测结果在一定程度上具有可比性。

(3) 本方法具有普遍适用性，易于推广使用。

本标准结合便携式光度法仪器市场情况，确保制订的测定方法简单易行，使用不同类型的仪器进行验证，能适应我国生态环境监测技术和环境管理发展需要，具有广泛的适用性。

#### 4.2 标准制订的技术路线

本标准制订的技术路线图，见图 1。

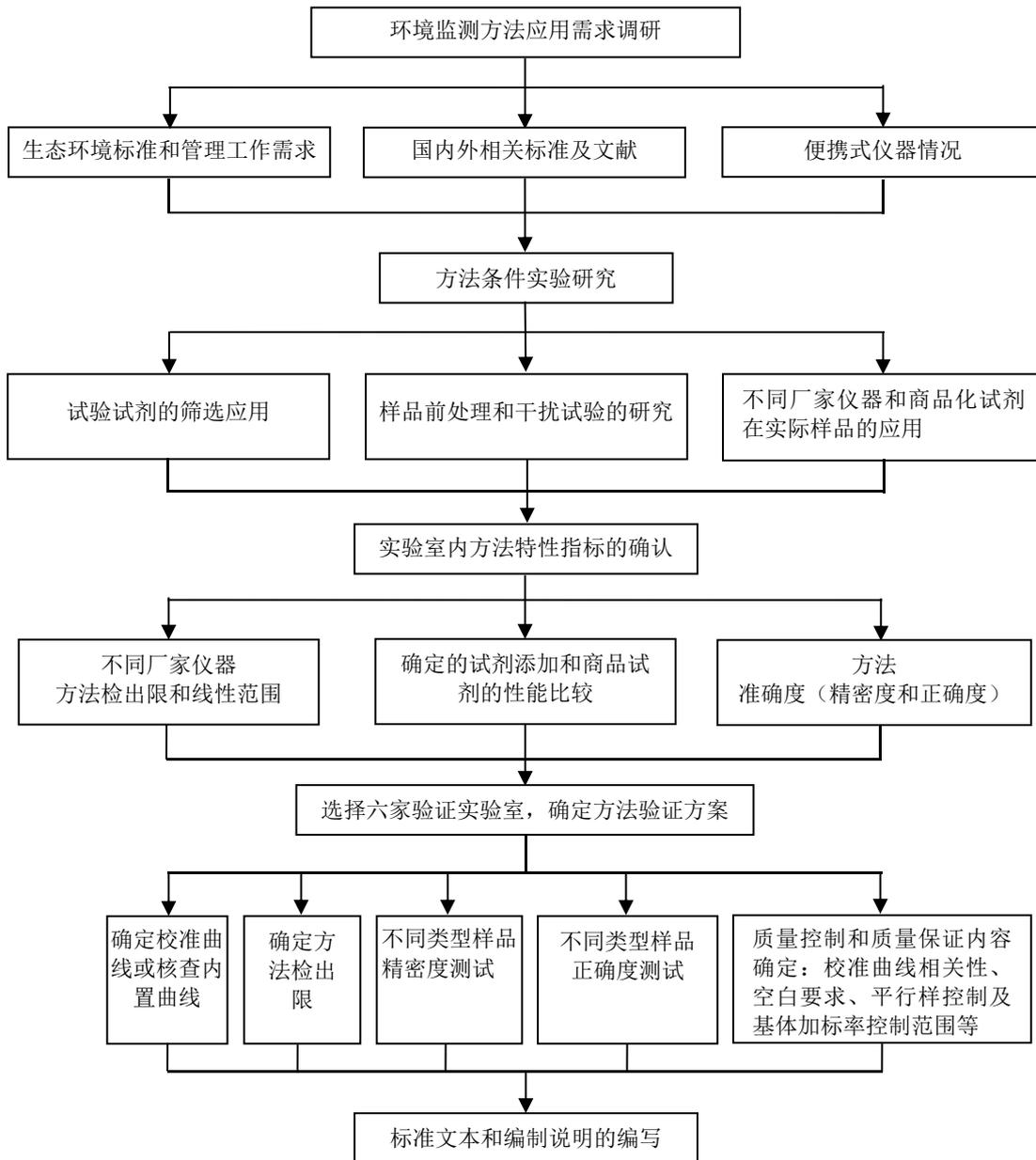


图1 技术路线图

## 5 方法研究报告

### 5.1 方法研究的目标

本标准编制时参考了目前现行的六价铬测定方法,《水质 六价铬的测定 二苯碳酰二肼分光光度法》(GB/T 7467—1987), 为保证监测数据的可比性, 测定的原理和分析使用的试剂均基本保持与现行国家标准相同, 主要针对现场监测的条件控制、干扰问题和数据质量控制进行确定, 更适用于便携式光度法测定仪进行现场监测。本标准的主要技术内容主要有以下几个方面:

(1) 明确本方法的适用范围。充分考虑市场便携式水质分析仪现状和环境质量标准中各类水质六价铬的限值, 确定本标准的适用范围。本标准涉及的便携式光度法适用范围为

地表水、地下水、生活污水、工业废水和海水的现场测定。

本标准选择的仪器设备为便携式设备，是为了应用便携式仪器解决现场测定的目的。鉴于便携式仪器的应用场景，一般取样量不如实验室标准方法大，特别是屏蔽可能干扰因素的手段有限，因此本标准的适用范围虽然包含地表水、地下水、生活污水、工业废水和海水各种水质类型，但主要应用还是围绕现场快速检测，可在应急监测、溯源排查监测等工作中发挥快速便捷的效能，与实验室测定方法形成互补。

(2) 测定原理。与现行标准《水质 六价铬的测定 二苯碳酰二肼分光光度法》(GB/T 7467—1987) 测量原理保持一致。

(3) 干扰和消除。研究影响测定结果的因素，考虑现场监测与传统实验室样品前处理的差异，确定干扰因素、影响范围及方法适用性。

(4) 确定方法检出限、精密度、正确度等技术特性指标。

(5) 组织多家实验室采用不同仪器进行方法验证，验证本方法的检出限、精密度和正确度，最终通过统计方法确定本方法的检出限等技术性能指标。

本标准拟按照现行的国标方法原理进行优化，确定适合便携式仪器测定的条件和技术要求，依据的主要标准方法为《水质 六价铬的测定 二苯碳酰二肼分光光度法》(GB/T 7467—1987) 和《水质 六价铬的测定 流动注射-二苯碳酰二肼光度法》(HJ 908—2017)。由于商品化的便携式设备大多配套了商品化试剂包，有的内置了计算公式直接出具检测结果，本标准拟确定用规定的方法进行校准或校准核查，确定便携式设备的可用性，如果经本方法确定的方式比合格，内置计算公式、配置的预制试剂包即可直接使用。

## 5.2 方法原理

与现行标准《水质 六价铬的测定 二苯碳酰二肼分光光度法》(GB/T 7467—1987) 和《水质 六价铬的测定 流动注射-二苯碳酰二肼光度法》(HJ 908—2017) 保持一致。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 540 nm ± 20 nm 处具有特征吸收峰，在一定范围内，试样中六价铬的浓度与其吸光度呈线性关系。化学反应式如下：



## 5.3 试剂和材料

本标准测定原理与 GB/T 7467 一致，主要试剂有：六价铬标准溶液、显色剂（二苯碳酰二肼-丙酮溶液）、硫酸溶液、磷酸溶液等，除非另有说明，分析时均使用符合国家标准分析纯试剂，实验用水为纯水或蒸馏水。六价铬标准溶液和二苯碳酰二肼-丙酮溶液的配制及保存与 GB/T 7467 和 HJ 908 要求中保持一致。

5.3.1 氢氧化钠 (NaOH)。

5.3.2 二苯碳酰二肼 (C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>O)。

5.3.3 重铬酸钾 (K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>): 优级纯。

110 °C 干燥 2 h，置于干燥器中冷却备用。

5.3.4 丙酮 (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O)。

5.3.5 硫酸 (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>):  $\rho=1.84$  g/ml, 优级纯。

5.3.6 磷酸 (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>):  $\rho=1.69$  g/ml, 优级纯。

5.3.7 硫酸溶液:  $\varphi=50\%$ 。

将硫酸 (5.3.5) 缓缓加入到同体积的水中, 混匀。

5.3.8 磷酸溶液:  $\varphi=50\%$ 。

将磷酸 (5.3.6) 缓缓加入到同体积的水中, 混匀。

5.3.9 氢氧化钠溶液:  $\rho=4$  g/L。

称取 0.4 g 氢氧化钠 (5.3.1) 溶于少量纯水中, 稀释至 100 ml, 冷却至室温。

5.3.10 显色剂。

称取 1.0 g 二苯碳酰二肼 (5.3.2) 溶于 50 ml 丙酮 (5.3.4) 中摇匀, 贮于棕色瓶, 于 4 °C 以下密闭冷藏保存。颜色变深后, 不能使用, 应重新配制。测定前加入 50 ml 实验用水, 摇匀, 临用现配。

5.3.11 六价铬标准贮备液:  $\rho=100$  mg/L。

准确称取 0.1415 g 重铬酸钾 (5.3.3), 溶于适量水中, 溶解后转移至 500 ml 容量瓶中, 用纯水定容至标线, 摇匀。该溶液于 4 °C 以下密闭冷藏保存, 可保存 1 年。亦可直接购买市售有证标准溶液, 参照标准溶液证书保存。

5.3.12 六价铬标准使用液:  $\rho=10.0$  mg/L。

准确移取 10.00 ml 六价铬标准贮备液 (5.3.11) 于 100 ml 容量瓶中, 用纯水定容至标线, 摇匀。该溶液于 4 °C 以下密闭冷藏保存, 可保存 1 个月。

5.3.13 水系滤膜: 孔径 0.45  $\mu\text{m}$ 。

5.3.14 余氯试纸: 比色卡读数范围包含 0~1 mg/L。

5.3.15 二价铁试纸: 比色卡读数范围包含 0~10 mg/L。

5.3.16 亚硫酸盐试纸: 比色卡读数范围包含 0~100 mg/L。

5.3.17 硫化物试纸: 比色卡读数范围包含 0~100 mg/L。

## 5.4 仪器和设备

5.4.1 便携式光度计: 具有光学测量、结果自动计算等功能, 可自建存储标准曲线, 或内置测量程序; 可直接显示六价铬的浓度。内置电池或外接电源供电, 电池供电时长至少达到 8 h。配备 16 mm 比色管或其他光程比色皿。具备与现场监测条件相匹配的防水防尘等级。

5.4.2 样品管: 直径为 16 mm 的圆形玻璃管, 体积不低于 15 ml。

5.4.3 移液器: 100  $\mu\text{l}$ ~1000  $\mu\text{l}$ 、1 ml~10 ml 可调。

5.4.4 一般实验室常用仪器和设备。

## 5.5 样品

### 5.5.1 样品的采集和保存

根据《海洋监测规范 第3部分: 样品采集、贮存与运输》(GB 17378.3—2007)、《污水监测技术规范》(HJ 91.1—2019)、《地表水环境质量监测技术规范》(HJ 91.2—2022)、《地下水环境监测技术规范》(HJ 164—2020)、《近岸海域环境监测技术规范 第三部分 近岸海域水质监测》(HJ 442.3—2020)、《水质 样品的保存和管理技术规定》(HJ 493—2009)

和《突发环境事件应急监测技术规范》(HJ 589—2021)的相关规定进行样品的采集。如果需要留存,保存方法和期限与《水质 六价铬的测定 二苯碳酰二肼分光光度法》(GB/T 7467—1987)以及《水质 六价铬的测定 流动注射—二苯碳酰二肼光度法》(HJ 908—2017)保持一致,加氢氧化钠溶液使水样 pH 值 8~9,不可超过 24 小时。

### 5.5.2 干扰及消除

影响本方法测定的干扰因素在《水质 六价铬的测定 二苯碳酰二肼分光光度法》(GB 7467—1987)和《水质 六价铬的测定 流动注射—二苯碳酰二肼光度法》(HJ 908—2017)中基本明确,因本方法考虑到现场便携式测定的应用需求,按下述情况分别处置:

(1) 样品存在浊度或色度时会干扰测定,可采用水系滤膜过滤消除干扰。如果过滤后样品仍有色度但不太深时,可进行色度校正。

(2) 余氯会干扰测定,测定前可使用余氯试纸进行初判,余氯 $\leq 0.7$  mg/L 时不干扰测定。

(3) 还原性物质会干扰测定,测定前可使用二价铁试纸、亚硫酸盐试纸、硫化物试纸或快速测定试剂盒进行初判。样品中还原性物质  $\text{Fe}^{2+} < 1$  mg/L、 $\text{SO}_3^{2-} < 50$  mg/L、 $\text{S}^{2-} < 50$  mg/L 时不干扰测定。

### 5.5.3 样品测定

#### 5.5.3.1 测定波长的选择

《水质 六价铬的测定 二苯碳酰二肼分光光度法》(GB/T 7467—1987)及《水质 六价铬的测定 流动注射—二苯碳酰二肼光度法》(HJ 908—2017)都在 540 nm 进行测定,调研发现目前商品化便携式仪器由于光源不同,固定的测定波长也不相同,大部分都在 540 nm 测定,少数在 520 nm、525 nm、550 nm 等处测定。对显色后的络合物进行波长扫描发现,虽然最大吸收波长在 540 nm 附近,但在 520 nm~570 nm 区间吸光度值相对较大,能保证差不多的灵敏度,考虑兼顾商品化设备的可用性,规定测量波长在 520 nm~560 nm 之间均可。扫描图谱如图 2。

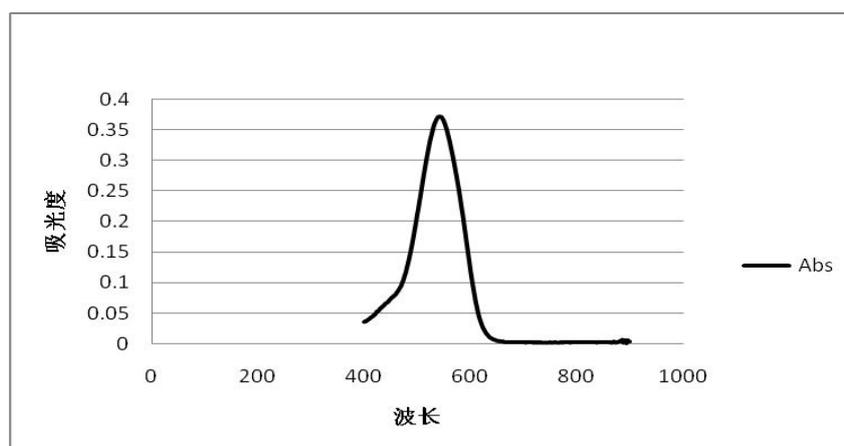


图 2 六价铬显色反应产物扫描图

编制组分别在 520 nm、540 nm 及 560 nm 处测定六价铬曲线,结果见表 8,可以看出三个波长处曲线最低点 0.020 mg/L 的吸光度均可以满足测定要求,标准曲线线性相关系数

都>0.999，只是斜率有变化，结合前面调研的仪器情况，确定 540 nm±20 nm 作为测定波长，大部分市场仪器设备测定波长在此区间。

表 8 不同波长下六价铬吸光度和标准曲线

浓度/mg/L	520nm	540nm	560nm
0.00	0	0	0
0.02	0.037	0.050	0.040
0.04	0.075	0.090	0.079
0.10	0.191	0.228	0.202
0.20	0.388	0.463	0.412
0.40	0.770	0.925	0.817
回归方程	$x = 0.518y + 0.001$	$x = 0.433y - 0.000$	$x = 0.488y + 0.001$
相关系数	0.9999	0.9999	0.9999

### 5.5.3.2 显色温度和时间的影响

显色温度影响显色物质生成的速度和稳定性。便携式仪器在野外现场使用时，温度控制不如实验室，需要确定使用环境的温度要求。用浓度为 0.800 mg/L 的六价铬标准溶液在不同温度条件下进行显色测定，结果显示本方法显色反应比较迅速，在 5 °C~35 °C 的温度下，达到稳定产物的时间无显著差别，一般 5 min 以后即可进行检测。具体见表 9。

GB/T 7467 中规定显色反应 5 min~10 min 后可以进行检测，未明确显色后稳定时间。用浓度为 1.00 mg/L 的六价铬标准溶液考察显色反应的稳定性，结果见表 10。表明显色 5 min 后，吸光度基本趋于稳定，在 90 min 以内变化不大，稳定性较好。

表 9 样品显色温度和时间测试数据

六价铬浓度 0.800 mg/L								
时间 \ 温度	5 °C		15 °C		25 °C		35 °C	
	浓度 /mg/L	相对误差/%						
5 min	0.822	2.7	0.812	1.5	0.809	1.1	0.798	-0.3
10 min	0.808	1.0	0.815	1.9	0.808	1.0	0.803	0.4
15 min	0.808	1.0	0.813	1.6	0.809	1.1	0.796	-0.5
20 min	0.808	1.0	0.812	1.5	0.808	1.0	0.794	-0.8
30 min	0.809	1.1	0.813	1.6	0.809	1.1	0.793	-0.9

表 10 显色后稳定时间测试数据

时间/min	吸光度/Abs	浓度/mg/L	相对误差/%
1	1.073	0.881	-11.9
4	1.211	0.996	-0.4
5	1.211	0.996	-0.4

6	1.211	0.996	-0.4
10	1.211	0.996	-0.4
17	1.216	1.00	0.0
20	1.215	0.999	-0.1
25	1.210	0.995	-0.5
50	1.209	0.994	-0.6
60	1.207	0.992	-0.8
90	1.205	0.991	-0.9

### 5.5.3.3 样品酸碱度影响

根据方法原理，六价铬的显色要求在酸性条件下进行，编制组进行了样品 pH 对测定结果的影响试验，用浓度为 0.50 mg/L 的六价铬标准溶液，改变溶液的 pH 值，模拟样品酸碱度对测定结果的影响。结果见表 11，强酸强碱对显色反应均有明显影响，当样品的 pH 值小于 3 或大于 12 时，对测定结果产生影响，如遇到强酸或强碱性样品，应按照样品保存的要求，调节样品 pH 值至 8~9 范围内再进行测定。

表 11 样品酸碱度影响试验结果

溶液 pH 值	六价铬测定浓度/mg/L	相对误差/%
1	0.471	-5.8
3	0.481	-3.8
5	0.481	-3.8
7	0.482	-3.6
10	0.482	-3.6
12	0.484	-3.3
14	0.712	42.5

### 5.5.3.4 显色剂浓度条件试验

测定六价铬的显色剂二苯碳酰二肼配制时在溶解过程中需要等固体完全溶解于溶剂后再加水定容，否则有可能会配制失败。GB/T 7467 标准方法中提到常规样品使用的显色剂浓度为 2 g/L，当样品中含有还原性物质时，可以通过加入高浓度显色剂进行干扰消除，规定了高浓度显色剂为 20 g/L，当样品体积为 10 ml 时，高浓度显色剂加入量为 0.8 ml。

编制组通过实验发现，20 g/L 的显色剂配制完成后，半小时之内会持续有晶体析出，同时在样品显色过程中，由于丙酮与水的比例发生了变化，同样也会析出晶体影响测定。编制组将该显色剂浓度降低至 10 g/L 进行配制，虽然配制当天没有晶体析出现象，但是在 4 ℃ 以下冷藏两三天后仍然有晶体析出，且颜色加深，超声可以复溶，但不便于现场操作。因此，编制组将二苯碳酰二肼固体溶解于丙酮后，暂时不加水定容，直接在 4 ℃ 以下冷藏考察其保存情况。冷藏一周没有晶体析出，颜色也未加深。

将冷藏后的二苯碳酰二肼-丙酮溶液，加入同等体积的纯水，配制成浓度为 10 g/L 的显色剂，平行配制 3 份分别考察其显色情况，见表 12。此法临用现配的显色剂所绘制的曲线

之间方程斜率相近，相关系数良好，没有显著差异。后续显色剂配制时，仅对二苯碳酰二肼-丙酮溶液进行冷藏保存，临用时加入纯水现配现用。

表 12 冷藏后临用现配显色剂曲线测试数据

平行序号	标准曲线	相关系数
1	$x=1.09y+0.001$	0.9999
2	$x=1.10y+0.004$	0.9999
3	$x=1.09y+0.003$	0.9999

同时编制组考察了 10 g/L 显色剂使用的最大加入量，见表 13。结果表明当样品量为 10 ml 时，高浓度显色剂的体积加入量<0.8 ml 不影响测定。

考虑到现场测定时两种不同浓度显色剂需要使用不同的曲线方程操作不便，因此编制组使用两种浓度显色剂分别绘制标准曲线，见表 14。结果显示两种浓度显色剂绘制的标准曲线方程斜率相近，相关系数良好，无显著差别。高浓度显色剂对还原性物质干扰具有一定的消除作用，所以后续试验均采用 10 g/L 的显色剂开展。

表 13 10 g/L 显色剂加入量测试数据

加入体积/ml	六价铬浓度 0.2 mg/L		六价铬浓度 0.6 mg/L		备注
	浓度/mg/L	相对误差/%	浓度/mg/L	相对误差/%	
3.0	0.176	-12.1	0.486	-19.0	10min 内有晶体析出
2.5	0.187	-6.7	0.510	-15.0	
2.0	0.194	-3.1	0.531	-11.5	
1.5	0.198	-0.9	0.548	-8.6	
1.0	0.205	2.7	0.565	-5.8	30 min 后有晶体析出
0.8	0.205	2.4	0.571	-4.8	无晶体析出

表 14 不同浓度显色剂曲线测试数据

显色剂浓度	六价铬浓度	0.000	0.020	0.040	0.100	0.400	0.800
2 g/L	吸光度	0.000	0.027	0.056	0.139	0.523	0.972
	标准曲线及相关系数	$x=0.820y-0.008, r=0.9992$					
10 g/L	吸光度	0.000	0.028	0.058	0.149	0.567	1.055
	标准曲线及相关系数	$x=0.758y-0.007, r=0.9993$					

### 5.5.3.5 样品预处理

GB/T 7467 方法中对于浑浊和色度较深的样品应进行锌盐絮凝沉淀后使用慢速滤纸进行过滤。现场快速测定不可能按照此方法进行预处理，一般采取微孔滤膜过滤的方式去除浊度的干扰。用浓度为 0.80 mg/L 的六价铬标准溶液，通过不同材质和孔径的针式水系滤膜，考察对测定结果的影响，结果见表 15，表明选用的针式水系滤膜均能满足要求。通过含悬浮物的地表水实际加标样品与 GB/T 7467 中絮凝沉淀预处理方法进行比较，考察过滤

方式对样品中六价铬浓度的影响，结果见表 16，表明两种处理方式后测定值相对偏差小于 6%，满足平行样品测定相对偏差的一般要求。因此在无其他干扰情况下可过滤消除浊度影响。

表 15 不同过滤材质条件测试数据

滤材	pall pes 膜 0.45 μm	PTFE-Q 0.20 μm	pvdf 0.45 μm
空白/mg/L	0.000	0.000	0.000
测定结果/mg/L	0.798	0.800	0.801
相对误差/%	-0.3	0.0	0.3

表 16 絮凝沉淀与滤膜过滤预处理比对测试数据

序号	絮凝沉淀 按 GB/T 7467 测定浓度/ mg/L	微孔滤膜过滤					
		品牌 1		品牌 2		品牌 3	
		浓度/ mg/L	相对偏差 /%	浓度/ mg/L	相对偏差 /%	浓度/ mg/L	相对偏差 /%
1	0.071	0.079	5.3	0.063	6.0	0.070	0.7
2	0.096	0.101	2.5	0.094	1.1	0.097	0.5

### 5.5.3.6 样品取样量

现场测定如果遇到超过检测上限的样品，不可能像实验室内一样用定容容器进行稀释，目前解决的方法大多是直接减少取样量，用可调式移液器进行取样。考虑到样品本身存在浊度影响、浓度分布不均匀及小体积取样量的精度误差可能会影响测量结果，应规定取样量的最小体积进而控制因其变化带来的代表性和误差等问题。样品中悬浮物的影响可通过滤膜过滤去除，编制组配制了六价铬浓度为 40 mg/L 的标准溶液模拟过滤后的样品进行稀释试验，用移液器分别取不同体积标准溶液，再根据体积补充纯水至 10 ml，考察移液器取样量波动对精密度和正确度带来的影响，见表 17。结果表明，在样品均匀的情况下，当取样体积小于 0.1 ml 时，数据的精密度和正确度波动较大，考虑到实际样品情况以及现场所用移液器的精度维持和操作精细程度等原因，单次稀释倍数不宜过大，推荐使用 0.1 ml~1.0 ml 和 1 ml~10 ml 的移液器，最小取样体积为 100 μl，按参与反应的样品体积 10.0 ml 计算，稀释倍数为 100 倍，如果曲线最高浓度为 1.0 mg/L，测量范围可达 100 mg/L，足以满足各种污染水质的检测要求，可不用多级稀释。

表 17 不同取样量条件测试数据

定容体积/ml		10.0			
取样体积/ml		0.02	0.05	0.10	0.20
稀释倍数/倍		500	200	100	50
理论浓度/mg/L		0.08	0.20	0.40	0.80
测量值 /mg/L	1	0.090	0.212	0.406	0.762
	2	0.090	0.212	0.411	0.769
	3	0.088	0.216	0.412	0.766

	4	0.087	0.211	0.413	0.770
	5	0.086	0.212	0.412	0.769
	6	0.093	0.214	0.415	0.766
均值/mg/L		0.089	0.213	0.411	0.767
相对误差/%		11.3	6.5	2.8	-4.1
标准偏差 S/mg/L		0.003	0.002	0.003	0.003
相对标准偏差 RSD/%		3.0	0.9	0.7	0.4

### 5.5.3.7 色度校正

GB/T 7467 方法中对于样品有色但不太深时给出了使用丙酮代替显色剂的色度校正方法。该处理方法操作简便，可在现场使用。通过模拟色度样品（六价铬本底浓度为未检出），按照 GB/T 7467 方法的校正方式进行实验，结果见表 18。经过校正后发现，地表水样品的加标回收率在 65%~75%之间，基体复杂的废水样品的回收率小于 33%，可见色度校正的方式不能完全满足样品测定的要求，可能与产生色度的物质和样品基体干扰都存在一定的关系。因此对于明显有色度的样品本方法不适用。

表 18 色度校正测试结果

模拟样品	丙酮校正吸光度 (A)	显色后吸光度 (A)	试样测定浓度 (mg/L)	试样加标浓度 (mg/L)	回收率 (%)
地表水 A (红色)	0.143	0.289	0.065	0.100	65.1
地表水 B (黄色)	0.038	0.207	0.075	0.100	75.3
废水 A (红色)	0.079	0.157	0.033	0.100	33.2
废水 B (黄色)	0.030	0.038	ND	0.100	0

### 5.5.3.8 氧化性和还原性物质干扰

HJ 908 中提到还原性物质  $S_2O_3^{2-} \leq 5.0 \text{ mg/L}$ 、 $Fe^{2+} \leq 0.2 \text{ mg/L}$ 、 $S^{2-} \leq 2.0 \text{ mg/L}$ 、 $SO_3^{2-} \leq 2.0 \text{ mg/L}$ ，氧化性物质活性氯  $\leq 0.7 \text{ mg/L}$  不干扰测定，GB/T 7467 方法中对于样品含有还原性物质和氧化性物质，采用了化学消除的办法，现场快速测定不可能完全按照此方法进行预处理。编制组通过在标准溶液中添加干扰物质，考察目标物回收率的方式确定干扰物质的浓度范围，当回收率低于 80%或高于 120%时，则认为测定存在干扰。

用浓度为 0.40 mg/L 的六价铬标准溶液，添加不同浓度的二氯异氰尿酸钠和双氧水模拟氧化性物质的干扰，同时通过碘量法标定活性氯的含量表征其氧化性，结果见图 3 和表 19。结果表明，当二氯异氰尿酸钠和双氧水的活性氯分别超过 4 mg/L 和 0.5 mg/L 时，会干扰六价铬的测定。考虑到现场需要进行快速判定，编制组使用了淀粉-碘化钾试纸和余氯测定试纸（量程为 0~10 mg/L）对上述物质的干扰浓度按照使用方法测定后与色卡比对，发现淀粉-碘化钾试纸不显色或显色非常浅，不易判断；双氧水在余氯试纸上不显色无法判定；余氯试纸能够在 1 min 内对产生干扰的含氯氧化性物质的浓度进行初判。考虑到实际样品中含有双氧水的情况较少，氧化性物质的影响主要来自于含有活性氯的物质，所以现

场测定前，可使用包含干扰浓度的小量程余氯测定试纸对样品进行初判，初判时需将样品的 pH 值调为中性，当余氯 $\leq 0.7$  mg/L 时不干扰测定。

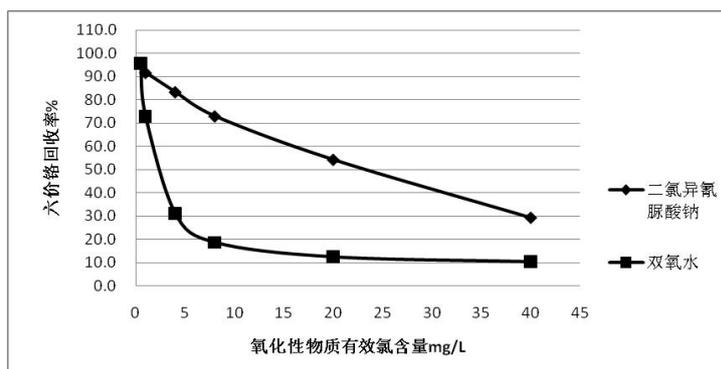


图 3 氧化性物质对六价铬测定的影响

表 19 氧化性物质对六价铬测定的影响

二氯异氰脲酸钠		双氧水	
以 Cl <sub>2</sub> 计/mg/L	回收率/%	以 Cl <sub>2</sub> 计/mg/L	回收率/%
100	0	40	10.4
40	29.2	20	12.5
20	54.2	8	18.8
8	72.9	4	31.3
4	83.3	1	72.9
1	91.7	0.5	95.8

用浓度为 0.20 mg/L 的六价铬标准溶液，添加不同浓度的还原性物质，进行测定，结果见图 4 和表 20。结果表明硫代硫酸钠的浓度超过 5 mg/L、亚硫酸钠、硫化物的浓度超过 1 mg/L、二价铁离子的浓度超过 0.5 mg/L 时，均会对六价铬的测定带来干扰。标准方法 GB/T 7467 中提到加入高浓度显色剂可以消除部分还原性物质的干扰，编制组用浓度为 0.20 mg/L 的六价铬标准溶液，加入 10 g/L 高浓度显色剂进行试验，结果见图 5 和表 21。结果表明当样品量为 10 ml，显色剂加入体积为 0.8 ml 时，可以消除部分还原性物质的干扰。样品中还原性物质  $Fe^{2+} < 1$  mg/L、 $SO_3^{2-} < 50$  mg/L、 $S^{2-} < 50$  mg/L 时不干扰测定。测定前可使用二价铁、亚硫酸盐、硫化物试纸或快速测定试剂盒进行初判。

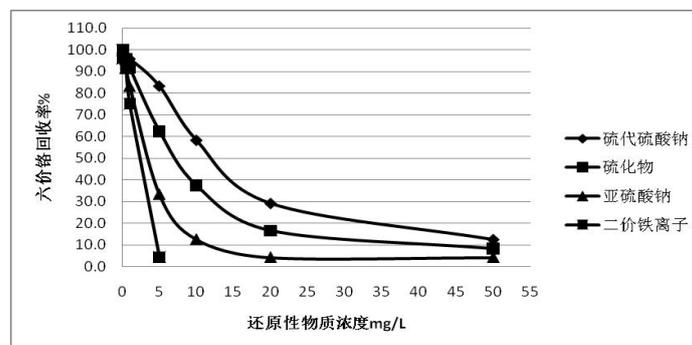


图 4 还原性物质对六价铬测定的影响

表 20 还原性物质对六价铬测定的影响

还原性物质浓度 /mg/L	六价铬回收率/%			
	硫代硫酸钠	硫化物	亚硫酸钠	Fe <sup>2+</sup>
50	12.5	8.3	4.2	/
20	29.2	16.7	4.2	/
10	58.3	37.5	12.5	/
5	83.3	62.5	33.3	4.2
1	95.8	91.7	83.3	75.0
0.5	95.8	95.8	91.7	91.7
0.2	/	/	/	95.8
0.1	/	/	/	95.8
0.05	/	/	/	100

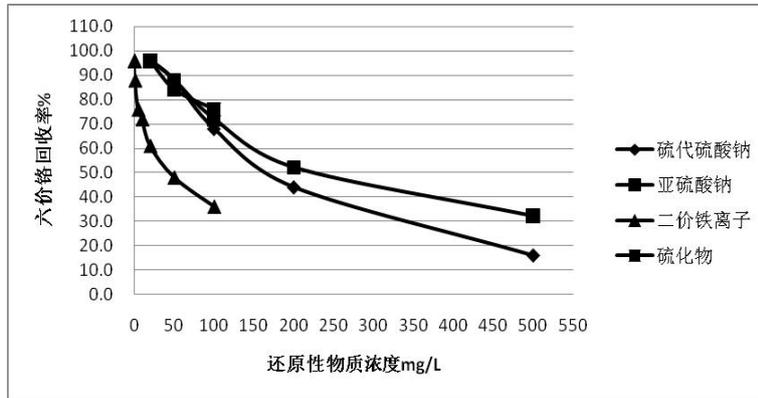


图 5 高浓度显色剂对还原性物质干扰的消除

表 21 高浓度显色剂 (10 g/L 加入 0.8 ml) 对还原性物质干扰的消除效果

还原性物质浓度 /mg/L	六价铬回收率/%			
	硫代硫酸钠	亚硫酸钠	Fe <sup>2+</sup>	硫化物
500	16.0	32.0	/	/
200	44.0	52.0	/	/
100	68.0	72.0	36.0	76.0
50	88.0	88.0	48.0	84.0
20	96.0	96.0	61.0	96.0
10	/	/	72.0	/
5	/	/	76.0	/
1	/	/	88.0	/
0.4	/	/	96.0	/

0.2	/	/	96.0	/
-----	---	---	------	---

### 5.5.3.9 三价铬与六价铬共存影响试验

在一定的酸碱条件下，Cr（III）与Cr（VI）可能存在互相转化。编制组分别在纯水基体和地表水基体中，同时加入Cr（III）和Cr（VI），浓度均为0.40 mg/L，通过调节pH值，测定六价铬的浓度，考察Cr（III）存在是否会产生影响，见表22。结果表明在pH值3~12范围内，两种价态之间没有明显的转化影响。

表22 不同pH条件下Cr（III）对六价铬的影响

基体	时间/min	回收率/%					
		pH=1	pH=3	pH=5	pH=7	pH=10	pH=12
纯水	0	94.2	96.9	96.4	96.9	97.4	96.4
	10	94.2	96.2	96.2	96.4	96.4	96.7
	30	94.9	97.3	97.4	97.6	97.4	97.9
	24h	91.1	96.1	96.4	96.6	96.6	97.3
地表水	0	96.3	97.9	98.2	98.1	98.1	97.9
	10	94.6	97.7	98.2	98.4	98.2	97.7
	30	93.9	97.5	98.6	98.2	98.9	97.5
	24h	83.4	96.8	93.5	96.7	98.1	97.2
	48h	81.3	93.7	101	97.5	96.5	99.8

通过前期研究，编制组确定了样品预处理、显色剂、显色时间等条件。具体操作为：实际样品经0.45 μm水系滤膜过滤，弃去初滤液，取滤液10.0 ml作为试样，分别加入0.1 ml硫酸溶液和0.1 ml磷酸溶液，摇匀后再加入0.8 ml显色剂，显色10 min，在540 nm ± 20 nm进行样品测定，90 min以内完成测定。除了前处理过程及高浓度显色剂浓度降低一倍以外与GB/T 7467保持了一致，具体实验条件对比见表23。

表23 本方法实验条件与标准方法的比较

方法条件		GB/T 7467-1987		本方法		比较
		浓度	体积/ml	浓度	体积/ml	
试剂	硫酸	$\varphi=50\%$	0.5	$\varphi=50\%$	0.1	浓度一致 体积等比例 减少
	磷酸	$\varphi=50\%$	0.5	$\varphi=50\%$	0.1	
	显色剂	$\rho=20$ g/L	4	$\rho=10$ g/L	0.8	显色剂浓度 降低一倍
样品取样量/ml		50		10		体积等比例 减少
显色体积/ml		55		11		等比例减少
显色时间/min		5~10		10		一致
显色波长/nm		540		520~560		范围包含

## 5.6 分析步骤

### 5.6.1 标准曲线

GB/T 7467 中给出了高低两种曲线浓度系列，分别是质量浓度 0.004 mg/L~0.02 mg/L（30 mm 比色皿）和 0.02 mg/L~1.00 mg/L（10 mm 比色皿）。

考虑到本标准的适用范围及现场监测需求，适当提高标准曲线范围上限，编制组在本标准规定的条件下试验了线性范围，结果表明在 0~2.00 mg/L 浓度范围内，吸光度与六价铬浓度均能呈现良好的线性关系，相关系数 $>0.999$ ，见图 6。结合市售便携式仪器的测量量程，本标准推荐标准曲线浓度范围为 0.00 mg/L~0.80 mg/L，可现场直接测定覆盖《地表水环境质量标准》（GB 3838—2002）和《地下水质量标准》（GB/T 14848—2017）Ⅲ类水质限值 0.05 mg/L，《污水综合排放标准》（GB 8978—1996）第一类污染物最高允许排放浓度 0.5 mg/L，《城镇污水处理厂污染物排放标准》（GB 18918—2002）一类污染物最高允许排放浓度为 0.05 mg/L 的六价铬浓度范围。

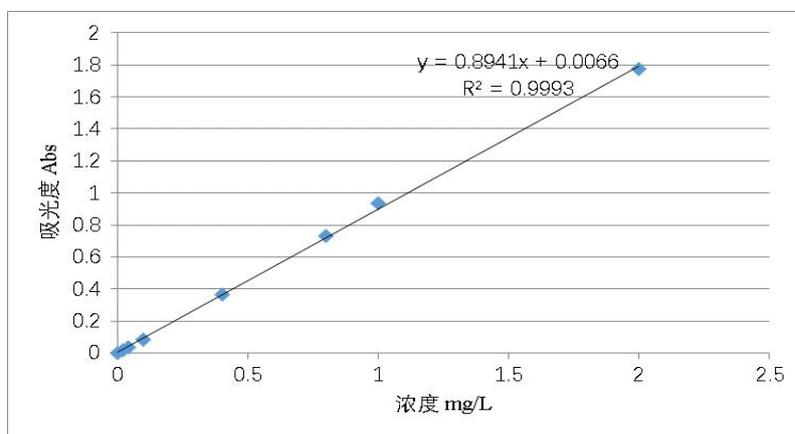


图 6 六价铬浓度范围 0~2 mg/L 曲线拟合试验

分别移取 0.00 ml、0.20 ml、0.50 ml、1.00 ml、2.00 ml、4.00 ml 六价铬标准使用液（10 mg/L）置于 6 个 50.0 ml 容量瓶中，用水定容至标线，混匀。配制成质量浓度为 0.00 mg/L、0.04 mg/L、0.10 mg/L、0.20 mg/L、0.40 mg/L、0.80 mg/L 的六价铬标准系列溶液。（此为参考浓度，可根据实际样品情况或设备测量范围情况调整曲线范围）。

标准曲线绘制：准确移取 10.0 ml 上述校准系列溶液至 16 mm 圆形样品管中，加入 0.1 ml 的硫酸（ $\rho=50\%$ ）溶液和 0.1 ml 的磷酸（ $\rho=50\%$ ）溶液摇匀，再加入 0.80 ml 的二苯酰二肼显色剂（10 g/L），摇匀。显色反应 10 min，90 min 以内完成测定。以标准曲线空白浓度吸光度校零，再依次从低到高测量标准系列溶液的校正吸光度。以各标准系列溶液的校正吸光度为横坐标，以其对应的六价铬质量浓度（mg/L）为纵坐标，建立标准曲线。为了直接示值显示测定的六价铬浓度，曲线建立横坐标和纵坐标的方式与实验室不同。

分别选用 3 家国内和国外不同厂家的便携式设备进行测定，考察使用不同便携式光度计测量结果的线性响应情况。各自绘制的标准曲线回归方程、相关系数见表 24。结果显示，利用便携式光度计测量相同标准系列溶液，均可获得较好的标准曲线方程，对于检测结果的准确度有量值溯源的保障。大部分市场智能化便携式设备可具备自建标准曲线的功能，可按照本方法利用有溯源保证的标准溶液进行自建使用。

表 24 不同设备测定标准曲线

仪器品牌	标准系列						
	浓度/mg/L	0.00	0.04	0.10	0.20	0.40	0.80
1	吸光度/Abs	0.000	0.039	0.091	0.179	0.359	0.702
	标准曲线	$x = 1.14y - 0.004$					
	相关系数	$r = 0.9999$					
2	吸光度/Abs	0.000	0.051	0.128	0.245	0.502	0.950
	标准曲线	$x = 0.840y - 0.006$					
	相关系数	$r = 0.9995$					
3	吸光度/Abs	0.003	0.038	0.095	0.184	0.377	0.744
	标准曲线	$x = 1.08y + 0.001$					
	相关系数	$r = 0.9999$					

为了检验配套试剂包的适用性，分别按照厂家说明书操作步骤（表 25）对上述标准系列进行测定，结果见表 26。结果显示商品化预制试剂包可以获得较好的标准曲线方程，但是与表 24 中数据对比发现，各标准曲线方程的斜率存在一定差异，和所用的试剂相关，因此对于用厂家内置保存的标准曲线有必要进行适用性核查。

表 25 不同厂家仪器操作说明

序号	仪器品牌	操作步骤
1	1	移取水样 5.0 ml 于 16 mm 比色管中，加入 1.0 ml 的六价铬试剂，加盖摇匀，显色 3 min 后比色，同步做试剂空白用于测定前仪器调零。
2	2	移取水样 10.0 ml 于样品管中，加入 0.20 ml 的六价铬试剂 I，摇匀，再加入 0.40 ml 的六价铬试剂 II，摇匀。显色 10 min 后比色，同步做试剂空白用于测定前仪器调零。
3	3	移取水样 2.0 ml 于 16 mm 比色管中（内含试剂），加盖摇匀，显色 2 min 后比色，同步做试剂空白用于测定前仪器调零。

表 26 商品预制试剂包测定标准曲线

仪器品牌	校准系列						
	浓度/mg/L	0.000	0.04	0.10	0.20	0.40	0.80
1	吸光度/Abs	0	0.031	0.058	0.120	0.242	0.467
	标准曲线	$x = 1.72 y - 0.006$					
	相关系数	$r = 0.9997$					
2	吸光度/Abs	0.000	0.039	0.089	0.167	0.340	0.645
	标准曲线	$x = 1.24 y - 0.008$					
	相关系数	$r = 0.9996$					
3	吸光度/Abs	0.000	0.034	0.074	0.160	0.321	0.646
	标准曲线	$x = 1.24 y + 0.002$					
	相关系数	$r = 0.9999$					

对于仪器已经内置的曲线方程，可通过测定已知浓度的标准物质核查其适用性，保证

测量结果的准确性。编制组选择 0.04 mg/L 和 0.40 mg/L 两个浓度进行核查，使用厂家商品预制试剂包按照操作步骤，利用仪器内置曲线方程进行测定，记录测定结果，计算与理论浓度的相对误差，结果见表 27，各厂家核查相对误差虽然不同，均能 $\leq\pm 10\%$ ，但也有 2 家设备测定高低浓度误差已经达到临界值，因此对商品试剂应检查高低两个点浓度，保证曲线范围内均可使用，可以选择曲线范围 20%和 80%附近的标准溶液进行测定，若相对误差 $\leq\pm 10\%$ ，即可直接使用；反之则内置曲线不能继续使用，须更新曲线并重新进行校准核查。

表 27 不同设备核查测试结果

仪器品牌		测试系列	
理论浓度/mg/L		0.04	0.40
1	内置曲线方程	x=1.675y-0.0105	
	测定浓度/mg/L	0.044	0.414
	相对误差/%	10.0	3.5
2	内置曲线方程	不显示	
	测定浓度/mg/L	0.04	0.36
	相对误差/%	0.0	10.0
3	内置曲线方程	不显示	
	测定浓度/mg/L	0.038	0.372
	相对误差/%	-5.0	-7.0

### 5.6.2 方法检出限和测定下限

根据《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168—2020）附录 A 中有关方法检出限的规定，按照样品分析的全部步骤，重复 7 次空白加标试验。以估计方法检出限的 3~5 倍含量进行加标，再按照样品分析的全部步骤进行测定，加标浓度为 0.03 mg/L。计算 7 次平行测定的标准偏差，按公式（1）计算方法检出限（MDL）。

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

式中：MDL——检出限，mg/L；

$n$ ——样品平行测定次数；

$t_{(n-1,0.99)}$ ——自由度为  $n-1$ ，置信度为 99%的  $t$  分布（单侧）；

$S$ —— $n$  次平行测定的标准偏差。

分别用本方法规定的试剂和商品化预制试剂利用不同厂家设备进行了测定，分别统计计算检出限。结果见表 28，显示检出限差异较大，个别检出限和加标浓度比例关系超出了 3~5 倍。按照 HJ 168 通过统计精密度计算的检出限，和仪器测定稳定性有关，编制组发现使用配套的圆形比色管，没有标记的管子放入仪器的位置不可能每次保持一致，如果品质不均匀会影响低浓度测定精密度，后期在进行方法验证时提醒验证单位应注意比色管的检查，保持比色管一致性，以及注意每次插入比色池时保持同一位置。

表 28 方法检出限和测定下限试验数据表

平行样编号	本方法			配套商品预制试剂包		
	品牌 1	品牌 2	品牌 3	品牌 1	品牌 2	品牌 3
1	0.020	0.023	0.021	0.021	0.022	0.034
2	0.018	0.023	0.026	0.024	0.025	0.036
3	0.018	0.022	0.025	0.024	0.024	0.029
4	0.020	0.023	0.021	0.025	0.022	0.043
5	0.017	0.022	0.025	0.020	0.022	0.036
6	0.019	0.022	0.023	0.020	0.024	0.036
7	0.018	0.023	0.026	0.022	0.023	0.036
平均值 $\bar{X}_i$ /mg/L	0.019	0.022	0.024	0.022	0.023	0.036
标准偏差 $S_i$ /mg/L	0.0011	0.0006	0.0025	0.0021	0.0012	0.0041
$t$ 值	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143
检出限/mg/L	0.003	0.002	0.008	0.006	0.004	0.013
测定下限/mg/L	0.012	0.008	0.032	0.024	0.016	0.052

技术审查会专家提出应给出比色管检查的控制要求，便于后期使用时的适用性检查。编制组调研了市售便携式设备对比色管的使用，有的固定比色管，另外配套样品管，在样品管中进行显色，转移至固定的比色管中进行比色测定，优点是不用考虑比色管品质差异带来的误差，缺点是每次均要充分荡洗保持比色管的洁净，与实验室应用比色皿类似，对于现场测试来说增加了工作难度。另外一类就是将样品管直接作为比色管使用，这类产品市场占有率较多，更适用于现场操作，缺点就是管子质量对测量结果影响较大，表 28 中显示的不稳定性的来源在于此。目前有的生产厂家在管子上标记了比色管插入比色池对应的位置（刻线），解决了入射光的定位问题，但解决不了样品管之间的差异，编制组对此进行了样品管/比色管自身检查以及批量管子之间的检查试验：随机抽取 10 支圆形比色管，当仪器稳定后，以空气调零，将标记了刻线的空样品管插入比色池，刻线对准指示位置，记录吸光度  $A_0$ ，向左向右分别旋转  $90^\circ$ ，记录吸光度值  $A_1$  和  $A_2$ ，考察  $A_0$  和  $A_1$ 、 $A_2$  的差值，表征不同位置吸光度的差异；另外统计这 10 根管子之间的吸光度差值以及与平均值之间的差值，汇总结果见表 29。

表 29 样品管一致性试验数据表

序号	吸光度 $A_0$ (刻线)	向左旋转 $90^\circ$ 后 的吸光度 $A_1$	$A_0$ 与 $A_1$ 差值	向右旋转 $90^\circ$ 后的 吸光度 $A_2$	$A_0$ 与 $A_2$ 差值
1	0.118	0.117	0.001	0.118	0.000
2	0.114	0.120	0.006	0.121	0.007
3	0.119	0.118	0.001	0.116	0.003
4	0.116	0.117	0.001	0.118	0.002
5	0.118	0.121	0.003	0.123	0.005
6	0.122	0.120	0.002	0.123	0.001
7	0.115	0.118	0.003	0.125	0.010

8	0.116	0.120	0.004	0.115	0.001
9	0.119	0.117	0.002	0.122	0.003
10	0.118	0.124	0.006	0.125	0.007
平均值	0.118	0.119	-	0.120	-
最大值 $A_{max}$	0.122	0.124	-	0.125	-
最小值 $A_{min}$	0.114	0.117	-	0.115	-
$A_{max}$ 与平均值差值	0.004	0.005	-	0.005	-
$A_{min}$ 与平均值差值	0.004	0.002	-	0.005-	-

关于比色管之间差异的控制要求，编制组参照一般仪器光度法对于检出限的确定原则，吸光度 0.01 对应的检出值，按照此规定只要控制在 0.01 以下即可保证比色管的变化对测定结果不会产生影响，表 29 显示编制组抽检的比色管均能满足这个要求。HJ 168—2020 中附录 A.1.2 分光光度法的检出限也如此规定：在没有前处理的情况下，也可以扣除空白值后与 0.01 吸光度相对应的浓度值作为检出限，按公式（2）进行计算。编制组对所建立的方法按照此要求进行测算检出限见表 30，结果显示，3 家仪器设备应用本标准均能得到稳定的曲线斜率，0.01 吸光度对应的检出限和曲线范围符合逻辑，因此对于比色管检查控制互相之间的差值小于 0.01 吸光度是合理且可行的。

$$MDL=0.01/b \quad (2)$$

式中：MDL——方法检出限；

0.01——吸光度值；

$b$ ——回归直线斜率。

表 30 方法检出限和测定下限试验数据表

	$b$ 值	检出限 (mg/L)	测定下限 (mg/L)
品牌 1	0.9294	0.011	0.044
品牌 2	0.8770	0.011	0.044
品牌 3	1.1918	0.008	0.032

综上，对于比色管/样品管的检查可以采取以下方式：每批次样品管随机抽取 20%，当仪器稳定后，以空气调零，将标记了刻线的空样品管插入比色池，刻线对准指示位置，记录吸光度  $A_0$ ，向左向右分别旋转  $90^\circ$ ，记录吸光度值  $A_1$  和  $A_2$ ，计算  $A_0$  和  $A_1$ 、 $A_2$  的差值， $\leq 0.01$  则表明该样品管均匀度较好；另外分别统计所有抽查  $A_0$ 、 $A_1$ 、 $A_2$  的平均值，并计算每次检查吸光度与平均值的差值，若这些差值均  $\leq 0.01$  则同批次样品管可以使用，否则须将所有样品管进行检查，满足要求的样品管才能作为比色管使用。

### 5.6.3 方法精密度

按照 HJ 168 的要求，选择不同浓度的实际样品进行精密度试验。编制组选择了地表水、地下水、工业废水、生活污水和海水实际样品加标过滤后按照前述方法测定，其中地表水为长江南京段饮用水源地水，地下水为南京国考例行监测点井水，工业废水为南京化学工业有限公司总排口废水，生活污水为南京城北污水处理厂出水，海水为连云港黄淮海

水。每种浓度样品进行 6 次平行测定，计算相对标准偏差检验方法的精密度。分别采用本方法确定的试剂用 3 家便携式设备进行测定，同时也选择 3 家配套的商品预制试剂进行测定，考察不同仪器和试剂测定实际样品的精密度情况，结果见表 31 至表 44。

结果显示，本方法用 3 家便携式设备对上述实际样品加标测定的相对标准偏差范围为 0.9%~9.4%；各家设备配套试剂包测定的相对标准偏差范围为 0.2%~11.9%。

表 31 地表水样品精密度测定结果（品牌 1）

平行样编号		本方法			商品预制试剂包		
		样品 1	样品 2	样品 3	样品 1	样品 2	样品 3
测定结果/mg/L	1	0.053	0.194	0.786	0.057	0.193	0.779
	2	0.052	0.200	0.798	0.055	0.194	0.782
	3	0.055	0.203	0.795	0.054	0.193	0.783
	4	0.052	0.202	0.803	0.055	0.191	0.783
	5	0.052	0.200	0.803	0.054	0.193	0.779
	6	0.055	0.200	0.805	0.055	0.194	0.780
平均值 $\bar{X}_i$ /mg/L		0.053	0.200	0.798	0.055	0.193	0.781
标准偏差 $S_i$ /mg/L		0.001	0.003	0.007	0.001	0.001	0.002
相对标准偏差 $RSD_i$ /%		2.8	1.6	0.9	2.0	0.6	0.2
最大测定值/mg/L		0.055	0.203	0.805	0.057	0.194	0.783
最小测定值/mg/L		0.052	0.194	0.786	0.054	0.191	0.779
最大相对偏差/%		2.8	2.3	1.2	2.7	0.8	0.3

表 32 地下水样品精密度测定结果（品牌 1）

平行样编号		本方法			商品预制试剂包		
		样品 1	样品 2	样品 3	样品 1	样品 2	样品 3
测定结果/mg/L	1	0.053	0.203	0.798	0.052	0.196	0.778
	2	0.054	0.209	0.815	0.052	0.199	0.787
	3	0.052	0.206	0.802	0.053	0.199	0.788
	4	0.053	0.210	0.805	0.049	0.195	0.788
	5	0.054	0.209	0.811	0.052	0.199	0.784
	6	0.058	0.207	0.817	0.053	0.195	0.778
平均值 $\bar{X}_i$ /mg/L		0.054	0.207	0.808	0.052	0.197	0.784
标准偏差 $S_i$ /mg/L		0.002	0.003	0.008	0.001	0.002	0.005
相对标准偏差 $RSD_i$ /%		3.9	1.2	0.9	2.8	1.0	0.6
最大测定值/mg/L		0.058	0.210	0.817	0.053	0.199	0.788
最小测定值/mg/L		0.052	0.203	0.798	0.049	0.195	0.778
最大相对偏差/%		5.5	1.7	1.2	3.9	1.0	0.6

表 33 工业废水样品精密度测定结果（品牌 1）

平行样编号		本方法			商品试剂包		
		样品 1	样品 2	样品 3	样品 1	样品 2	样品 3
测定结果/mg/L	1	0.094	0.416	1.06	0.092	0.393	1.89
	2	0.097	0.411	1.03	0.092	0.396	1.96
	3	0.097	0.421	1.03	0.092	0.395	1.91
	4	0.095	0.423	1.03	0.094	0.398	1.94
	5	0.095	0.424	1.02	0.092	0.398	1.91
	6	0.099	0.425	1.04	0.092	0.398	1.92
平均值 $\bar{X}_i$ /mg/L		0.096	0.420	1.04	0.092	0.396	1.92
标准偏差 $S_i$ /mg/L		0.002	0.005	0.016	0.001	0.002	0.022
相对标准偏差 $RSD_i$ /%		1.9	1.3	1.5	1.1	0.5	1.1
最大测定值/mg/L		0.099	0.425	1.06	0.094	0.398	1.96
最小测定值/mg/L		0.094	0.411	1.02	0.092	0.393	1.89
最大相对偏差/%		2.6	1.7	2.2	1.1	0.6	1.6

表 34 海水样品精密度测定结果（品牌 1）

平行样编号		本方法			商品预制试剂包		
		样品 1	样品 2	样品 3	样品 1	样品 2	样品 3
测定结果/mg/L	1	0.053	0.211	0.784	0.039	0.197	0.749
	2	0.052	0.216	0.786	0.045	0.196	0.746
	3	0.053	0.216	0.786	0.040	0.197	0.750
	4	0.053	0.213	0.785	0.043	0.195	0.751
	5	0.051	0.215	0.787	0.042	0.196	0.749
	6	0.053	0.216	0.785	0.041	0.196	0.748
平均值 $\bar{X}_i$ /mg/L		0.052	0.215	0.785	0.042	0.196	0.749
标准偏差 $S_i$ /mg/L		0.001	0.002	0.001	0.002	0.001	0.002
相对标准偏差 $RSD_i$ /%		1.2	1.0	0.1	5.6	0.3	0.3
最大测定值/mg/L		0.053	0.216	0.787	0.045	0.197	0.751
最小测定值/mg/L		0.051	0.211	0.784	0.039	0.195	0.746
最大相对偏差/%		1.6	1.1	0.2	7.4	0.5	0.4

表 35 生活污水样品精密度测定结果（品牌 1）

平行样编号		本方法			商品预制试剂包		
		样品 1	样品 2	样品 3	样品 1	样品 2	样品 3
测定结果/mg/L	1	0.047	0.102	0.207	0.044	0.098	0.198
	2	0.049	0.107	0.207	0.043	0.103	0.204
	3	0.047	0.106	0.207	0.047	0.102	0.201

	4	0.049	0.106	0.210	0.047	0.102	0.202
	5	0.051	0.108	0.205	0.048	0.100	0.199
	6	0.050	0.108	0.204	0.046	0.097	0.198
平均值 $\bar{X}$ /mg/L		0.049	0.106	0.207	0.046	0.100	0.200
标准偏差 $S$ /mg/L		0.002	0.002	0.002	0.002	0.003	0.003
相对标准偏差 $RSD_i$ /%		3.6	2.1	1.0	4.5	2.5	1.3
最大测定值/mg/L		0.051	0.108	0.210	0.048	0.103	0.204
最小测定值/mg/L		0.047	0.102	0.204	0.043	0.097	0.198
最大相对偏差/%		4.1	2.9	1.4	5.5	3.0	1.5

表 36 地表水样品精密度测定结果（品牌 2）

平行样编号	本方法			商品预制试剂包			
	样品 1	样品 2	样品 3	样品 1	样品 2	样品 3	
测定结果/mg/L	1	0.057	0.192	0.780	0.057	0.191	0.787
	2	0.057	0.195	0.787	0.058	0.185	0.787
	3	0.057	0.198	0.784	0.057	0.188	0.779
	4	0.058	0.196	0.793	0.056	0.187	0.801
	5	0.059	0.195	0.793	0.053	0.187	0.833
	6	0.059	0.195	0.796	0.055	0.190	0.815
平均值 $\bar{X}_i$ /mg/L		0.058	0.195	0.789	0.056	0.188	0.800
标准偏差 $S_i$ /mg/L		0.001	0.002	0.006	0.002	0.002	0.020
相对标准偏差 $RSD_i$ /%		1.7	1.0	0.8	3.2	1.2	2.6
最大测定值/mg/L		0.059	0.198	0.796	0.058	0.191	0.833
最小测定值/mg/L		0.057	0.192	0.780	0.053	0.185	0.787
最大相对偏差/%		1.7	1.5	1.0	4.5	1.6	2.8

表 37 地下水样品精密度测定结果（品牌 2）

平行样编号	本方法			商品预制试剂包			
	样品 1	样品 2	样品 3	样品 1	样品 2	样品 3	
测定结果/mg/L	1	0.059	0.198	0.791	0.060	0.195	0.794
	2	0.057	0.201	0.806	0.056	0.193	0.796
	3	0.059	0.200	0.791	0.058	0.196	0.792
	4	0.061	0.200	0.792	0.056	0.193	0.790
	5	0.060	0.201	0.799	0.056	0.192	0.791
	6	0.060	0.201	0.806	0.056	0.191	0.787
平均值 $\bar{X}_i$ /mg/L		0.060	0.201	0.797	0.057	0.193	0.792
标准偏差 $S_i$ /mg/L		0.001	0.001	0.007	0.002	0.002	0.003
相对标准偏差 $RSD_i$ /%		2.3	0.6	0.9	2.9	1.0	0.4

最大测定值/mg/L	0.061	0.201	0.806	0.060	0.196	0.796
最小测定值/mg/L	0.057	0.198	0.791	0.056	0.191	0.787
最大相对偏差/%	3.4	0.8	0.9	3.4	1.3	0.6

表 38 工业废水样品精密度测定结果（品牌 2）

平行样编号		本方法			商品预制试剂包		
		样品 1	样品 2	样品 3	样品 1	样品 2	样品 3
测定结果/mg/L	1	0.097	0.402	1.02	0.094	0.392	1.04
	2	0.096	0.391	0.991	0.092	0.394	1.00
	3	0.097	0.405	0.997	0.099	0.391	0.994
	4	0.098	0.403	0.991	0.091	0.394	0.989
	5	0.099	0.406	0.974	0.098	0.398	0.997
	6	0.101	0.407	1.01	0.091	0.393	0.975
平均值 $\bar{X}_i$ /mg/L		0.098	0.402	0.996	0.094	0.394	0.999
标准偏差 $S_i$ /mg/L		0.002	0.006	0.014	0.004	0.003	0.021
相对标准偏差 $RSD_i$ /%		2.0	1.5	1.4	4.0	0.7	2.1
最大测定值/mg/L		0.101	0.407	1.02	0.099	0.398	1.04
最小测定值/mg/L		0.096	0.391	0.974	0.091	0.391	0.975
最大相对偏差/%		2.5	2.0	2.1	4.2	0.9	3.1

表 39 海水样品精密度测定结果（品牌 2）

平行样编号		本方法			商品预制试剂包		
		样品 1	样品 2	样品 3	样品 1	样品 2	样品 3
测定结果/mg/L	1	0.039	0.178	0.714	0.050	0.186	0.802
	2	0.036	0.181	0.714	0.058	0.180	0.812
	3	0.036	0.180	0.712	0.051	0.178	0.810
	4	0.036	0.183	0.716	0.056	0.184	0.817
	5	0.038	0.178	0.715	0.053	0.179	0.808
	6	0.036	0.179	0.714	0.048	0.183	0.815
平均值 $\bar{X}_i$ /mg/L		0.037	0.180	0.715	0.053	0.182	0.811
标准偏差 $S_i$ /mg/L		0.001	0.002	0.001	0.004	0.003	0.005
相对标准偏差 $RSD_i$ /%		3.4	1.0	0.2	7.2	1.8	0.7
最大测定值/mg/L		0.039	0.183	0.716	0.058	0.186	0.817
最小测定值/mg/L		0.036	0.178	0.712	0.048	0.178	0.802
最大相对偏差/%		3.8	1.3	0.3	9.3	2.4	0.9

表 40 生活污水样品精密度测定结果（品牌 2）

平行样编号	本方法	商品预制试剂包
-------	-----	---------

		样品 1	样品 2	样品 3	样品 1	样品 2	样品 3
测定结果/mg/L	1	0.047	0.100	0.196	0.052	0.112	0.219
	2	0.047	0.102	0.199	0.053	0.112	0.198
	3	0.045	0.096	0.200	0.048	0.103	0.203
	4	0.048	0.098	0.194	0.048	0.105	0.204
	5	0.050	0.098	0.194	0.051	0.107	0.202
	6	0.050	0.094	0.197	0.051	0.101	0.199
平均值 $\bar{X}_i$ /mg/L		0.048	0.098	0.196	0.051	0.107	0.204
标准偏差 $S_i$ /mg/L		0.002	0.003	0.002	0.002	0.005	0.008
相对标准偏差 $RSD_i$ /%		4.5	2.8	1.2	4.2	4.3	3.8
最大测定值/mg/L		0.050	0.102	0.200	0.053	0.112	0.219
最小测定值/mg/L		0.045	0.094	0.194	0.048	0.101	0.198
最大相对偏差/%		5.3	4.1	1.5	5.0	5.2	5.0

表 41 地表水样品精密度测定结果（品牌 3）

平行样编号		本方法			商品预制试剂包		
		样品 1	样品 2	样品 3	样品 1	样品 2	样品 3
测定结果/mg/L	1	0.042	0.178	0.758	0.070	0.206	0.798
	2	0.048	0.182	0.773	0.070	0.198	0.817
	3	0.039	0.191	0.773	0.063	0.210	0.809
	4	0.050	0.191	0.774	0.065	0.200	0.827
	5	0.048	0.181	0.775	0.067	0.203	0.829
	6	0.048	0.181	0.772	0.063	0.201	0.812
平均值 $\bar{X}_i$ /mg/L		0.046	0.184	0.771	0.066	0.203	0.815
标准偏差 $S_i$ /mg/L		0.004	0.006	0.006	0.003	0.004	0.012
相对标准偏差 $RSD_i$ /%		9.4	3.0	0.8	4.9	2.2	1.4
最大测定值/mg/L		0.050	0.191	0.775	0.070	0.210	0.829
最小测定值/mg/L		0.039	0.178	0.758	0.063	0.198	0.798
最大相对偏差/%		12.4	3.5	1.1	5.3	2.9	1.9

表 42 地下水样品精密度测定结果（品牌 3）

平行样编号		本方法			商品预制试剂包		
		样品 1	样品 2	样品 3	样品 1	样品 2	样品 3
测定结果/mg/L	1	0.042	0.186	0.773	0.078	0.227	0.836
	2	0.040	0.186	0.780	0.085	0.213	0.829
	3	0.041	0.189	0.774	0.082	0.218	0.832
	4	0.045	0.181	0.774	0.073	0.222	0.836
	5	0.041	0.182	0.778	0.080	0.220	0.834

	6	0.038	0.186	0.783	0.075	0.223	0.819
平均值 $\bar{X}_i/\text{mg/L}$		0.041	0.185	0.777	0.079	0.221	0.831
标准偏差 $S_i/\text{mg/L}$		0.002	0.003	0.004	0.004	0.005	0.006
相对标准偏差 $RSD_i/\%$		5.7	1.6	0.5	5.6	2.2	0.8
最大测定值/ $\text{mg/L}$		0.045	0.189	0.783	0.085	0.227	0.836
最小测定值/ $\text{mg/L}$		0.038	0.181	0.773	0.073	0.213	0.819
最大相对偏差/ $\%$		8.4	2.2	0.6	7.6	3.2	1.0

表 43 工业废水样品精密度测定结果（品牌 3）

平行样编号		本方法			商品预制试剂包		
		样品 1	样品 2	样品 3	样品 1	样品 2	样品 3
测定结果/ $\text{mg/L}$	1	0.085	0.389	1.01	0.096	0.411	1.03
	2	0.084	0.391	0.970	0.099	0.418	1.02
	3	0.091	0.399	0.965	0.096	0.411	1.00
	4	0.092	0.390	0.968	0.094	0.415	1.03
	5	0.093	0.397	0.975	0.097	0.438	1.06
	6	0.084	0.394	0.970	0.104	0.425	1.08
平均值 $\bar{X}_i/\text{mg/L}$		0.088	0.393	0.976	0.098	0.420	1.04
标准偏差 $S_i/\text{mg/L}$		0.004	0.004	0.015	0.004	0.011	0.029
相对标准偏差 $RSD_i/\%$		4.9	1.0	1.6	3.7	2.5	2.8
最大测定值/ $\text{mg/L}$		0.093	0.399	1.01	0.104	0.438	1.08
最小测定值/ $\text{mg/L}$		0.084	0.389	0.965	0.094	0.411	1.000
最大相对偏差/ $\%$		5.1	1.3	2.1	5.1	3.2	3.8

表 44 海水样品精密度测定结果（品牌 3）

平行样编号		本方法			商品预制试剂包		
		样品 1	样品 2	样品 3	样品 1	样品 2	样品 3
测定结果/ $\text{mg/L}$	1	0.048	0.198	0.750	0.049	0.199	0.770
	2	0.045	0.218	0.752	0.060	0.195	0.755
	3	0.045	0.218	0.735	0.062	0.193	0.763
	4	0.045	0.211	0.740	0.071	0.202	0.759
	5	0.047	0.215	0.747	0.066	0.191	0.766
	6	0.045	0.221	0.749	0.058	0.193	0.770
平均值 $\bar{X}_i/\text{mg/L}$		0.046	0.213	0.745	0.061	0.196	0.764
标准偏差 $S_i/\text{mg/L}$		0.001	0.008	0.006	0.007	0.004	0.006
相对标准偏差 $RSD_i/\%$		3.1	3.9	0.9	11.9	2.1	0.8
最大测定值/ $\text{mg/L}$		0.048	0.221	0.752	0.071	0.202	0.770
最小测定值/ $\text{mg/L}$		0.045	0.198	0.735	0.049	0.191	0.755

最大相对偏差/%	3.4	5.6	1.1	17.6	2.7	1.0
----------	-----	-----	-----	------	-----	-----

#### 5.6.4 方法的正确度

按照 HJ 168 的要求, 对地表水、地下水、工业废水、生活污水和海水样品进行不同浓度的加标回收试验, 考察方法的正确度, 加标后过滤按照前述方法测定。每种浓度样品进行 6 次平行测定, 计算加标回收率, 不同浓度实际样品均使用不同厂家仪器测定, 考察不同仪器的测量结果。另外也用仪器配置的商品预制试剂包进行了不同浓度实际样品的加标回收率试验, 考察仪器配置试剂包的正确度情况, 试验结果见表 45 至表 73。

结果表明, 本标准确定的方法测试实际样品正确度良好, 对于不同类型样品均有较好的回收率, 3 家便携式设备测定的加标回收率范围为 80.1%~123%。各厂家配套预制试剂包回收率数据结果基本与本方法确定的试剂相当, 3 家便携式设备测定的加标回收率范围为 82.3%~120%。

表 45 地表水样品加标测试数据 (品牌 1)

平行样编号	样品 1		样品 2		样品 3		
	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	0.018	0.053	0.090	0.194	0.407	0.786
	2	0.019	0.052	0.091	0.200	0.408	0.798
	3	0.020	0.055	0.091	0.203	0.414	0.795
	4	0.020	0.052	0.090	0.202	0.415	0.803
	5	0.018	0.052	0.092	0.200	0.414	0.803
	6	0.020	0.055	0.095	0.200	0.414	0.805
平均值 $\bar{X}_i$ 、 $\bar{Y}_i$ /mg/L	0.019	0.053	0.092	0.200	0.412	0.798	
加标量/mg/L	/	0.030	/	0.100	/	0.400	
加标回收率 $P_i$ /%	/	113	/	108	/	96.5	

表 46 地下水样品加标测试数据 (品牌 1)

平行样编号	样品 1		样品 2		样品 3		
	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	0.020	0.053	0.097	0.203	0.411	0.798
	2	0.018	0.054	0.095	0.209	0.419	0.815
	3	0.020	0.052	0.096	0.206	0.421	0.802
	4	0.019	0.053	0.098	0.210	0.417	0.805
	5	0.019	0.054	0.097	0.209	0.418	0.811
	6	0.020	0.058	0.097	0.207	0.415	0.817
平均值 $\bar{X}_i$ 、 $\bar{Y}_i$ /mg/L	0.019	0.054	0.097	0.207	0.417	0.808	
加标量/mg/L	/	0.030	/	0.100	/	0.400	
加标回收率 $P_i$ /%	/	117	/	110	/	97.8	

表 47 工业废水样品加标测试数据（品牌 1）

平行样编号		样品 1		样品 2		样品 3	
		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	0.094	0.191	0.416	0.789	1.06	1.82
	2	0.097	0.198	0.411	0.806	1.03	1.83
	3	0.097	0.196	0.421	0.798	1.03	1.85
	4	0.095	0.198	0.423	0.806	1.03	1.83
	5	0.095	0.198	0.424	0.805	1.02	1.85
	6	0.099	0.200	0.425	0.813	1.04	1.84
平均值 $\bar{X}_i$ 、 $\bar{Y}_i$ /mg/L		0.096	0.197	0.420	0.803	1.04	1.84
加标量/mg/L		/	0.1	/	0.4	/	1.0
加标回收率 $P_i/\%$		/	101	/	95.8	/	80.1

表 48 海水样品加标测试数据（品牌 1）

平行样编号		样品 1		样品 2		样品 3	
		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	0.020	0.053	0.111	0.211	0.419	0.784
	2	0.019	0.052	0.108	0.216	0.427	0.786
	3	0.020	0.053	0.108	0.216	0.425	0.786
	4	0.020	0.053	0.110	0.213	0.425	0.785
	5	0.019	0.051	0.108	0.215	0.421	0.787
	6	0.021	0.053	0.109	0.216	0.424	0.785
平均值 $\bar{X}_i$ 、 $\bar{Y}_i$ /mg/L		0.020	0.052	0.109	0.215	0.424	0.785
加标量/mg/L		/	0.030	/	0.100	/	0.400
加标回收率 $P_i/\%$		/	107	/	106	/	90.2

表 49 生活污水样品加标测试数据（品牌 1）

平行样编号		样品 1		样品 2		样品 3	
		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	0.047	0.102	0.102	0.207	0.207	0.398
	2	0.049	0.107	0.107	0.207	0.207	0.401
	3	0.047	0.106	0.106	0.207	0.207	0.398
	4	0.049	0.106	0.106	0.210	0.210	0.397
	5	0.051	0.108	0.108	0.205	0.205	0.399
	6	0.050	0.108	0.108	0.204	0.204	0.400
平均值 $\bar{X}_i$ 、 $\bar{Y}_i$ /mg/L		0.049	0.106	0.106	0.207	0.207	0.399
加标量/mg/L		/	0.050	/	0.100	/	0.200

加标回收率 $P_i/\%$	/	114	/	101	/	96.0
----------------	---	-----	---	-----	---	------

表 50 地表水样品加标测试数据（品牌 2）

平行样编号		样品 1		样品 2		样品 3	
		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	0.027	0.057	0.095	0.192	0.390	0.780
	2	0.028	0.057	0.095	0.195	0.394	0.787
	3	0.028	0.057	0.094	0.198	0.396	0.784
	4	0.028	0.058	0.096	0.196	0.397	0.793
	5	0.027	0.059	0.095	0.195	0.399	0.793
	6	0.028	0.059	0.095	0.195	0.397	0.796
平均值 $\bar{X}_i$ 、 $\bar{Y}_i$ /mg/L		0.028	0.058	0.095	0.195	0.396	0.789
加标量/mg/L		/	0.030	/	0.100	/	0.400
加标回收率 $P_i/\%$		/	100	/	100	/	98.3

表 51 地下水样品加标测试数据（品牌 2）

平行样编号		样品 1		样品 2		样品 3	
		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	0.027	0.059	0.098	0.198	0.393	0.791
	2	0.027	0.057	0.100	0.201	0.401	0.806
	3	0.028	0.059	0.100	0.200	0.403	0.791
	4	0.028	0.061	0.100	0.200	0.400	0.792
	5	0.027	0.060	0.099	0.201	0.401	0.799
	6	0.026	0.060	0.099	0.201	0.402	0.806
平均值 $\bar{X}_i$ 、 $\bar{Y}_i$ /mg/L		0.027	0.060	0.099	0.201	0.400	0.797
加标量/mg/L		/	0.030	/	0.100	/	0.400
加标回收率 $P_i/\%$		/	110	/	102	/	99.3

表 52 工业废水样品加标测试数据（品牌 2）

平行样编号		样品 1		样品 2		样品 3	
		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	0.097	0.185	0.402	0.776	1.02	1.84
	2	0.096	0.194	0.391	0.795	0.991	1.84
	3	0.097	0.194	0.405	0.786	0.997	1.85
	4	0.098	0.194	0.403	0.796	0.991	1.83
	5	0.099	0.195	0.406	0.792	0.974	1.86
	6	0.101	0.195	0.407	0.800	1.01	1.84
平均值 $\bar{X}_i$ 、 $\bar{Y}_i$ /mg/L		0.098	0.193	0.402	0.791	0.996	1.84

加标量/mg/L	/	0.100	/	0.400	/	1.00
加标回收率 $P_i/\%$	/	95.0	/	97.3	/	84.6

表 53 海水样品加标测试数据（品牌 2）

平行样编号		样品 1		样品 2		样品 3	
		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	0.010	0.039	0.088	0.178	0.366	0.714
	2	0.009	0.036	0.089	0.181	0.364	0.714
	3	0.010	0.036	0.087	0.180	0.364	0.712
	4	0.009	0.036	0.089	0.183	0.366	0.716
	5	0.009	0.038	0.090	0.178	0.367	0.715
	6	0.008	0.036	0.088	0.179	0.365	0.714
平均值 $\bar{X}_i$ 、 $\bar{Y}_i$ /mg/L		0.009	0.037	0.088	0.180	0.366	0.715
加标量/mg/L		/	0.030	/	0.100	/	0.400
加标回收率 $P_i/\%$		/	93.3	/	92.0	/	87.3

表 54 生活污水样品加标测试数据（品牌 2）

平行样编号		样品 1		样品 2		样品 3	
		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	0.047	0.100	0.100	0.196	0.196	0.381
	2	0.047	0.102	0.102	0.199	0.199	0.387
	3	0.045	0.096	0.096	0.200	0.200	0.390
	4	0.048	0.098	0.098	0.194	0.194	0.391
	5	0.050	0.098	0.098	0.194	0.194	0.385
	6	0.050	0.094	0.094	0.197	0.197	0.388
平均值 $\bar{X}_i$ 、 $\bar{Y}_i$ /mg/L		0.048	0.098	0.098	0.196	0.196	0.387
加标量/mg/L		/	0.050	/	0.100	/	0.200
加标回收率 $P_i/\%$		/	100	/	98.0	/	95.5

表 55 地表水样品加标测试数据（品牌 3）

平行样编号		样品 1		样品 2		样品 3	
		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	0.011	0.042	0.088	0.178	0.382	0.758
	2	0.021	0.048	0.091	0.182	0.376	0.773
	3	0.022	0.039	0.083	0.191	0.377	0.773
	4	0.013	0.050	0.088	0.191	0.391	0.774
	5	0.008	0.048	0.080	0.181	0.386	0.775
	6	0.009	0.048	0.091	0.181	0.388	0.772

平均值 $\bar{X}_i$ 、 $\bar{Y}_i$ /mg/L	0.014	0.046	0.087	0.184	0.383	0.771
加标量/mg/L	/	0.030	/	0.100	/	0.400
加标回收率 $P_i$ /%	/	107	/	97.0	/	97.0

表 56 地下水样品加标测试数据（品牌 3）

平行样编号		样品 1		样品 2		样品 3	
		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	0.002	0.042	0.084	0.186	0.382	0.773
	2	0.000	0.040	0.084	0.186	0.381	0.780
	3	0.009	0.041	0.079	0.189	0.392	0.774
	4	0.006	0.045	0.086	0.181	0.388	0.774
	5	0.005	0.041	0.091	0.182	0.383	0.778
	6	0.003	0.038	0.081	0.186	0.388	0.783
平均值 $\bar{X}_i$ 、 $\bar{Y}_i$ /mg/L		0.004	0.041	0.084	0.185	0.385	0.777
加标量/mg/L		/	0.030	/	0.100	/	0.400
加标回收率 $P_i$ /%		/	123	/	101	/	98.0

表 57 工业废水样品加标测试数据（品牌 3）

平行样编号		样品 1		样品 2		样品 3	
		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	0.085	0.172	0.389	0.765	1.01	1.81
	2	0.084	0.179	0.391	0.777	0.970	1.81
	3	0.091	0.185	0.399	0.770	0.965	1.80
	4	0.092	0.191	0.390	0.776	0.968	1.79
	5	0.093	0.182	0.397	0.778	0.975	1.82
	6	0.084	0.187	0.394	0.793	0.970	1.81
平均值 $\bar{X}_i$ 、 $\bar{Y}_i$ /mg/L		0.088	0.183	0.393	0.777	0.976	1.81
加标量/mg/L		/	0.1	/	0.4	/	1.0
加标回收率 $P_i$ /%		/	95.0	/	96.0	/	83.3

表 58 海水样品加标测试数据（品牌 3）

平行样编号		样品 1		样品 2		样品 3	
		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	0.011	0.048	0.119	0.198	0.388	0.750
	2	0.010	0.045	0.107	0.218	0.400	0.752
	3	0.012	0.045	0.109	0.218	0.402	0.735
	4	0.012	0.045	0.109	0.211	0.397	0.740
	5	0.010	0.047	0.114	0.215	0.391	0.747

	6	0.013	0.045	0.113	0.221	0.399	0.749
平均值 $\bar{X}_i$ 、 $\bar{Y}_i$ /mg/L		0.011	0.046	0.112	0.213	0.396	0.745
加标量/mg/L		/	0.030	/	0.100	/	0.400
加标回收率 $P_i$ /%		/	117	/	101	/	87.3

表 59 生活污水样品加标测试数据（品牌 3）

平行样编号	样品 1		样品 2		样品 3		
	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	0.045	0.092	0.092	0.200	0.200	0.378
	2	0.050	0.096	0.096	0.190	0.190	0.387
	3	0.053	0.108	0.108	0.193	0.193	0.387
	4	0.053	0.100	0.100	0.195	0.195	0.393
	5	0.050	0.105	0.105	0.192	0.192	0.398
	6	0.050	0.104	0.104	0.204	0.204	0.397
平均值 $\bar{X}_i$ 、 $\bar{Y}_i$ /mg/L		0.050	0.101	0.101	0.196	0.196	0.390
加标量/mg/L		/	0.050	/	0.100	/	0.200
加标回收率 $P_i$ /%		/	102	/	95.0	/	97.0

表 60 地表水样品加标测试数据（品牌 1 试剂包）

平行样编号	样品 1		样品 2		样品 3		
	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	0.021	0.057	0.093	0.193	0.193	0.779
	2	0.024	0.055	0.093	0.194	0.194	0.782
	3	0.024	0.054	0.092	0.193	0.193	0.783
	4	0.025	0.055	0.093	0.191	0.191	0.783
	5	0.020	0.054	0.093	0.193	0.193	0.779
	6	0.020	0.055	0.093	0.194	0.194	0.780
平均值 $\bar{X}_i$ 、 $\bar{Y}_i$ /mg/L		0.022	0.055	0.093	0.193	0.193	0.781
加标量/mg/L		/	0.030	/	0.100	/	0.600
加标回收率 $P_i$ /%		/	110	/	100	/	98.0

表 61 地下水样品加标测试数据（品牌 1 试剂包）

平行样编号	样品 1		样品 2		样品 3		
	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	0.019	0.052	0.094	0.196	0.196	0.778
	2	0.025	0.052	0.096	0.199	0.199	0.787
	3	0.018	0.053	0.092	0.199	0.199	0.788
	4	0.021	0.049	0.094	0.195	0.195	0.788

平行样编号		样品 1		样品 2		样品 3	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
	5	0.019	0.052	0.094	0.199	0.199	0.784
	6	0.025	0.053	0.096	0.195	0.195	0.778
平均值 $\bar{X}_i$ 、 $\bar{Y}_i$ /mg/L		0.021	0.052	0.094	0.197	0.197	0.784
加标量/mg/L		/	0.030	/	0.100	/	0.600
加标回收率 $P_i$ /%		/	103	/	103	/	97.8

表 62 工业废水样品加标测试数据（品牌 1 试剂包）

平行样编号		样品 1		样品 2		样品 3	
		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	0.092	0.188	0.393	0.763	0.763	1.89
	2	0.092	0.185	0.396	0.766	0.766	1.96
	3	0.092	0.185	0.395	0.765	0.765	1.91
	4	0.094	0.189	0.398	0.764	0.764	1.94
	5	0.092	0.189	0.398	0.768	0.768	1.91
	6	0.092	0.190	0.398	0.766	0.766	1.92
平均值 $\bar{X}_i$ 、 $\bar{Y}_i$ /mg/L		0.092	0.188	0.396	0.765	0.765	1.92
加标量/mg/L		/	0.1	/	0.4	/	1.2
加标回收率 $P_i$ /%		/	96.0	/	92.3	/	96.4

表 63 海水样品加标测试数据（品牌 1 试剂包）

平行样编号		样品 1		样品 2		样品 3	
		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	0.009	0.039	0.095	0.197	0.394	0.749
	2	0.009	0.045	0.095	0.196	0.393	0.746
	3	0.008	0.040	0.095	0.197	0.394	0.750
	4	0.010	0.043	0.094	0.195	0.396	0.751
	5	0.009	0.042	0.092	0.196	0.395	0.749
	6	0.009	0.041	0.093	0.196	0.392	0.748
平均值 $\bar{X}_i$ 、 $\bar{Y}_i$ /mg/L		0.009	0.042	0.094	0.196	0.394	0.749
加标量/mg/L		/	0.030	/	0.100	/	0.400
加标回收率 $P_i$ /%		/	110	/	102	/	88.8

表 64 生活污水样品加标测试数据（品牌 1 试剂包）

平行样编号		样品 1		样品 2		样品 3	
		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	0.044	0.098	0.098	0.198	0.198	0.390

	2	0.043	0.103	0.103	0.204	0.204	0.390
	3	0.047	0.102	0.102	0.201	0.201	0.393
	4	0.047	0.102	0.102	0.202	0.202	0.395
	5	0.048	0.100	0.100	0.199	0.199	0.389
	6	0.046	0.097	0.097	0.198	0.198	0.396
平均值 $\bar{X}_i$ 、 $\bar{Y}_i$ /mg/L		0.046	0.100	0.100	0.200	0.200	0.392
加标量/mg/L		/	0.050	/	0.100	/	0.200
加标回收率 $P_i$ /%		/	108	/	100	/	96.0

表 65 地表水样品加标测试数据（品牌 2 试剂包）

平行样编号		样品 1		样品 2		样品 3	
		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	0.022	0.057	0.091	0.191	0.392	0.787
	2	0.025	0.058	0.091	0.185	0.387	0.787
	3	0.024	0.057	0.091	0.188	0.388	0.779
	4	0.022	0.056	0.091	0.187	0.388	0.801
	5	0.022	0.053	0.089	0.187	0.388	0.833
	6	0.024	0.055	0.092	0.190	0.389	0.815
平均值 $\bar{X}_i$ 、 $\bar{Y}_i$ /mg/L		0.023	0.056	0.091	0.188	0.389	0.800
加标量/mg/L		/	0.030	/	0.100	/	0.400
加标回收率 $P_i$ /%		/	110	/	97.0	/	103

表 66 地下水样品加标测试数据（品牌 2 试剂包）

平行样编号		样品 1		样品 2		样品 3	
		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	0.026	0.060	0.094	0.195	0.393	0.794
	2	0.025	0.056	0.098	0.193	0.387	0.796
	3	0.027	0.058	0.095	0.196	0.388	0.792
	4	0.025	0.056	0.095	0.193	0.384	0.790
	5	0.027	0.056	0.095	0.192	0.389	0.791
	6	0.025	0.056	0.095	0.191	0.386	0.787
平均值 $\bar{X}_i$ 、 $\bar{Y}_i$ /mg/L		0.026	0.057	0.096	0.193	0.388	0.792
加标量/mg/L		/	0.030	/	0.100	/	0.400
加标回收率 $P_i$ /%		/	103	/	97.0	/	101

表 67 工业废水样品加标测试数据（品牌 2 试剂包）

平行样编号	样品 1	样品 2	样品 3
-------	------	------	------

		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	0.094	0.184	0.392	0.784	1.04	1.83
	2	0.092	0.188	0.394	0.784	1.00	1.82
	3	0.099	0.182	0.391	0.781	0.994	1.82
	4	0.091	0.184	0.394	0.780	0.989	1.82
	5	0.098	0.186	0.398	0.776	0.997	1.82
	6	0.091	0.184	0.393	0.790	0.975	1.83
平均值 $\bar{X}_i$ 、 $\bar{Y}_i$ /mg/L		0.094	0.185	0.394	0.782	0.999	1.82
加标量/mg/L		/	0.1	/	0.4	/	1.0
加标回收率 $P_i$ /%		/	91.0	/	97.0	/	82.4

表 68 海水样品加标测试数据（品牌 2 试剂包）

平行样编号		样品 1		样品 2		样品 3	
		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	0.024	0.050	0.098	0.186	0.355	0.802
	2	0.020	0.058	0.088	0.180	0.360	0.812
	3	0.022	0.051	0.090	0.178	0.357	0.810
	4	0.025	0.056	0.095	0.184	0.362	0.817
	5	0.021	0.053	0.099	0.179	0.352	0.808
	6	0.022	0.048	0.096	0.183	0.358	0.815
平均值 $\bar{X}_i$ 、 $\bar{Y}_i$ /mg/L		0.022	0.053	0.094	0.182	0.357	0.811
加标量/mg/L		/	0.030	/	0.100	/	0.400
加标回收率 $P_i$ /%		/	103	/	88.0	/	114

表 69 生活污水样品加标测试数据（品牌 2 试剂包）

平行样编号		样品 1		样品 2		样品 3	
		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	0.052	0.112	0.112	0.219	0.219	0.397
	2	0.053	0.112	0.112	0.198	0.198	0.383
	3	0.048	0.103	0.103	0.203	0.203	0.390
	4	0.048	0.105	0.105	0.204	0.204	0.393
	5	0.051	0.107	0.107	0.202	0.202	0.393
	6	0.051	0.101	0.101	0.199	0.199	0.389
平均值 $\bar{X}_i$ 、 $\bar{Y}_i$ /mg/L		0.051	0.107	0.107	0.204	0.204	0.391
加标量/mg/L		/	0.050	/	0.100	/	0.200
加标回收率 $P_i$ /%		/	112	/	97.0	/	93.5

表 70 地表水样品加标测试数据（品牌 3 试剂包）

平行样编号		样品 1		样品 2		样品 3	
		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	0.034	0.070	0.099	0.206	0.416	0.798
	2	0.036	0.070	0.099	0.198	0.420	0.817
	3	0.029	0.063	0.104	0.210	0.408	0.809
	4	0.043	0.065	0.101	0.200	0.409	0.827
	5	0.036	0.067	0.096	0.203	0.420	0.829
	6	0.036	0.063	0.104	0.201	0.423	0.812
平均值 $\bar{X}_i$ 、 $\bar{Y}_i$ /mg/L		0.036	0.066	0.100	0.203	0.416	0.815
加标量/mg/L		/	0.030	/	0.100	/	0.400
加标回收率 $P_i$ /%		/	100	/	103	/	99.8

表 71 地下水样品加标测试数据（品牌 3 试剂包）

平行样编号		样品 1		样品 2		样品 3	
		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	0.038	0.078	0.118	0.227	0.420	0.836
	2	0.039	0.085	0.118	0.213	0.425	0.829
	3	0.051	0.082	0.126	0.218	0.425	0.832
	4	0.039	0.073	0.125	0.222	0.423	0.836
	5	0.049	0.080	0.121	0.220	0.430	0.834
	6	0.043	0.075	0.116	0.223	0.423	0.819
平均值 $\bar{X}_i$ 、 $\bar{Y}_i$ /mg/L		0.043	0.079	0.121	0.221	0.424	0.831
加标量/mg/L		/	0.030	/	0.100	/	0.400
加标回收率 $P_i$ /%		/	120	/	100	/	102

表 72 工业废水样品加标测试数据（品牌 3 试剂包）

平行样编号		样品 1		样品 2		样品 3	
		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	0.096	0.198	0.411	0.807	1.03	1.99
	2	0.099	0.191	0.418	0.826	1.02	1.97
	3	0.096	0.193	0.411	0.798	1.00	1.97
	4	0.094	0.194	0.415	0.819	1.03	1.97
	5	0.097	0.193	0.438	0.848	1.06	1.97
	6	0.104	0.193	0.425	0.865	1.08	1.99
平均值 $\bar{X}_i$ 、 $\bar{Y}_i$ /mg/L		0.098	0.194	0.420	0.827	1.04	1.98
加标量/mg/L		/	0.1	/	0.4	/	1.0

加标回收率 $P_i/\%$	/	96.0	/	102	/	94.2
----------------	---	------	---	-----	---	------

表 73 海水样品加标测试数据（品牌 3 试剂包）

平行样编号		样品 1		样品 2		样品 3	
		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	0.020	0.049	0.075	0.199	0.404	0.770
	2	0.026	0.060	0.092	0.195	0.409	0.755
	3	0.022	0.062	0.085	0.193	0.406	0.763
	4	0.030	0.071	0.098	0.202	0.413	0.759
	5	0.026	0.066	0.090	0.191	0.406	0.766
	6	0.028	0.058	0.087	0.193	0.409	0.770
平均值 $\bar{X}_i$ 、 $\bar{Y}_i$ /mg/L		0.025	0.061	0.088	0.196	0.408	0.764
加标量/mg/L		/	0.030	/	0.100	/	0.400
加标回收率 $P_i/\%$		/	120	/	108	/	89.0

编制组除采用基体加标的方法验证准确度以外，还按照 HJ 168 的要求采用不同浓度的有证标准物质进行了试验，每个样品平行测定 6 次，与有证标准物质的保证值进行比较，计算相对误差评价准确度。试验结果见表 74~表 79。从结果可以看出，使用本方法确定的试剂时，各厂家便携式设备测定结果均能在保证值范围内。同时用厂家商品预制试剂包测定结果部分不能满足要求，对于低于 0.1 mg/L 的标准样品，3 家试剂包的测定结果均偏低，可能与配套试剂品质有关，因此在使用厂家预制试剂包之前应进行高低浓度核验。

表 74 有证标准样品测试结果（品牌 1）

平行样编号		有证标准样品		
		样品 1 203356	样品 2 203362	样品 3 203364
测定结果/mg/L	1	0.052	0.072	0.197
	2	0.057	0.074	0.198
	3	0.053	0.072	0.197
	4	0.053	0.073	0.197
	5	0.052	0.073	0.200
	6	0.053	0.072	0.198
平均值 $\bar{X}_i$ /mg/L		0.053	0.073	0.198
有证标准样品浓度/mg/L		55.2±4.2 (µg/L)	75.4±4.0 (µg/L)	0.199±0.009
相对误差 RE/%		-4.0	-3.2	-0.5

表 75 有证标准样品测试结果（品牌 2）

平行样编号		有证标准样品		
		样品 1 203356	样品 2 203362	样品 3 203364
测定结果/mg/L	1	0.053	0.072	0.196

	2	0.053	0.073	0.195
	3	0.053	0.073	0.197
	4	0.053	0.072	0.196
	5	0.054	0.072	0.197
	6	0.052	0.072	0.196
平均值 $\bar{X}_i/\text{mg/L}$		0.053	0.073	0.196
有证标准样品浓度/mg/L		55.2±4.2 (µg/L)	75.4±4.0 (µg/L)	0.199±0.009
相对误差 RE <sub>i</sub> /%		-4.0	-3.2	-1.5

表 76 有证标准样品测试结果 (品牌 3)

平行样编号		有证标准样品		
		样品 1 203356	样品 2 203362	样品 3 203364
测定结果/mg/L	1	0.048	0.085	0.206
	2	0.047	0.076	0.209
	3	0.053	0.077	0.212
	4	0.053	0.075	0.208
	5	0.051	0.080	0.204
	6	0.052	0.076	0.201
平均值 $\bar{X}_i/\text{mg/L}$		0.051	0.078	0.207
有证标准样品浓度/mg/L		55.2±4.2 (µg/L)	75.4±4.0 (µg/L)	0.199±0.009
相对误差 RE <sub>i</sub> /%		-7.6	3.4	4.0

表 77 有证标准样品测试结果 (品牌 1 试剂包)

平行样编号		有证标准样品		
		样品 1 203356	样品 2 203362	样品 3 203364
测定结果/mg/L	1	0.045	0.067	0.196
	2	0.044	0.069	0.198
	3	/	/	/
	4	/	/	/
	5	/	/	/
	6	/	/	/
平均值 $\bar{X}_i/\text{mg/L}$		0.045	0.068	0.197
有证标准样品浓度/mg/L		55.2±4.2 (µg/L)	75.4±4.0 (µg/L)	0.199±0.009
相对误差 RE <sub>i</sub> /%		-18.5	-9.8	-1.0

表 78 有证标准样品测试结果 (品牌 2 试剂包)

平行样编号	有证标准样品
-------	--------

		样品 1 203356	样品 2 203362	样品 3 203364
测定结果/mg/L	1	0.046	0.069	0.191
	2	0.045	0.067	0.191
	3	0.048	0.067	0.188
	4	0.048	0.073	0.187
	5	0.045	0.066	0.191
	6	0.043	0.067	0.188
平均值 $\bar{X}_i$ /mg/L		0.046	0.068	0.190
有证标准样品浓度/mg/L		55.2±4.2 (µg/L)	75.4±4.0 (µg/L)	0.199±0.009
相对误差 REi/%		-17.0	-9.8	-4.5

表 79 有证标准样品测试结果（品牌 3 试剂包）

平行样编号		有证标准样品		
		样品 1 203356	样品 2 203362	样品 3 203364
测定结果/mg/L	1	0.026	0.061	0.194
	2	0.019	0.063	0.205
	3	0.029	0.058	0.201
	4	0.027	0.058	0.205
	5	0.034	0.056	0.196
	6	0.032	0.061	0.198
平均值 $\bar{X}_i$ /mg/L		0.028	0.060	0.200
有证标准样品浓度/mg/L		55.2±4.2 (µg/L)	75.4±4.0 (µg/L)	0.199±0.009
相对误差 REi/%		-51.0	-20.4	0.5

## 5.7 结果计算与表示

### 5.7.1 结果计算

水样中六价铬的浓度按式（3）计算：

$$\rho_{Cr(VI)} = \rho \times D \quad (3)$$

式中： $\rho_{Cr(VI)}$ ——水样中六价铬的质量浓度，mg/L；

$\rho$ ——试样中六价铬的质量浓度，mg/L；

$D$ ——水样的稀释倍数。

### 5.7.2 结果表示

测定结果最多保留 3 位有效数字，小数点后位数与方法检出限一致。

## 6 方法比对

按照 HJ 168-2020 的规定，新方法标准的目标物已有现行环境监测分析方法标准的，应将新方法标准与现行标准进行比对。由于大部分实际样品中六价铬浓度为未检出，选取不同类型的实际样品进行基体加标，采用不同厂家便携式设备，使用本方法与现行标准《水质 六价铬的测定 二苯碳酰二肼分光光度法》(GB/T 7467-1987) 进行比对试验，试验结果见表 80 至表 89。根据计算结果，双侧检验  $P > \alpha$  (显著性水平) = 0.05，本方法在地表水等多种类型水质检测中与《水质 六价铬的测定 二苯碳酰二肼分光光度法》(GB/T 7467-1987) 没有显著性差异。

表 80 地表水样品方法比对结果 (mg/L)

仪器品牌	样本数量	本方法测定值 (A)	比对方法测定值 (B)	配对差值 ( $d=A-B$ )	P 值
品牌 1	1	0.056	0.050	0.006	0.18
	2	0.056	0.053	0.003	
	3	0.047	0.058	-0.011	
	4	0.057	0.049	0.008	
	5	0.058	0.049	0.009	
	6	0.058	0.051	0.007	
	7	0.057	0.052	0.005	
品牌 2	1	0.053	0.050	0.003	0.49
	2	0.051	0.053	-0.002	
	3	0.054	0.058	-0.004	
	4	0.051	0.049	0.002	
	5	0.052	0.049	0.003	
	6	0.054	0.051	0.003	
	7	0.052	0.052	0.000	
品牌 3	1	0.043	0.050	-0.007	0.08
	2	0.049	0.053	-0.004	
	3	0.039	0.058	-0.019	
	4	0.051	0.049	0.002	
	5	0.049	0.049	0.000	
	6	0.049	0.051	-0.002	
	7	0.047	0.052	-0.005	

表 81 地表水样品方法比对结果 (商品预制试剂包, mg/L)

仪器品牌	样本数量	本方法测定值 (A)	比对方法测定值 (B)	配对差值 ( $d=A-B$ )	P 值
品牌 1	1	0.056	0.050	0.006	0.06
	2	0.057	0.053	0.004	

	3	0.056	0.058	-0.002	
	4	0.055	0.049	0.006	
	5	0.048	0.049	-0.001	
	6	0.054	0.051	0.003	
	7	0.055	0.052	0.003	
品牌 2	1	0.056	0.050	0.006	0.12
	2	0.054	0.053	0.001	
	3	0.053	0.058	-0.005	
	4	0.054	0.049	0.005	
	5	0.053	0.049	0.004	
	6	0.054	0.051	0.003	
	7	0.054	0.052	0.002	
品牌 3	1	0.063	0.050	0.013	0.13
	2	0.052	0.053	-0.001	
	3	0.057	0.058	-0.001	
	4	0.050	0.049	0.001	
	5	0.060	0.049	0.011	
	6	0.057	0.051	0.006	
	7	0.051	0.052	-0.001	

表 82 地下水样品方法比对结果 (mg/L)

仪器品牌	样本数量	本方法测定值 (A)	比对方法测定值 (B)	配对差值 ( $d=A-B$ )	P 值
品牌 1	1	0.058	0.053	0.005	0.74
	2	0.056	0.051	0.005	
	3	0.058	0.053	0.005	
	4	0.045	0.056	-0.011	
	5	0.047	0.055	-0.008	
	6	0.059	0.055	0.005	
	7	0.059	0.054	0.005	
品牌 2	1	0.052	0.053	-0.001	0.61
	2	0.053	0.051	0.002	
	3	0.051	0.053	-0.003	
	4	0.052	0.056	-0.003	
	5	0.053	0.055	-0.001	
	6	0.058	0.055	0.003	
	7	0.053	0.054	0.000	
品牌 3	1	0.052	0.053	-0.001	0.09
	2	0.058	0.051	0.007	

	3	0.041	0.053	-0.013	
	4	0.044	0.056	-0.012	
	5	0.054	0.055	-0.001	
	6	0.045	0.055	-0.010	
	7	0.041	0.054	-0.013	

表 83 地下水样品方法比对结果（商品预制试剂包，mg/L）

仪器品牌	样本数量	本方法测定值 (A)	比对方法测定值 (B)	配对差值 (d=A-B)	P 值
品牌 1	1	0.058	0.053	0.005	0.18
	2	0.050	0.051	-0.001	
	3	0.057	0.053	0.004	
	4	0.055	0.056	-0.001	
	5	0.055	0.055	0.000	
	6	0.055	0.055	0.000	
	7	0.056	0.054	0.002	
品牌 2	1	0.057	0.053	0.004	0.14
	2	0.051	0.051	0.000	
	3	0.052	0.053	-0.001	
	4	0.048	0.056	-0.007	
	5	0.051	0.055	-0.004	
	6	0.052	0.055	-0.003	
	7	0.051	0.054	-0.003	
品牌 2	1	0.059	0.053	0.006	0.17
	2	0.051	0.051	0.000	
	3	0.055	0.053	0.002	
	4	0.051	0.056	-0.005	
	5	0.060	0.055	0.006	
	6	0.056	0.055	0.002	
	7	0.059	0.054	0.006	

表 84 工业废水样品方法比对结果（mg/L）

仪器品牌	样本数量	本方法测定值 (A)	比对方法测定值 (B)	配对差值 (d=A-B)	P 值
品牌 1	1	0.087	0.089	-0.002	0.12
	2	0.094	0.089	0.005	
	3	0.095	0.091	0.005	
	4	0.096	0.087	0.010	
	5	0.097	0.087	0.010	
	6	0.090	0.089	0.001	

	7	0.085	0.089	-0.004	
品牌 2	1	0.084	0.089	-0.005	0.10
	2	0.096	0.089	0.007	
	3	0.096	0.091	0.005	
	4	0.085	0.087	-0.002	
	5	0.094	0.087	0.007	
	6	0.097	0.089	0.008	
	7	0.095	0.089	0.006	
品牌 3	1	0.083	0.089	-0.006	0.25
	2	0.082	0.089	-0.007	
	3	0.089	0.091	-0.002	
	4	0.090	0.087	0.003	
	5	0.091	0.087	0.004	
	6	0.082	0.089	-0.007	
	7	0.086	0.089	-0.002	

表 85 工业废水样品方法比对结果（商品预制试剂包，mg/L）

仪器品牌	样本数量	本方法测定值 (A)	比对方法测定值 (B)	配对差值 ( $d=A-B$ )	P 值
品牌 1	1	0.093	0.089	0.004	0.16
	2	0.090	0.089	0.001	
	3	0.090	0.091	-0.001	
	4	0.089	0.087	0.002	
	5	0.096	0.087	0.009	
	6	0.086	0.089	-0.003	
	7	0.092	0.089	0.004	
品牌 2	1	0.090	0.089	0.001	0.15
	2	0.090	0.089	0.001	
	3	0.090	0.091	0.000	
	4	0.085	0.087	-0.002	
	5	0.090	0.087	0.003	
	6	0.090	0.089	0.001	
	7	0.091	0.089	0.002	
品牌 3	1	0.094	0.089	0.005	0.08
	2	0.097	0.089	0.008	
	3	0.094	0.091	0.003	
	4	0.087	0.087	0.000	
	5	0.096	0.087	0.008	
	6	0.084	0.089	-0.005	

	7	0.096	0.089	0.007	
--	---	-------	-------	-------	--

表 86 海水样品方法比对结果 (mg/L)

仪器品牌	样本数量	本方法测定值 (A)	比对方法测定值 (B)	配对差值 ( $d=A-B$ )	P 值
品牌 1	1	0.041	0.048	-0.006	0.71
	2	0.054	0.047	0.007	
	3	0.049	0.048	0.001	
	4	0.050	0.048	0.002	
	5	0.040	0.048	-0.007	
	6	0.053	0.047	0.006	
	7	0.039	0.048	-0.009	
品牌 2	1	0.052	0.048	0.005	0.34
	2	0.051	0.047	0.004	
	3	0.052	0.048	0.005	
	4	0.045	0.048	-0.003	
	5	0.050	0.048	0.003	
	6	0.042	0.047	-0.005	
	7	0.051	0.048	0.004	
品牌 3	1	0.047	0.048	0.000	0.96
	2	0.044	0.047	-0.003	
	3	0.044	0.048	-0.003	
	4	0.051	0.048	0.003	
	5	0.046	0.048	-0.001	
	6	0.055	0.047	0.008	
	7	0.045	0.048	-0.002	

表 87 海水样品方法比对结果 (商品预制试剂包, mg/L)

仪器品牌	样本数量	本方法测定值 (A)	比对方法测定值 (B)	配对差值 ( $d=A-B$ )	P 值
品牌 1	1	0.044	0.048	-0.004	0.08
	2	0.057	0.047	0.010	
	3	0.050	0.048	0.003	
	4	0.055	0.048	0.007	
	5	0.052	0.048	0.005	
	6	0.047	0.047	0.000	
	7	0.052	0.048	0.005	
品牌 2	1	0.056	0.048	0.008	0.97
	2	0.044	0.047	-0.003	
	3	0.055	0.048	0.007	

	4	0.042	0.048	-0.005	0.08
	5	0.053	0.048	0.005	
	6	0.040	0.047	-0.007	
	7	0.041	0.048	-0.006	
品牌 3	1	0.048	0.048	0.001	
	2	0.059	0.047	0.012	
	3	0.043	0.048	-0.005	
	4	0.047	0.048	-0.001	
	5	0.065	0.048	0.017	
	6	0.057	0.047	0.010	
	7	0.060	0.048	0.012	

表 88 生活污水样品方法比对结果 (mg/L)

仪器品牌	样本数量	本方法测定值 (A)	比对方法测定值 (B)	配对差值 (d=A-B)	P 值
品牌 1	1	0.050	0.054	-0.004	0.18
	2	0.050	0.054	-0.004	
	3	0.047	0.054	-0.007	
	4	0.051	0.053	-0.002	
	5	0.053	0.052	0.001	
	6	0.058	0.054	0.004	
	7	0.051	0.054	-0.003	
品牌 2	1	0.050	0.054	-0.004	0.14
	2	0.055	0.054	0.001	
	3	0.049	0.054	-0.005	
	4	0.051	0.053	-0.002	
	5	0.054	0.052	0.002	
	6	0.053	0.054	-0.001	
	7	0.051	0.054	-0.002	
品牌 3	1	0.048	0.054	-0.006	0.48
	2	0.052	0.054	-0.002	
	3	0.056	0.054	0.002	
	4	0.056	0.053	0.002	
	5	0.052	0.052	0.000	
	6	0.052	0.054	-0.002	
	7	0.053	0.054	-0.001	

表 89 生活污水样品方法比对结果 (商品预制试剂包, mg/L)

仪器品牌	样本数量	本方法测定值 (A)	比对方法测定值 (B)	配对差值 (d=A-B)	P 值
------	------	------------	-------------	--------------	-----

品牌 1	1	0.051	0.054	-0.002	0.20
	2	0.056	0.054	0.002	
	3	0.047	0.054	-0.006	
	4	0.047	0.053	-0.006	
	5	0.057	0.052	0.005	
	6	0.050	0.054	-0.004	
	7	0.050	0.054	-0.004	
品牌 2	1	0.043	0.054	-0.010	0.06
	2	0.055	0.054	0.001	
	3	0.047	0.054	-0.007	
	4	0.050	0.053	-0.003	
	5	0.048	0.052	-0.005	
	6	0.057	0.054	0.003	
	7	0.045	0.054	-0.008	

## 7 方法验证

### 7.1 方法验证方案

#### 7.1.1 验证实验室和验证人员

依照《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ 168-2020)的要求,按照选取具有CMA资质、在不同地域、涵盖省环境监测中心、市环境监测中心和社会检测机构的原则,选择6家参加方法验证的单位,分别为:1天津生态环境监测中心、2黑龙江省绥化生态环境监测中心、3江苏省淮安监测中心、4西藏自治区生态环境监测中心、5深圳准诺检测有限公司、6江苏康达环境检测技术有限公司。

考虑到快速水质分析仪和试剂的覆盖程度,选择原则为:1.进口和国产品牌覆盖;2.波长类型覆盖,连续波长和定波长;3.不同类型内置曲线覆盖。6家验证单位的参加人员、仪器设备及试剂情况见表90~表92。

表 90 验证人员的基本情况

验证单位	姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	参加分析工作年限
1	于晓青	女	35	工程师	材料化学	11
	田雨	女	31	工程师	环境工程	5
2	温东亮	男	40	高级工程师	化学	16
	漆胜群	男	36	工程师	环境科学	12
	齐越	女	30	-	环境科学与工程	7
	王畅	女	30	工程师	应用化学	3
3	屠锦河	女	48	工程师	环境监测	27
	高德亮	男	33	工程师	环境科学	7

验证单位	姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	参加分析工作年限
	陈海东	男	38	工程师	资源环境与城乡规划管理	10
4	袁跃甫	男	31	工程师	环境工程	7
	索娜卓嘎	女	38	工程师	化学	12
	扎西次丹	男	31	工程师	环境科学	4
	央金拉姆	女	30	工程师	-	4
5	李敏	女	33	检测工程师	食品科学与工程	8
6	侯利文	男	29	助理工程师	工业环保与安全技术	6
	汪燕南	女	34	工程师	环境科学	6

表 91 参与方法验证的实验室使用仪器情况

验证单位	仪器名称	规格型号	仪器出厂编号	性能状况	备注
1	便携式水质快速测定仪	MI-200Pro	MI200PROHK05	良好	
2	多参数水质分析仪	7500	75003200354	良好	
3	DR1900 便携式可见分光光度计	DR1900-05C	192910001005	良好	
4	便携式智能水质快速检测仪	Sp1100	Sp2307060001	良好	
5	便携式智能水质快速检测仪	SP160	SP2311150007	良好	
6	便携式水质多参数连续分析仪	QIT-40	WR20230126	良好	

表 92 方法验证实验室使用试剂情况

验证单位	名称	生产厂家	规格	纯化处理方法	备注
1	硫酸	天津风船	优级纯 GR	/	
	磷酸	天津科密欧	优级纯 GR	/	
	丙酮	上海安谱	农残级	/	
	二苯碳酰二肼	河北百灵威	分析纯 AR	/	
2	丙酮	国药集团化学试剂有限公司	分析纯 AR	/	
	硫酸	国药集团化学试剂有限公司	优级纯 GR	/	
	磷酸	国药集团化学试剂有限公司	优级纯 GR	/	
	二苯碳酰二肼	国药集团化学试剂有限公司	优级纯 GR	/	
3	氢氧化钠	国药集团化学试剂有限公司	分析纯 AR	/	
	二苯碳酰二肼	上海三爱思试剂有限公司	分析纯 AR	/	
	丙酮	国药集团化学试剂有限公司	分析纯 AR	/	
	硫酸	国药集团化学试剂有限公司	优级纯 GR	/	
	磷酸	国药集团化学试剂有限公司	优级纯 GR	/	
4	二苯碳酰二肼	国药集团化学试剂有限公司	优级纯 GR	/	
	氢氧化钠	国药集团化学试剂有限公司	分析纯 AR	/	

验证单位	名称	生产厂家	规格	纯化处理方法	备注
	丙酮	国药集团化学试剂有限公司	优级纯 GR	/	
	硫酸	科隆	优级纯 GR	/	
	磷酸	国药集团化学试剂有限公司	优级纯 GR	/	
5	磷酸	西陇科学	分析纯 AR	/	
	硫酸	广州化学试剂厂	优级纯 GR	/	
	二苯碳酰二肼	天津市大茂化学试剂厂	分析纯 AR	/	
6	硫酸	永华化学股份有限公司	优级纯 GR	/	
	磷酸	永华化学股份有限公司	优级纯 GR	/	
	二苯碳酰二肼	国药集团化学试剂有限公司	分析纯 AR	/	
	丙酮	上海星可	农残级	/	

### 7.1.2 方法验证方案

按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ 168-2020)的规定,组织6家实验室进行方法验证。根据影响方法的精密度和正确度的主要因素和数理统计学的要求编制方法验证方案,确定样品类型、浓度水平、分析人员、分析设备、分析时间及重复测试次数等,选择了地表水、地下水、生活污水、工业废水、海水五类型的水质实际样品及国家有证标准物质进行验证。其中,国家有证标准物质采取统一发放的方式,其他样品由各验证单位自行采集分析,按要求完成方法验证报告。验证内容包括:

#### 7.1.2.1 标准曲线及设备核查

##### (1) 标准曲线

分别移取 0.00 ml、0.20 ml、0.50 ml、1.00 ml、2.00 ml、4.00 ml 六价铬标准使用液(10 mg/L)置于 6 个 50.0 ml 容量瓶中,用水定容至标线,混匀。配制成标准系列溶液,标准系列浓度为 0 mg/L、0.04 mg/L、0.10 mg/L、0.20 mg/L、0.40 mg/L、0.80 mg/L。

准确移取 10.0 ml 上述标准系列溶液至 16 mm 圆形样品管中,加入 0.1 ml 的硫酸( $\rho=50\%$ )溶液和 0.1 ml 的磷酸( $\rho=50\%$ )溶液摇匀,再加入 0.80 ml 的二苯碳酰二肼显色剂(10 g/L),摇匀。显色反应 10 min,90 min 以内完成测定。按照仪器分析参考条件,在选定的波长处测量,以标准曲线空白浓度吸光度校零,再依次从低到高测量标准系列的校正吸光度。以各标准系列溶液的校正吸光度为横坐标,以其对应的六价铬质量浓度(mg/L)为纵坐标,建立标准曲线,将曲线回归方程和线性相关系数等信息保存至仪器测量程序中。

##### (2) 标准曲线核查

6家实验室使用的便携式设备品牌各不相同,在使用前对按照(1)建立并存储于仪器内的标准曲线进行核查,确认曲线的适用性,保证直接读出结果的准确性,可作为以后仪器核查的操作要求。

核查方法:使用 0.04 mg/L 和 0.40 mg/L 两个浓度标准溶液按照(1)中步骤进行测定,用仪器存储曲线进行计算,仪器测定结果相对误差在 $\pm 10\%$ 以内,则标准曲线可用于后续测定,否则按照(1)步骤重新建立并存储新的标准曲线。

### (3) 配套商品预制试剂核查

6家实验室使用的便携式设备配套使用的商品化预制试剂包的品牌各不相同，如要使用也须进行适用性核查。

核查方法：使用 0.04 mg/L 和 0.40 mg/L 两个浓度标准溶液按照预制试剂使用说明中步骤进行测定，用仪器内置的标准曲线或按照（1）用配套商品化试剂建立的标准曲线进行计算，测定结果相对误差在±10%以内，表明配套的预制试剂可用。

（4）现场空白检查：现场空白测定浓度应低于方法检出限。

#### 7.1.2.2 检出限

按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）中方法检出限的一般确定方法，按照标准方法的分析步骤，平行测定 7 个空白加标样品，计算 7 次平行测定结果的标准偏差  $S$ 。按公式  $MDL=t(n-1,0.99) \times S$  计算检出限。预估加标浓度为 0.03 mg/L，计算出的检出限应对照添加浓度，在 3~5 倍之间方可有效，否则根据设备情况调整添加浓度。

根据各家检出限数据，选择最高值作为本方法检出限。

#### 7.1.2.3 测定下限

按照 HJ 168-2020 的规定，以 4 倍方法检出限为方法的测定下限。

#### 7.1.2.4 方法精密度

按照 HJ 168-2020 的有关规定，对水质实际样品进行实验室间的方法精密度测定。

实际样品测定：各验证实验室选取地表水、地下水、工业废水、生活污水和海水 5 种代表性实际样品进行分析测试。因六价铬在水质样品中检出率较低，使用基体加标的方式考察精密度，加标浓度覆盖高中低浓度范围，与实际样品水质控制标准能对应，其中地表水实际样品加标 0.04 mg/L、地下水实际样品加标 0.08 mg/L、工业废水实际样品加标 0.40 mg/L、生活污水实际样品加标 0.50 mg/L、海水实际样品加标 0.05 mg/L。使用本方法配置的试剂，按照标准方法的分析步骤，平行测定 6 个样品，分别计算不同样品的平均值、标准偏差、相对标准偏差。

对各验证实验室的数据进行汇总统计分析。

#### 7.1.2.5 方法正确度

按照 HJ 168-2020 的有关规定，对有证标准物质和实际样品加标进行实验室间的方法正确度测定。

标准物质测定：各验证实验室对 3 个不同浓度水平的六价铬有证标准物质进行分析测试，使用本方法配置的试剂，按照标准方法的分析步骤，平行测定 6 个样品，测定结果应在保证值范围内并计算相对误差。

实际样品加标测定：各验证实验室选取地表水、地下水、工业废水、生活污水及海水 5 种代表性实际样品进行分析测试。因六价铬在水质样品中检出率较低，加标浓度覆盖高中低浓度范围，其中地表水实际样品加标 0.04 mg/L、地下水实际样品加标 0.08 mg/L、工业废水实际样品加标 0.40 mg/L、生活污水实际样品加标 0.50 mg/L、海水实际样品加标 0.05 mg/L。使用本方法配置的试剂进行验证，平行测定 6 个样品，计算加标回收率。

统计各家实验室数据，汇总计算得到回收率范围。

## 7.2 方法验证过程

筛选有资质的验证单位，向验证单位提供方法验证草案、方法验证作业指导书、标准草案、验证报告格式、统一派发国家有证标准物质，对参加验证的技术人员进行培训，讲解操作要点，保证方法验证工作进行顺利。

### 7.2.1 方法验证数据的取舍

(1) 编制组在进行方法验证报告数据统计时，异常值的检验和处理按照 GB/T 6379.6-2009 标准进行，在统计分析时未发现异常值，所有数据全部采用，未进行取舍。

(2) 方法精密度和正确度统计结果能满足方法特性指标要求。详细结果见附件一《方法验证报告》。

### 7.2.2 方法验证结论

#### 7.2.2.1 检出限及测定下限

通过对 6 家验证实验室六价铬检出限数据进行汇总，均满足《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ 168-2020)“单一组分分析方法，测定浓度应在计算出的方法检出限 3~5 倍”这一合理性判别要求。取 6 家实验室检出限最大值，六价铬检出限为 0.01 mg/L，测定下限为 0.04 mg/L。

#### 7.2.2.2 标准曲线

6 家实验室按照本方法建立的标准曲线相关系数均  $>0.999$ ，可以满足 HJ 168-2020 的基本要求。

#### 7.2.2.3 方法精密度

6 家实验室对地表水实际样品加标 0.04 mg/L、地下水实际样品加标 0.08 mg/L、工业废水实际样品加标 0.40 mg/L、生活污水实际样品加标 0.50 mg/L 和海水实际样品加标 0.05 mg/L 进行了 6 次重复测定。地表水实验室内相对标准偏差范围为 3.3%~6.4%；地下水实验室内相对标准偏差范围为 0.8%~3.0%；工业废水实验室内相对标准偏差范围为 0.5%~1.6%；生活污水实验室内相对标准偏差范围为 0.8%~2.0%；海水实验室内相对标准偏差范围为 1.9%~5.7%。

#### 7.2.2.4 方法正确度

6 家实验室对地表水、地下水、工业废水、生活污水和海水的基体加标样品进行了 6 次测定，加标浓度：地表水 0.04mg/L、地下水 0.08 mg/L、工业废水 0.40 mg/L、生活污水 0.50 mg/L、海水 0.05 mg/L。加标回收率范围分别为：地表水 80.0%~105%、地下水 95.0%~104%；工业废水 97.8%~103%；生活污水 95.6%~111%；海水 88.0%~106%。

6 家实验室对六价铬浓度为  $35.4\pm 2.2 \mu\text{g/L}$ 、 $0.221\pm 0.008 \text{ mg/L}$ 、 $5.20\pm 0.27 \text{ mg/L}$  的有证标准样品进行了 6 次重复测定，相对误差范围分别为 0.9%~2.7%、0.5%~2.9%和 0.2%~3.8%。相对误差最终值分别为： $2.0\%\pm 1.2\%$ 、 $1.9\%\pm 1.8\%$ 、 $1.7\%\pm 2.8\%$ 。

从方法验证结果可以看出，方法的各项特性指标能达到预期要求。

### 7.2.3 质量控制与质量保证要求

#### 7.2.3.1 设备性能核查

仪器使用期间，每月至少进行 1 次标准曲线核查；如长期未使用（超过半年）、更换主要试剂时，使用前也应进行核查，核查结果应满足下列要求：选择曲线范围 20%和 80%附近的标准溶液按照样品的测定进行测定，测定值的相对误差应在±10%以内，否则应更新标准曲线；

现场测试前后，应核查六价铬测定的示值误差，核查结果应满足以下要求，否则样品测定结果无效：选择曲线中间点标准溶液按照样品的测定进行测定，测定值的相对误差应在±10%以内。

核查控制范围的要求根据前述试验确定，核查频次参照《固定污染源废气 总烃、甲烷和非甲烷总烃的测定 便携式气相色谱-氢火焰离子化检测器法》（HJ 1332—2023）中的规定，征求意见审查会专家也建议因现场条件不可控，需严格核查要求，保证现场测定结果的可靠性。

因便携式设备大多有配套试剂，对其适用性应特别关注，可按照上述方法对试剂进行验收或有效性核查。

#### 7.2.3.2 现场空白

现场空白的测定值应低于方法检出限。

#### 7.2.3.3 标准曲线

建立的标准曲线相关系数 $\geq 0.999$ 。

#### 7.2.3.4 平行样

每连续测定 20 个样品或每批次（ $\leq 20$  个样品/批）应至少测定 1 个平行样，样品数量少于 20 个时，应测定一个平行样，平行样测定结果的相对偏差应在±20%以内。

6 家验证实验室同批次测定平行样的相对偏差范围在 0.5%~8.4%，GB/T 7467 中未给出平行样的控制要求；HJ 908 中平行样的控制要求六价铬浓度 $> 0.01$  mg/L 时相对偏差应 $\leq 10\%$ ，兼顾现场条件的不稳定性，平行样测定结果的相对偏差应控制在±20%以内。

#### 7.2.3.5 基体加标

每连续测定 20 个样品或每批样品（ $\leq 20$  个样品/批）应至少测定 1 个基体加标样品，加标回收率应在 80%~120%之间。若不在范围内，则考虑存在基体干扰，可采用稀释样品进行测定，如果稀释后加标还在范围内，则表示本方法不适用。

6 家验证实验室对实际样品加标回收率结果分别为：地表水 80.0%~105%、地下水 95.0%~104%；工业废水 97.8%~103%；生活污水 95.6%~111%；海水 88.0%~106%，能满足上述要求。

#### 7.2.3.6 质控样品

每连续测定 20 个样品或每批样品（ $\leq 20$  个样品/批）应至少测定 1 个有证标准样品或质控样品，测定值应在保证值范围内。

6家实验室对六价铬浓度为 $35.4\pm 2.2\ \mu\text{g/L}$ 、 $0.221\pm 0.008\ \text{mg/L}$ 、 $5.20\pm 0.27\ \text{mg/L}$ 的有证标准样品进行了6次重复测定,相对误差范围分别为0.9%~2.7%、0.5%~2.9%和0.2%~3.8%,都能在保证值范围内。

## 8 与开题报告的差异说明

无。

## 9 标准实施建议

本标准可用于地表水、地下水、生活污水、工业废水和海水中六价铬的现场快速检测,解决应急、污染趋势和溯源快速研判等问题,本标准发布实施后,可与已有实验室监测标准形成互补,为环境质量标准、污染物排放标准的执行提供技术支撑。

## 10 参考文献

- [1] 奚旦立,孙裕生.环境监测[M].4版.北京:高等教育出版社.2012:88-89.
- [2] 张启珍.分析水环境监测中六价铬的检测方法与可靠性[J].中国金属通报,2021(09):112-113.
- [3] 王泗萍.水环境监测中六价铬的检测方法及可靠性分析[J].低碳世界,2017(4):27-28.
- [4] 张云,陈晓燕.地表水环境中六价铬的测定研究[J].应用化工,2012(02):349-351.
- [5] Ukhurebor K E , Aigbe U O , Onyancha R B , et al. Effect of hexavalent chromium on the environment and removal techniques: A review[J]. Journal of Environmental Management, 2021, 280(111809):1-25.
- [6] 徐思桥,窦宏亮,高峰等.便携式紫外可见分光光度计测定水中六价铬[J].分析仪器,2017(5):155-158.
- [7] 郑秋蕾,颜坤,阎凤东等.全自动水质分析仪快速检测地表水中六价铬[J].环境与发展.2019,31(06):80-86.
- [8] 范东升.二苯碳酰二肼分光光度法测定水中六价铬的探讨[J].环境与发展,2017,29(7):138-140.
- [9] 肖明波,黄卓尔,周树杰,余斌,古健,徐丽莉.火焰原子吸收法测定高色度含铬废水中的六价铬[J].仪器仪表与分析监测,2008(03):37-39.
- [10] GB/T 7467-1987 水质 六价铬的测定 二苯碳酰二肼分光光度法 [S].
- [11] 鲁蕴甜,王力春.离子色谱-电导检测器测定废水中的铬(VI)[J].重庆工商大学学报(自然科学版),31(8):4.
- [12] 张昊,张立辉,霍宗利.离子色谱-紫外法测定水样中的六价铬[J].江苏预防医学,2018,29(001):4-5,37.
- [13] 刘昱辰,张媛媛,石庆柱等.二苯基碳酰二肼分光光度法测定水中六价铬的优化条件研究[J].化工技术与开发,2017,46(11):39-42.
- [14] 夏新,马芳,康长安等.分光光度法测定水中六价铬的质量控制指标研究[J].环境监控与预警,2011,3(6):12-15.
- [15] 王津.用二苯碳酰二肼分光光度法测定水中六价铬标准样品质量控制探讨及应用[A].中国环境科学学会,2010:5.

- [16] 吴宏,王镇浦,陈国松. 流动注射-分光光度法测定水中的痕量 Cr(III)和 Cr(VI)[J]. 分析实验室, 2001(5) :65-67.
- [17] 何燕,李蛟.在线板状液膜萃取富集流动注射分光光度法测定水中六价铬[J].光谱实验室,2005(05):1040-1043.
- [18] 郭楠. 用流动注射分光光度法测定水中的六价铬含量[J]. 水产学杂志. 2017(06):21-24.
- [19] 赵桦萍.催化动力学光度法测定工业废水中的 Cr(VI)[J].化工环保,2016,36(03):345-349.
- [20] 周倩倩,姬泓巍,徐真真,韩婷婷.水体中痕量铬(VI)的催化动力学测定方法研究及应用[J]. 中国海洋大学学报(自然科学版),2015,45(10):56-63.
- [21] 崔英,张莉.催化光度法测定铬(VI)的研究[J].工业水处理,2011,31(06):78-80.
- [22] 张文豪,张欣焯,张洁等. CdSe 量子点荧光探针检测生活饮用水中的痕量六价铬[J]. 化学研究与应用. 2015(05): 726-729.
- [23] 梁慧贞,李学莲,雷占昌. 电感耦合等离子体质谱法测定地下水中的六价铬[J].分析仪器, 2017(6):59-61.
- [24] 樊祥,程甲,张润何等. 高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱法测定食品中的六价铬含量[J]. 食品安全质量检测学报, 2018, 9(21): 5704-5708
- [25] 徐子刚,林小美.N235 萃取火焰原子吸收测定水中微量 Cr(VI)[J].浙江大学学报(理学版),2004(04):429-430+441.
- [26] 侯春芳.螯合树脂富集—AAS 测定水中六价铬、总铬的研究[J].生命科学仪器,2005(01):29-31.
- [27] 徐慧.混合溶剂萃取原子吸收法测定水中六价铬[J].科技创新导报,2014,11(31):110-111.
- [28] 吕光,马永民,王敏荣,等. 水中三价铬和六价铬的柱前衍生-液相色谱同时测定法[J]. 环境与健康杂志, 2014, 31(9):799-801.
- [29] 凌映茹,张昊,吉文亮.高效液相色谱法测定生活饮用水中的六价铬[J].江苏预防医学,2021,32(02):127-129.
- [30] 潘禹葳,闫猛,周永兵,王竣鑫,白秀丹,李冬月.电化学传感分析平台测定污水中的 Cr(VI) [J].中国无机分析化学,2021,11(05):18-21.

附件一

# 方法验证报告

方法名称：《水质 六价铬的测定 二苯碳酰二肼-便携式光度法》

项目承担单位：江苏省南京环境监测中心、江苏省环境监测中心、河北省生态环境监测中心

验证单位：天津市生态环境监测中心、黑龙江省绥化生态环境监测中心、江苏省淮安环境监测中心、西藏自治区生态环境监测中心、深圳准诺检测有限公司、江苏康达检测技术股份有限公司

项目负责人及职称：吴丽娟（高级工程师）

通讯地址：江苏省南京市建邺区中和路 98 号

报告编写人及职称：吴丽娟（高级工程师）

报告日期：2024 年 3 月 5 日

## 1 原始测试数据

### 1.1 实验室基本情况

本方法的6家验证实验室依次为：1天津市生态环境监测中心、2黑龙江省绥化生态环境监测中心、3江苏省淮安环境监测中心、4西藏自治区生态环境监测中心、5深圳准诺检测有限公司、6江苏康达检测技术股份有限公司。对《水质 六价铬的测定 二苯碳酰二肼-便携式光度法》进行方法验证的结果进行汇总及统计分析，参加验证的实验室及人员基本情况、仪器使用情况及试剂使用情况见附表1-1、附表1-2、附表1-3。

附表1-1 参与方法验证的实验室、验证人员的基本情况

验证单位	姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	参加分析工作年限
1	于晓青	女	35	工程师	材料化学	11
	田雨	女	31	工程师	环境工程	5
2	温东亮	男	40	高级工程师	化学	16
	漆胜群	男	36	工程师	环境科学	12
	齐越	女	30	-	环境科学与工程	7
	王畅	女	30	工程师	应用化学	3
3	屠锦河	女	48	工程师	环境监测	27
	高德亮	男	33	工程师	环境科学	7
	陈海东	男	38	工程师	资源环境与城乡规划管理	10
4	袁跃甫	男	31	工程师	环境工程	7
	索娜卓嘎	女	38	工程师	化学	12
	扎西次丹	男	31	工程师	环境科学	4
	央金拉姆	女	30	工程师	-	4
5	李敏	女	33	检测工程师	食品科学与工程	8
6	侯利文	男	29	助理工程师	工业环保与安全技术	6
	汪燕南	女	34	工程师	环境科学	6

附表 1-2 参与方法验证的实验室使用仪器情况

验证单位	仪器名称	规格型号	仪器出厂编号	性能状况	备注
1	便携式水质快速测定仪	MI-200Pro	MI200PROHK05	良好	
2	多参数水质分析仪	7500	75003200354	良好	
3	DR1900 便携式可见分光光度计	DR1900-05C	192910001005	良好	
4	便携式智能水质快速检测仪	Sp1100	Sp2307060001	良好	
5	便携式智能水质快速检测仪	SP160	SP2311150007	良好	
6	便携式水质多参数连续分析仪	QIT-40	WR20230126	良好	

附表 1-3 使用试剂及溶剂登记表

验证单位	名称	生产厂家	规格	纯化处理方法	备注
1	硫酸	天津风船	优级纯 GR	/	
	磷酸	天津科密欧	优级纯 GR	/	
	丙酮	上海安谱	农残级	/	
	二苯碳酰二肼	河北百灵威	分析纯 AR	/	
2	丙酮	国药集团化学试剂有限公司	分析纯 AR	/	
	硫酸	国药集团化学试剂有限公司	优级纯 GR	/	
	磷酸	国药集团化学试剂有限公司	优级纯 GR	/	
	二苯碳酰二肼	国药集团化学试剂有限公司	优级纯 GR	/	
3	氢氧化钠	国药集团化学试剂有限公司	分析纯 AR	/	
	二苯碳酰二肼	上海三爱思试剂有限公司	分析纯 AR	/	
	丙酮	国药集团化学试剂有限公司	分析纯 AR	/	
	硫酸	国药集团化学试剂有限公司	优级纯 GR	/	
	磷酸	国药集团化学试剂有限公司	优级纯 GR	/	
4	二苯碳酰二肼	国药	优级纯 GR	/	
	氢氧化钠	国药	分析纯 AR	/	
	丙酮	国药	优级纯 GR	/	
	硫酸	科隆	优级纯 GR	/	
	磷酸	国药	优级纯 GR	/	
5	磷酸	西陇科学	分析纯 AR	/	
	硫酸	广州化学试剂厂	优级纯 GR	/	
	二苯碳酰二肼	天津市大茂化学试剂厂	分析纯 AR	/	
6	硫酸	永华化学股份有限公司	优级纯 GR	/	
	磷酸	永华化学股份有限公司	优级纯 GR	/	
	二苯碳酰二肼	国药集团化学试剂有限公司	分析纯 AR	/	

验证单位	名称	生产厂家	规格	纯化处理方法	备注
	丙酮	上海星可	农残级	/	

## 1.2 方法检出限、测定下限测试数据

附表 1-4~附表 1-9 为 6 家验证实验室对《水质 六价铬的测定 二苯碳酰二肼-便携式光度法》中六价铬检出限与测定下限的测试数据。

1 天津市生态环境监测中心、2 黑龙江省绥化生态环境监测中心、3 江苏省淮安环境监测中心、4 西藏自治区生态环境监测中心、5 深圳准诺检测有限公司、6 江苏康达检测技术股份有限公司。

附表 1-4 方法检出限和测定下限

验证单位：天津市生态环境监测中心

验证时间：2024 年 1 月

平行样品编号	试样	备注
测定结果 (mg/L)	1	0.022
	2	0.021
	3	0.021
	4	0.027
	5	0.028
	6	0.025
	7	0.029
平均值 (mg/L)	0.025	
标准偏差 (%)	0.0034	
t 值	3.143	
计算的方法检出限 (mg/L)	0.01	
仪器检出限 (mg/L)	0.01	
方法检出限 (mg/L)	0.01	
测定下限 (mg/L)	0.04	

附表 1-5 方法的检出限和测定下限

验证单位：黑龙江省绥化生态环境监测中心

验证时间：2024 年 1 月

平行样品编号	试样	备注
测定结果 (mg/L)	1	0.014
	2	0.013
	3	0.015
	4	0.014
	5	0.014

	6	0.015	
	7	0.013	
平均值 (mg/L)		0.014	
标准偏差 (%)		0.0008	
t 值		3.143	
计算的方法检出限 (mg/L)		0.01	
仪器检出限 (mg/L)		—	
方法检出限 (mg/L)		0.01	
测定下限 (mg/L)		0.04	

附表 1-6 方法的检出限和测定下限

验证单位：江苏省淮安环境监测中心

验证时间：2024 年 1 月

平行样品编号	试样	备注	
测定结果 (mg/L)	1	0.021	
	2	0.020	
	3	0.022	
	4	0.019	
	5	0.019	
	6	0.019	
	7	0.018	
平均值 (mg/L)		0.020	
标准偏差 (%)		0.0014	
t 值		3.143	
计算的方法检出限 (mg/L)		0.01	仪器配套 1 英寸方形比色皿
仪器检出限 (mg/L)		0.004	仪器配套 1 英寸方形比色皿
方法检出限 (mg/L)		0.01	
测定下限 (mg/L)		0.04	

附表 1-7 方法的检出限和测定下限

验证单位：西藏自治区生态环境监测中心

验证时间：2024 年 1 月

平行样品编号	试样	备注
测定结果 (mg/L)	1	0.022
	2	0.018
	3	0.017
	4	0.014

	5	0.016	
	6	0.022	
	7	0.017	
平均值 (mg/L)		0.018	
标准偏差 (%)		0.0030	
t 值		3.143	
计算的方法检出限 (mg/L)		0.01	
仪器检出限 (mg/L)		0.005	
方法检出限 (mg/L)		0.01	
测定下限 (mg/L)		0.04	

附表 1-8 方法的检出限和测定下限

验证单位：深圳准诺检测有限公司

验证时间：2024 年 1 月

平行样品编号		试样	备注
测定结果 (mg/L)	1	0.028	/
	2	0.033	/
	3	0.033	/
	4	0.031	/
	5	0.036	/
	6	0.028	/
	7	0.031	/
平均值 (mg/L)		0.031	/
标准偏差 (%)		0.0029	/
t 值		3.143	/
计算的方法检出限 (mg/L)		0.01	/
仪器检出限 (mg/L)		—	/
方法检出限 (mg/L)		0.01	/
测定下限 (mg/L)		0.04	

附表 1-9 方法的检出限和测定下限

验证单位：江苏康达检测技术有限公司

验证时间：2024 年 1 月

平行样品编号		试样	备注
测定结果 (mg/L)	1	0.028	/
	2	0.027	/
	3	0.029	/
	4	0.030	/

	5	0.031	/
	6	0.027	/
	7	0.029	/
平均值 (mg/L)		0.029	/
标准偏差 (%)		0.0015	/
t 值		3.143	/
计算的方法检出限 (mg/L)		0.01	/
仪器检出限 (mg/L)		0.007	/
方法检出限 (mg/L)		0.01	/
测定下限 (mg/L)		0.04	/

### 1.3 方法精密度测试数据

附表 1-10~附表 1-15 为 6 家验证实验室对地表水、地下水、生活污水、工业废水和海水加标样品中的目标化合物进行测定的精密度测试数据。

附表 1-10 精密度测试数据

验证单位：天津市生态环境监测中心

验证时间：2024 年 1 月

平行号	试样					备注	
	地表水	地下水	生活污水	工业废水	海水		
	浓度 1 0.04mg/L	浓度 2 0.08mg/L	浓度 3 0.50mg/L	浓度 4 0.40mg/L	浓度 4 0.05mg/L		
测定结果 (mg/L)	1	0.033	0.075	0.483	0.410	0.043	
	2	0.032	0.076	0.483	0.404	0.043	
	3	0.031	0.077	0.493	0.407	0.043	
	4	0.033	0.076	0.483	0.400	0.045	
	5	0.035	0.076	0.486	0.401	0.044	
	6	0.031	0.076	0.487	0.403	0.044	
平均值 (mg/L)		0.032	0.076	0.486	0.404	0.044	
标准偏差 (mg/L)		0.0015	0.0006	0.0039	0.0038	0.0008	
相对标准偏差 RSD(%)		4.7	0.9	0.9	1.0	1.9	

附表 1-11 精密度测试数据

验证单位：黑龙江省绥化生态环境监测中心

验证时间：2024 年 1 月

平行号		试样					备注
		地表水	地下水	生活污水	工业废水	海水	
		浓度 1 0.04mg/L	浓度 2 0.08mg/L	浓度 3 0.50mg/L	浓度 4 0.40mg/L	浓度 4 0.05mg/L	
测定结果 (mg/L)	1	0.038	0.083	0.487	0.407	0.046	
	2	0.043	0.079	0.481	0.405	0.043	
	3	0.045	0.085	0.492	0.401	0.047	
	4	0.042	0.081	0.485	0.408	0.048	
	5	0.043	0.084	0.484	0.405	0.045	
	6	0.039	0.080	0.485	0.403	0.046	
平均值 (mg/L)		0.042	0.082	0.486	0.400	0.050	
标准偏差 (mg/L)		0.0027	0.0024	0.0037	0.0026	0.0017	
相对标准偏差 RSD(%)		6.4	2.9	0.8	0.7	3.4	

附表 1-12 精密度测试数据

验证单位：江苏省淮安环境监测中心

验证时间：2024 年 1 月

平行号		试样					备注
		地表水	地下水	生活污水	工业废水	海水	
		浓度 1 0.04mg/L	浓度 2 0.08mg/L	浓度 3 0.50mg/L	浓度 4 0.40mg/L	浓度 4 0.05mg/L	
测定结果 (mg/L)	1	0.042	0.080	0.502	0.407	0.051	
	2	0.040	0.083	0.510	0.418	0.051	
	3	0.040	0.082	0.515	0.404	0.053	
	4	0.041	0.083	0.505	0.400	0.052	
	5	0.037	0.081	0.508	0.405	0.053	
	6	0.037	0.079	0.517	0.401	0.051	
平均值 (mg/L)		0.040	0.081	0.510	0.406	0.052	
标准偏差 (mg/L)		0.0021	0.0016	0.0058	0.0065	0.0010	
相对标准偏差 RSD(%)		5.2	2.0	1.1	1.6	1.9	

附表 1-13 精密度测试数据

验证单位：西藏自治区生态环境监测中心

验证时间：2024年1月

平行号		试样					备注
		地表水	地下水	生活污水	工业废水	海水	
		浓度 1 0.04mg/L	浓度 2 0.08mg/L	浓度 3 0.50mg/L	浓度 4 0.40mg/L	浓度 4 0.05mg/L	
测定结果 (mg/L)	1	0.041	0.080	0.565	0.411	0.049	
	2	0.039	0.083	0.554	0.412	0.054	
	3	0.042	0.082	0.555	0.408	0.050	
	4	0.041	0.083	0.559	0.409	0.052	
	5	0.043	0.083	0.550	0.412	0.056	
	6	0.042	0.086	0.553	0.408	0.056	
平均值 (mg/L)		0.041	0.083	0.556	0.410	0.053	
标准偏差 (mg/L)		0.0014	0.0019	0.0053	0.0019	0.0030	
相对标准偏差 RSD(%)		3.3	2.3	1.0	0.5	5.7	

附表 1-14 精密度测试数据

验证单位：深圳准诺检测有限公司

验证时间：2024年1月

平行号		试样					备注
		地表水	地下水	生活污水	工业废水	海水	
		浓度 1 0.04mg/L	浓度 2 0.08mg/L	浓度 3 0.50mg/L	浓度 4 0.40mg/L	浓度 4 0.05mg/L	
测定结果 (mg/L)	1	0.039	0.078	0.483	0.395	0.049	/
	2	0.040	0.075	0.473	0.392	0.046	/
	3	0.038	0.080	0.469	0.397	0.045	/
	4	0.042	0.074	0.485	0.389	0.049	/
	5	0.039	0.080	0.467	0.388	0.050	/
	6	0.038	0.078	0.490	0.386	0.049	/
平均值 (mg/L)		0.039	0.077	0.478	0.391	0.048	/
标准偏差 (mg/L)		0.0016	0.0023	0.0094	0.0043	0.0021	/

相对标准偏差 RSD(%)	4.0	3.0	2.0	1.1	4.4	/
---------------	-----	-----	-----	-----	-----	---

附表 1-15 精密度测试数据

验证单位：江苏康达检测技术有限公司

验证时间：2024 年 1 月

平行号		试样					备注
		地表水	地下水	生活污水	工业废水	海水	
		浓度 1 0.04mg/L	浓度 2 0.08mg/L	浓度 3 0.50mg/L	浓度 4 0.40mg/L	浓度 4 0.05mg/L	
测定结果 (mg/L)	1	0.039	0.080	0.482	0.399	0.047	/
	2	0.036	0.079	0.471	0.395	0.047	/
	3	0.038	0.081	0.477	0.394	0.050	/
	4	0.040	0.077	0.485	0.398	0.046	/
	5	0.037	0.079	0.498	0.388	0.046	/
	6	0.037	0.077	0.477	0.391	0.048	/
平均值 (mg/L)		0.038	0.079	0.482	0.394	0.047	/
标准偏差 (mg/L)		0.0015	0.0016	0.0093	0.0042	0.0015	/
相对标准偏差 RSD(%)		3.9	2.0	1.9	1.1	3.2	/

#### 1.4 方法正确度测试数据

附表 1-16~附表 1-21 为 6 家验证实验室对 3 个不同浓度水平的六价铬有证标准物质分析测试数据。

附表 1-16 有证标准物质测试数据

验证单位：天津市生态环境监测中心

验证时间：2024 年 1 月

平行样编号		有证标准物质			备注
		GSB07-3174-2014 (203372)	GSB07-3174-2014 (203371)	BY400024	
测定结果 (mg/L)	1	0.035	0.225	5.25	/
	2	0.035	0.225	5.21	/
	3	0.036	0.226	5.23	/
	4	0.034	0.228	5.29	/
	5	0.035	0.228	5.25	/
	6	0.034	0.221	5.27	/

平均值 (mg/L)	0.035	0.226	5.25	/
有证标准物质浓度 (mg/L) (标准值±不确定度)	35.4±2.2ug/L	0.221±0.008mg/L	5.20±0.27mg/L	/
相对误差 (%)	2.0	2.3	1.0	/

附表 1-17 有证标准物质测试数据

验证单位：黑龙江省绥化生态环境监测中心

验证时间：2024 年 1 月

平行样编号		有证标准物质			备注
		GSB07-3174-2014 (203372)	GSB07-3174-2014 (203371)	BY400024	
测定结果 (mg/L)	1	0.035	0.215	4.96	/
	2	0.036	0.217	5.02	/
	3	0.036	0.216	5.17	/
	4	0.038	0.215	4.99	/
	5	0.037	0.214	5.13	/
	6	0.037	0.214	5.05	/
平均值 (mg/L)		0.036	0.215	5.05	/
有证标准物质浓度 (mg/L) (标准值±不确定度)		35.4±2.2ug/L	0.221±0.008mg/L	5.20±0.27mg/L	/
相对误差 (%)		2.7	2.9	2.8	/

附表 1-18 有证标准物质测试数据

验证单位：江苏省淮安环境监测中心

验证时间：2024 年 1 月

平行样编号		有证标准物质			备注
		GSB07-3174-2014 (203372)	GSB07-3174-2014 (203371)	BY400024	
测定结果 (mg/L)	1	0.036	0.222	5.30	/
	2	0.036	0.226	5.25	/
	3	0.035	0.226	5.30	/
	4	0.034	0.225	5.35	/
	5	0.036	0.222	5.35	/
	6	0.036	0.226	5.30	/
平均值 (mg/L)		0.036	0.225	5.31	/
有证标准物质浓度 (mg/L) (标准值±不确定度)		35.4±2.2ug/L	0.221±0.008mg/L	5.20±0.27mg/L	/
相对误差 (%)		1.7	1.8	2.1	/

附表 1-19 有证标准物质测试数据

验证单位：西藏自治区生态环境监测中心

验证时间：2024 年 1 月

平行样编号		有证标准物质			备注
		GSB07-3174-2014 (203372)	GSB07-3174-2014 (203371)	BY400024	
测定结果 (mg/L)	1	0.036	0.226	5.43	/
	2	0.036	0.229	5.43	/
	3	0.033	0.225	5.40	/
	4	0.037	0.227	5.37	/
	5	0.037	0.223	5.39	/
	6	0.038	0.226	5.40	/
平均值 (mg/L)		0.036	0.227	5.40	/
有证标准物质浓度 (mg/L) (标准值±不确定度)		35.4±2.2ug/L	0.221±0.008mg/L	5.20±0.27mg/L	/
相对误差 (%)		2.5	2.7	3.8	/

附表 1-20 有证标准物质测试数据

验证单位：深圳准诺检测有限公司

验证时间：2024 年 1 月

平行样编号		有证标准物质			备注
		GSB07-3174-2014 (203372)	GSB07-3174-2014 (203371)	BY400024	
测定结果 (mg/L)	1	0.035	0.213	5.26	/
	2	0.035	0.213	5.15	/
	3	0.034	0.219	5.09	/
	4	0.033	0.220	5.20	/
	5	0.035	0.222	5.33	/
	6	0.036	0.219	5.13	/
平均值 (mg/L)		0.035	0.218	5.19	/
有证标准物质浓度 (mg/L) (标准值±不确定度)		35.4±2.2ug/L	0.221±0.008mg/L	5.20±0.27mg/L	/
相对误差 (%)		2.0	1.4	0.2	/

附表 1-21 有证标准物质测试数据

验证单位：江苏康达检测技术有限公司

验证时间：2024 年 1 月

平行样编号		有证标准物质			备注
		GSB07-3174-2014 (203372)	GSB07-3174-2014 (203371)	BY400024	
测定结果 (mg/L)	1	0.036	0.220	5.24	/
	2	0.034	0.224	5.20	/
	3	0.036	0.219	5.23	/
	4	0.037	0.220	5.29	/
	5	0.036	0.217	5.22	/
	6	0.035	0.219	5.16	/
平均值 (mg/L)		0.036	0.220	5.22	/
有证标准物质浓度 (mg/L) (标准值±不确定度)		35.4±2.2ug/L	0.221±0.008mg/L	5.20±0.27mg/L	/
相对误差 (%)		0.9	0.5	0.4	/

附表 1-22~附表 1-27 为 6 家验证实验室对地表水、地下水、生活污水、工业废水和海水加标样品中的目标化合物进行测定的正确度测试数据。

附表 1-22 实际样品加标测试数据

验证单位：天津市生态环境监测中心

验证时间：2024 年 1 月

平行号		实际样品										备注
		地表水 (加标 0.04mg/L)		地下水 (加标 0.08mg/L)		生活污水 (加标 0.5mg/L)		工业废水 (加标 0.4mg/L)		海水 (加标 0.05mg/L)		
		样品	加标 样品	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	ND	0.033	ND	0.075	ND	0.483	ND	0.410	ND	0.043	/
	2	ND	0.032	ND	0.076	ND	0.483	ND	0.404	ND	0.043	/
	3	ND	0.031	ND	0.077	ND	0.493	ND	0.407	ND	0.043	/
	4	ND	0.033	ND	0.076	ND	0.483	ND	0.400	ND	0.045	/
	5	ND	0.035	ND	0.076	ND	0.486	ND	0.401	ND	0.044	/
	6	ND	0.031	ND	0.076	ND	0.487	ND	0.403	ND	0.044	/
平均值 (mg/L)		ND	0.032	ND	0.076	ND	0.486	ND	0.404	ND	0.044	/
加标量 (mg/L)		0.040		0.080		0.500		0.400		0.050		
加标回收率 (%)		80.0		95.0		97.2		101		88.0		

附表 1-23 实际样品加标测试数据

验证单位：黑龙江省绥化生态环境监测中心

验证时间：2024 年 1 月

平行号		实际样品										备注
		地表水 (加标 0.04mg/L)		地下水 (加标 0.08mg/L)		生活污水 (加标 0.5mg/L)		工业废水 (加标 0.4mg/L)		海水 (加标 0.05mg/L)		
		样品	加标 样品	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	ND	0.038	ND	0.083	ND	0.487	ND	0.407	ND	0.046	/
	2	ND	0.043	ND	0.079	ND	0.481	ND	0.405	ND	0.043	/

	3	ND	0.045	ND	0.085	ND	0.492	ND	0.401	ND	0.047	/
	4	ND	0.042	ND	0.081	ND	0.485	ND	0.408	ND	0.048	/
	5	ND	0.043	ND	0.084	ND	0.484	ND	0.405	ND	0.045	/
	6	ND	0.039	ND	0.080	ND	0.485	ND	0.403	ND	0.046	/
平均值 (mg/L)		ND	0.042	ND	0.082	ND	0.486	ND	0.405	ND	0.046	/
加标量 (mg/L)		0.04		0.08		0.5		0.4		0.05		
加标回收率 (%)		105		103		97.2		101		92.0		

附表 1-24 实际样品加标测试数据

验证单位：江苏省淮安环境监测中心

验证时间：2024 年 1 月

平行号	实际样品										备注	
	地表水 (加标 0.04mg/L)		地下水 (加标 0.08mg/L)		生活污水 (加标 0.5mg/L)		工业废水 (加标 0.4mg/L)		海水 (加标 0.05mg/L)			
	样品	加标 样品	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	ND	0.042	ND	0.080	ND	0.502	ND	0.407	ND	0.051	/
	2	ND	0.040	ND	0.083	ND	0.510	ND	0.418	ND	0.051	/
	3	ND	0.040	ND	0.082	ND	0.515	ND	0.404	ND	0.053	/
	4	ND	0.041	ND	0.083	ND	0.505	ND	0.400	ND	0.052	/
	5	ND	0.037	ND	0.081	ND	0.508	ND	0.405	ND	0.053	/
	6	ND	0.037	ND	0.079	ND	0.517	ND	0.401	ND	0.051	/
平均值 (mg/L)		ND	0.040	ND	0.081	ND	0.510	ND	0.406	ND	0.052	/
加标量 (mg/L)		0.04		0.08		0.5		0.4		0.05		
加标回收率 (%)		100		101		102		101		104		

附表 1-25 实际样品加标测试数据

验证单位：西藏自治区生态环境监测中心

验证时间：2024 年 1 月

平行号		实际样品										备注
		地表水 (加标 0.04mg/L)		地下水 (加标 0.08mg/L)		生活污水 (加标 0.5mg/L)		工业废水 (加标 0.4mg/L)		海水 (加标 0.05mg/L)		
		样品	加标 样品	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	ND	0.041	ND	0.080	ND	0.565	ND	0.411	ND	0.049	/
	2	ND	0.039	ND	0.083	ND	0.554	ND	0.412	ND	0.054	/
	3	ND	0.042	ND	0.082	ND	0.555	ND	0.408	ND	0.050	/
	4	ND	0.041	ND	0.083	ND	0.559	ND	0.409	ND	0.052	/
	5	ND	0.043	ND	0.083	ND	0.550	ND	0.412	ND	0.056	/
	6	ND	0.042	ND	0.086	ND	0.553	ND	0.408	ND	0.056	/
平均值 (mg/L)		ND	0.041	ND	0.083	ND	0.556	ND	0.411	ND	0.053	/
加标量 (mg/L)		0.04		0.08		0.5		0.4		0.05		
加标回收率 (%)		103		104		111		103		106		

附表 1-26 实际样品加标测试数据

验证单位：深圳准诺检测有限公司

验证时间：2024 年 1 月

平行号		实际样品										备注
		地表水 (加标 0.04mg/L)		地下水 (加标 0.08mg/L)		生活污水 (加标 0.5mg/L)		工业废水 (加标 0.4mg/L)		海水 (加标 0.05mg/L)		
		样品	加标 样品	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	ND	0.039	ND	0.078	ND	0.483	ND	0.395	ND	0.049	/
	2	ND	0.040	ND	0.075	ND	0.473	ND	0.392	ND	0.046	/
	3	ND	0.038	ND	0.080	ND	0.469	ND	0.397	ND	0.045	/
	4	ND	0.042	ND	0.074	ND	0.485	ND	0.389	ND	0.049	/
	5	ND	0.039	ND	0.080	ND	0.467	ND	0.388	ND	0.050	/
	6	ND	0.038	ND	0.078	ND	0.490	ND	0.386	ND	0.049	/

平均值 (mg/L)	ND	0.039	ND	0.077	ND	0.478	ND	0.391	ND	0.048	/
加标量 (mg/L)	0.04		0.08		0.5		0.4		0.05		
加标回收率 (%)	97.5		96.8		111		103		106		

附表 1-27 实际样品加标测试数据

验证单位：江苏康达检测技术有限公司

验证时间：2024 年 1 月

平行号	实际样品										备注	
	地表水 (加标 0.04mg/L)		地下水 (加标 0.08mg/L)		生活污水 (加标 0.5mg/L)		工业废水 (加标 0.4mg/L)		海水 (加标 0.05mg/L)			
	样品	加标 样品	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	ND	0.039	ND	0.080	ND	0.482	ND	0.399	ND	0.047	/
	2	ND	0.036	ND	0.079	ND	0.471	ND	0.395	ND	0.047	/
	3	ND	0.038	ND	0.081	ND	0.477	ND	0.394	ND	0.050	/
	4	ND	0.040	ND	0.077	ND	0.485	ND	0.398	ND	0.046	/
	5	ND	0.037	ND	0.079	ND	0.498	ND	0.388	ND	0.046	/
	6	ND	0.037	ND	0.077	ND	0.477	ND	0.391	ND	0.048	/
平均值 (mg/L)	ND	0.038	ND	0.079	ND	0.482	ND	0.394	ND	0.047	/	
加标量 (mg/L)	0.04		0.08		0.50		0.40		0.05		/	
加标回收率 (%)	95.0		98.8		96.4		98.5		94.0		/	

## 1.5 标准曲线测试数据

附表 1-28 为 6 家验证实验室采用本标准规定的试剂测定六价铬标准曲线回归方程。

附表 1-28 标准曲线回归方程测试数据（自配试剂）

验证单位	回归方程	相关系数
1	$x=0.778y-0.005$	$R^2=0.9994$
2	$x=1.13y-0.000$	$R^2=0.9990$
3	$x=0.558y-0.002$	$R^2=0.9999$
4	$x=1.05y-0.003$	$R^2=0.9996$
5	$x=1.39y-0.010$	$R^2=0.9994$
6	$x=1.32y+0.000$	$R^2=0.9999$

附表 1-29 为 6 家验证实验室采用各自便携式设备配备的预制试剂测定六价铬标准曲线回归方程。

附表 1-29 预制试剂标准曲线回归方程

实验室号	回归方程	相关系数
1	$x=0.916y-0.001$	$R^2=0.9990$
2	$x=1.13y-0.0003$	$R^2=0.9990$
3	$x=0.544y-0.005$	$R^2=0.9999$
4	$x=1.05y-0.002$	$R^2=0.9999$
5	$x=1.50y-0.004$	$R^2=0.9997$
6	$x=1.32y+0.000$	$R^2=0.9999$

## 1.6 内置标准曲线核查

附表 1-30 为 6 家验证实验室对仪器内置曲线和预制试剂核查数据汇总。4 家设备内置曲线经核查 0.04 mg/L 和 0.40 mg/L 两点的测定误差均小于  $\pm 10\%$ ，2 家低浓度点的测定结果均偏低，误差大于  $\pm 10\%$ 。因此核查预制试剂绘制的内置曲线的适用性是必要的。

附表 1-30 仪器内置曲线和预制试剂核查测试数据

实验室号	0.04 mg/L		0.40 mg/L		内置曲线方程
	测定结果 (mg/L)	相对误差 (%)	测定结果 (mg/L)	相对误差 (%)	
1	0.035	-12.5	0.390	-2.5	$y=1.12x+0.007$
2	0.042	5.0	0.415	3.7	无显示
3	0.039	-2.5	0.396	-1.0	无显示

4	0.041	2.5	0.397	-0.8	$y=1.62x+0.004$
5	0.030	-25.0	0.400	0.0	$y=1.54x-0.017$
6	0.039	-2.5	0.399	-0.3	无显示

## 2 方法验证数据汇总

### 2.1 方法检出限、测定下限数据汇总

表 2-1 为对 6 家实验室方法验证结果中检出限的统计分析，选择 6 家实验室测定的最大检出限作为本方法检出限，结果如下：

附表 2-1 方法检出限、测定下限汇总表

实验室号	试样	
	检出限 (mg/L)	测定下限 (mg/L)
1	0.01	0.04
2	0.01	0.04
3	0.01	0.04
4	0.01	0.04
5	0.01	0.04
6	0.01	0.04
检出限 (mg/L)	0.01	
测定下限 (mg/L)	0.04	

## 2.2 方法精密度数据汇总

表 2-2 和表 2-3 为对 6 家实验室方法精密度验证结果进行汇总，其汇总如下：

附表 2-2 方法精密度数据汇总表

实验室号	浓度 1			浓度 2			浓度 3			浓度 4			浓度 5		
	均值 (mg/L)	标准偏差 (%)	RSD (%)	均值 (mg/L)	标准偏差 (%)	RSD (%)	均值 (mg/L)	标准偏差 (%)	RSD (%)	均值 (mg/L)	标准偏差 (%)	RSD (%)	均值 (mg/L)	标准偏差 (%)	RSD (%)
1	0.039	0.0016	4.0	0.077	0.0023	3.0	0.478	0.0094	2.0	0.391	0.0043	1.1	0.048	0.0021	4.4
2	0.038	0.0015	3.9	0.079	0.0016	2.0	0.482	0.0093	1.9	0.394	0.0042	1.1	0.047	0.0015	3.2
3	0.033	0.0015	4.7	0.076	0.0006	0.8	0.486	0.0039	0.8	0.404	0.0038	0.9	0.044	0.0008	1.9
4	0.042	0.0027	6.4	0.082	0.0024	2.9	0.486	0.0037	0.8	0.400	0.0026	0.7	0.050	0.0017	3.4
5	0.040	0.0021	5.2	0.081	0.0016	2.0	0.510	0.0058	1.1	0.406	0.0065	1.6	0.052	0.0010	1.9
6	0.041	0.0014	3.3	0.083	0.0019	2.3	0.556	0.0053	1.0	0.410	0.0019	0.5	0.053	0.0030	5.7

附表 2-3 平行测定相对偏差汇总表

实验室号	样品类型	地表水	地下水	生活污水	工业废水	海水
	加标浓度	0.04mg/L	0.08mg/L	0.5mg/L	0.4mg/L	0.05mg/L
1	最小值 (mg/L)	0.038	0.074	0.467	0.386	0.045
	最大值 (mg/L)	0.042	0.080	0.490	0.397	0.050
	相对偏差 (%)	5.0	3.7	2.4	1.4	5.9

实验室号	样品类型	地表水	地下水	生活污水	工业废水	海水
	加标浓度	0.04mg/L	0.08mg/L	0.5mg/L	0.4mg/L	0.05mg/L
2	最小值 (mg/L)	0.036	0.077	0.471	0.388	0.046
	最大值 (mg/L)	0.040	0.081	0.498	0.399	0.050
	相对偏差 (%)	5.3	2.5	2.8	1.4	4.2
3	最小值 (mg/L)	0.031	0.075	0.483	0.400	0.043
	最大值 (mg/L)	0.035	0.077	0.493	0.410	0.045
	相对偏差 (%)	6.1	1.3	1.0	1.2	2.3
4	最小值 (mg/L)	0.038	0.079	0.481	0.401	0.043
	最大值 (mg/L)	0.045	0.085	0.492	0.408	0.048
	相对偏差 (%)	8.4	3.7	1.1	0.9	5.5
5	最小值 (mg/L)	0.037	0.079	0.502	0.400	0.051
	最大值 (mg/L)	0.042	0.083	0.517	0.418	0.053
	相对偏差 (%)	6.3	2.5	1.5	2.2	1.9
6	最小值 (mg/L)	0.039	0.080	0.550	0.408	0.049
	最大值 (mg/L)	0.043	0.086	0.565	0.412	0.056
	相对偏差 (%)	4.9	3.6	1.3	0.5	6.7

### 2.3 方法正确度数据汇总

表 2-4 和 2-5 为对 6 家实验室方法正确度验证结果进行汇总，其汇总如下：

附表 2-4 有证标准物质数据汇总表

实验室号	浓度 1		浓度 2		浓度 3	
	均值	REi (%)	均值	REi (%)	均值	REi (%)
1	0.035	2.0	0.218	1.4	5.19	0.2
2	0.036	0.9	0.220	0.5	5.22	0.4
3	0.035	2.0	0.226	2.3	5.25	1.0
4	0.036	2.7	0.215	2.9	5.05	2.8
5	0.036	1.7	0.225	1.8	5.31	2.1
6	0.036	2.5	0.227	2.7	5.40	3.8
REi (%) 均值	2.0		1.9		1.7	
REi (%) 标准偏差	0.6		0.9		1.4	

附表 2-5 实际样品加标测试数据汇总表

实验室号	浓度 1			浓度 2			浓度 3			浓度 4			浓度 5		
	原样浓度 (mg/L)	加标浓度 (mg/L)	回收率 (%)												
1	ND	0.039	97.5	ND	0.077	96.8	ND	0.478	95.6	ND	0.391	97.8	ND	0.048	95.8
2	ND	0.038	95.0	ND	0.079	98.8	ND	0.482	96.4	ND	0.394	98.5	ND	0.047	94.0

3	ND	0.032	80.0	ND	0.076	95.0	ND	0.486	97.2	ND	0.404	101	ND	0.044	88.0
4	ND	0.042	105	ND	0.082	103	ND	0.486	97.2	ND	0.405	101	ND	0.046	92.0
5	ND	0.040	100	ND	0.081	101	ND	0.510	102	ND	0.406	102	ND	0.052	104
6	ND	0.041	103	ND	0.083	104	ND	0.556	111	ND	0.411	103	ND	0.053	106

### 3 方法验证结论

(1) 本课题组在进行方法验证报告数据统计时, 所有数据全部采用, 未进行取舍。

(2) 本次验证中实际样品不是统一样品, 因此不用于统计重复性限、再现性限、加标回收率最终值。

(3) 6家实验室方法检出限最大值为0.01 mg/L。根据最终检出限取各验证实验室最大值的規定, 本方法检出限为0.01 mg/L, 测定下限为0.04 mg/L。

(4) 6家实验室对地表水实际样品加标0.04 mg/L、地下水实际样品加标0.08 mg/L、工业废水实际样品加标0.40 mg/L、生活污水实际样品加标0.50 mg/L和海水实际样品加标0.05 mg/L进行了6次重复测定。地表水实验室内相对标准偏差范围为3.3%~6.4%; 地下水实验室内相对标准偏差范围为0.8%~3.0%; 工业废水实验室内相对标准偏差范围为0.5%~1.6%; 生活污水实验室内相对标准偏差范围为0.8%~2.0%; 海水实验室内相对标准偏差范围为1.9%~5.7%。

(5) 6家实验室对地表水、地下水、工业废水、生活污水和海水的实际样品进行了6次加标测定, 加标浓度: 地表水0.04mg/L、地下水0.08 mg/L、工业废水0.40 mg/L、生活污水0.50 mg/L、海水0.05 mg/L。加标回收率范围分别为: 地表水80.0%~105%、地下水95.0%~104%; 工业废水97.8%~103%; 生活污水95.6%~111%; 海水88.0%~106%。

6家实验室对六价铬浓度为 $35.4\pm 2.2\ \mu\text{g/L}$ 、 $0.221\pm 0.008\ \text{mg/L}$ 、 $5.20\pm 0.27\ \text{mg/L}$ 的有证标准样品进行了6次重复测定, 相对误差范围分别为0.9%~2.7%、0.5%~2.9%和0.2%~3.8%。相对误差最终值分别为:  $2.0\%\pm 1.2\%$ 、 $1.9\%\pm 1.8\%$ 、 $1.7\%\pm 2.8\%$ 。

(6) 6家实验室按照本方法建立的标准曲线相关系数均 $>0.999$ , 可以满足HJ 168-2010的基本要求。

(7) 6家实验室同批次测定平行样的相对偏差范围在0.5%~8.4%, 参考HJ 908-2017中对水质六价铬平行样的质控规定(浓度 $>0.01\text{mg/L}$ 时, 相对偏差应 $\leq 10\%$ ), 兼顾现场条件的不稳定性, 平行样测定结果的相对偏差应控制在 $\pm 20\%$ 以内。

(8) 从方法验证结果可以看出, 方法的各项特性指标能达到预期要求。便携式测定检出限满足地表水III类水质标准0.05 mg/L、《地下水III类水质标准0.05 mg/L和海水质量标准0.05 mg/L的要求, 满足《污水综合排放标准》(GB 8978-1996)中六价铬限值0.5 mg/L和《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB 18918-2002)中限值0.05 mg/L的控制要求。