

分光光度法测定水中六价铬的质量控制指标研究

夏新¹, 马芳², 康长安³, 李桂玲⁴, 武云霞⁴, 多克辛⁵, 申进朝⁵, 彭刚华³

(1. 中国环境监测总站, 北京 100012; 2. 北京科技大学, 北京 100083; 3. 江西省环境监测中心, 江西南昌 330029; 4. 南昌市环境监测站, 江西南昌 330029; 5. 河南省环境监测中心站, 河南郑州 450004)

摘要: 通过国内多家实验室测定的大量数据, 研究了分光光度法测定水中六价铬的质量控制指标, 旨在为环境监测工作提供质量控制指标和依据。研究表明: 样品质量浓度在 0.04 ~ 0.5 mg/L 范围内, 标准样品室内相对标准偏差 (RSD) $\leq 4\%$, 室间相对标准偏差 (RSD') $\leq 15\%$, 相对误差 (RE) $\leq \pm 10\%$ (低浓度可适当放宽)。实际样品质量浓度在 0.004 ~ 0.8 mg/L 范围时, 相对偏差 $\leq 10\%$ 。空白加标回收率为 80% ~ 95%, 标准样品和实际样品的加标回收率为 80% ~ 115%。

关键词: 六价铬; 分光光度法; 质量控制指标

中图分类号: X830.5

文献标识码: B

文章编号: 1674-6732(2011)-06-0012-04

The Quality Control Index of the Spectrophotometric Method for the Analysis of Hexavalent Chromium in Water

XIA Xin¹, MA Fang², KANG Chang-an³, LI Gui-ling⁴, WU Yun-xia⁴, DUO Ke-xin⁵, SHEN Jin-chao⁵, PENG Gang-hua³

(1. The China National Environmental Monitoring Station, Beijing 100012, China; 2. Beijing Science and Technology University, Beijing 100083, China; 3. Jiangxi Provincial Environmental Monitoring Center, Nanchang, Jiangxi 330029, China; 4. Nanchang Environmental Monitoring Station, Nanchang, Jiangxi 330029, China; 5. Henan Provincial Environmental Monitoring Central Station, Zhengzhou, Henan 210036, China)

ABSTRACT: On the basis of a large number of monitoring data from many national laboratories, the quality control index of the Cr (VI) were studied. The purpose was to provide QC index for environmental monitoring. This Study showed that the RSD (within-laboratory relative standard deviation) was less than 4.0%; RSD' (inter-laboratory relative standard deviation) was less than 15%; and the relative error was controlled within $\pm 10\%$ (low concentrations could be appropriately larger) when the concentration was between 0.04 mg/L and 0.5 mg/L. Relative deviation of actual samples whose concentrations were between 0.004 mg/L and 0.8 mg/L was controlled within 10%. The corresponding recovery of the blank sample ranged from 80% to 95%, while the corresponding recovery of the standard samples and the actual samples ranged from 80% to 115%.

KEY WORDS: chromium (VI); spectrophotometric method; quality control index

水中六价铬的测定方法主要有电感耦合等离子体原子发射光谱法 (ICP-AES)、电感耦合等离子体质谱法 (ICP-MS)、分光光度法和离子色谱法等。目前国家颁布的分析六价铬的标准方法为《水质六价铬的测定 二苯碳酰二肼分光光度法》(GB 7467-87), 该方法操作方便、设备简单, 而且有较低的检出限。

质量控制是环境监测工作中永恒的主题, 质量控制指标是指导和评价质量控制水平的重要依据。以探索具有广泛的全国性指导意义的质量控制指

标为目的, 对监测单位和技术水平进行筛选与权衡, 以大量的监测数据为基础, 通过系统研究, 提出了较全面的、用二苯碳酰二肼分光光度法测定六价铬的质量控制指标, 并与现有文献中的数据进行了比较, 旨在为环境监测人员提供参考数据, 为质量控制工作提供评价依据及技术支持。

收稿日期: 2011-01-04; 修订日期: 2011-01-21

基金项目: 环保公益性行业科研专项项目(200809140)。

作者简介: 夏新(1963—), 女, 研究员, 博士, 从事环境监测质量管理工作的。

1 监测内容和数据

1.1 监测内容

以当前中国环境监测工作中广泛应用的二苯碳酰二肼分光光度法为依据,通过对空白样品、空白加标、标准样品、标准样品加标、实际样品及实际样品加标的测定和数据分析,得出相关质量控制指标,包括:标准样品室内相对标准偏差、室间相对标准偏差和相对误差、实际样品相对偏差、加标回收率等。

1.2 监测单位

以具有代表性、体现常规环境监测工作状态为原则,在全国范围内选择了14个省份的113家实验室参加本次测试工作,其中包括7个省级站、39个地级市站和67个县级站,省份分布为:9个东部省份、3个中部省份、2个西部省份。

1.3 监测数据

全国14个省份共113家实验室对10种浓度水平的标准样品进行了测定。4个省份共6家实验室(3家省级站,3家地市级站)对0.004~0.8 mg/L质量浓度范围内的实际样品进行了测定。7个省份的9家实验室(3家省级站,6家地市级站)分别进行了空白加标、标准样品加标和实际样品加标平行测定。

采用Grubbs、Dixon和Cochran检验方法对上述监测数据进行室内、室间均值和方差检验,剔除异常值后进行数据分析。

2 结果与讨论

2.1 精密度

精密度是指在规定的条件下,独立测试结果间的一致程度。它反映了分析或测量系统存在的随机误差大小,一般用相对偏差和相对标准偏差表示。

2.1.1 实验室内相对标准偏差和相对偏差

(1) 室内相对标准偏差

56家实验室(6家省级站,17家地市级站,33家县级站)分别对0.045,0.049 2,0.079 6,0.119,0.130和0.507 mg/L共6种质量浓度水平的标准样品进行了平行测定($n=3\sim 7$ 次),共有68组实验室内有效测试数据。

数据分析表明,随浓度增加,室内标准偏差有升高趋势;6种浓度水平标准样品的室内相对标准偏差(RSD)之间没有明显差异,且相对集中。在参与统计的数据中, RSD 的平均值为1.3%,标准偏差为0.9%,约96.1%的数据的 RSD 在3.1%以内(表1)。考虑到仪器性能的差异,在实际工作中,当六价铬的标准样品质量浓度在0.04~0.5 mg/L范围内时,建议控制 $RSD\leq 4.0\%$ 。

表1 室内相对标准偏差统计表

样品种类	质量浓度范围/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	数据数/ 组	采用数据占有效 数据的比例/%	RSD / %
标准 样品	0.045 ~ 0.507	58	85.3	≤ 1.7
		65	95.6	≤ 2.6
		67	98.5	≤ 3.1

注:参与统计的数据总数为68组。

(2) 相对偏差

6家实验室(3家省级站,3家地市级站)对0.004~0.786 mg/L质量浓度水平的地表水实际样品进行了平行双样测定,共得到83组166个有效数据。

《环境水质监测质量保证手册》(第二版)给出的室内相对偏差数据分别为 $\leq 15\%$ ($< 0.01\text{ mg/L}$)和 $\leq 10\%$ ($0.01\sim 1.0\text{ mg/L}$)。笔者研究表明,在 $< 0.01\text{ mg/L}$ 和 $0.01\sim 1.0\text{ mg/L}$ 两个质量浓度段中,所获监测数据的室内相对偏差之间没有明显差异。83组相对偏差数据的统计分析结果见表2。实际监测工作中,建议当样品质量浓度在0.004~0.8 mg/L时控制相对偏差 $\leq 10\%$ ^[1]。

表2 实际样品相对偏差统计

种类	样品质量浓度/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	数据数/ 组	占总样本 比例/%	相对偏差 范围/%
实际 样品	0.004 ~ 0.786	71	85.5	≤ 6.9
		75	90.4	≤ 9.1
		80	96.4	≤ 9.7

注:数据总数为83组。

2.1.2 实验室间相对标准偏差

113家实验室(7家省级站,39家地市级站,67家县级站)对10种标准样品进行测定,其中有效数据168个(表3)。经分析,除个别点外,随着浓度的增大,室间相对标准偏差(RSD')基本维持在一个水平上,因此建议:当样品质量浓度在0.04~

0.5 mg/L 范围内,控制 $RSD' \leq 15\%$ 。

表3 标准样品实验室间相对标准偏差统计表

标准值/ (mg · L ⁻¹)	实验室数/ 个	室间均值/ (mg · L ⁻¹)	室间标准偏差/ (mg · L ⁻¹)	$RSD' /$ %
0.045	22(21)	0.047 6	0.005 50	11.6
0.049 2	23(19)	0.050 1	0.001 71	3.4
0.052 4	7(7)	0.053 4	0.003 21	6.0
0.079 6	46(46)	0.079 6	0.002 32	2.9
0.119	7(6)	0.113 8	0.005 53	4.9
0.120	26(26)	0.120 5	0.002 14	1.8
0.130	18(16)	0.121 8	0.031 40	25.8
0.231	6(6)	0.229 2	0.004 83	2.1
0.477	5(5)	0.472 6	0.017 50	3.7
0.507	17(16)	0.503 3	0.009 94	2.0

注: 括号外数字为实验室总数, 括号内数字为有效数据的实验室数目。

2.1.3 重复性和再现性

56家实验室(6家省级站, 17家地市级站, 33家县级站)研究了共9种浓度水平标准样品的重复性和再现性, 结果见表4。

表4 重复性限和再现性限统计表

标准值/ (mg · L ⁻¹)	实验室 数/个	测定次数/ 次	重复性限 $r /$ (mg · L ⁻¹)	再现性限 $R /$ (mg · L ⁻¹)
0.045	17	3	0.002 50	0.016 00
0.049 2	3	3	0.001 37	0.006 46
0.049 2	6	6	0.000 91	0.002 23
0.049 2	3	7	0.001 97	0.001 99
0.079 6	22	3	0.002 72	0.007 42
0.119	6	7	0.006 36	0.016 60
0.130	6	6	0.003 58	0.006 63
0.130	3	7	0.002 78	0.002 82
0.507	3	6	0.005 45	0.008 03

2.2 准确度

准确度是测试结果与接受参照值间的一致程度。它是反映分析方法或测量系统存在的系统误差和随机误差的综合指标, 反映分析结果的可靠性。

2.2.1 相对误差

113家实验室测定0.045 ~ 0.507 mg/L 范围内的10种标准样品, 其相对误差分别为 -25.9% ~ 25.2%, -2.7% ~ 11.8%, -2.7% ~ 13.9%, -14 -

-5.8% ~ 8.5%, -13.1% ~ -0.4%, -2.5% ~ 4.2%, -6.2% ~ 2.3%, -3.0% ~ 2.6%, -6.1% ~ 3.8%, -5.7% ~ 2.6%。标准样品相对误差数据统计见表5。研究表明, 低浓度样品的相对误差波动较大, 但绝大多数在 ±10% 以内。建议当标准样品质量浓度在 0.04 ~ 0.5 mg/L 范围内, 控制相对误差 ≤ ±10%, 低浓度可适当放宽。

表5 标准样品相对误差数据统计表

序号	数据数/ 个	占总样本 比例/%	相对误差/%		
			范围	均值	标准偏差
1	144	86.2	≤ 3.3	-0.8	3.3
2	151	90.4	≤ 6.4	-0.6	3.4
3	159	95.2	≤ 10.2	-0.1	3.9

注: 数据总数为167个。

2.2.2 加标回收率

5个省份6家实验室(1家省级站, 5家地市级站)、5个省份6家实验室(6家地市级站)和6个省份8家实验室(3家省级站, 5家地市级站)分别进行了空白加标、标准样品加标和实际样品加标平行测定, 共得到426个数据。3种加标回收率的频率分布见图1。由图1可见, 空白加标回收率较低, 但比较集中, 在80% ~ 95%左右; 标准样品和实际样品加标回收率的分布范围基本一致, 为80% ~ 115%。

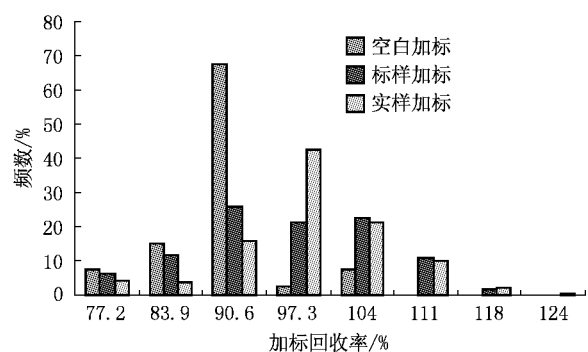


图1 加标回收率分布

2.3 研究结果与文献值比较

上述研究结果与文献值比较汇总见表6。本次研究的质量控制指标更加全面, 参与测试的实验室数量较多, 具有更广泛的参考意义。

表6 研究结果与文献值比较

出处	<i>RSD</i> /%	<i>RSD'</i> /%	相对误差/ %	相对偏差/ %	加标回收 率/%
本测试	≤4 (56个实验室,6种质量浓度,0.04~0.5 mg/L)	≤15 (113个实验室,10种质量浓度,0.04~0.5 mg/L)	≤±10 [113个实验室,10种质量浓度,0.04~0.5 mg/L(低浓度可适当放宽)]	≤10 (6个实验室,83种质量浓度,0.004~0.8 mg/L)	80~95 (6个实验室,空白样品) 80~115 (8个实验室,标准样品和实际样品)
GB 7467—87	0.6 (7个实验室,0.08 mg/L标准溶液)	2.1 (7个实验室,0.08 mg/L标准溶液)	0.13 (7个实验室,0.08 mg/L标准溶液)		
	2 (9个实验室,0.250 mg/L EPA 质控样品)	4 (9个实验室,0.250 mg/L EPA 质控样品)	0.4 (9个实验室,0.250 mg/L EPA 质控样品)		
	2.8 (6个实验室,0.392 mg/L 电镀废水)	10 (6个实验室,0.392 mg/L 电镀废水)			
	4.9 (7个实验室,0.122 mg/L 制革废水)	16 (7个实验室,0.122 mg/L 制革废水)			
《环境水质监测质量保证手册》(第二版)			≤±10 (<0.01 mg/L) ≤±5 (0.01~1.0 mg/L)	≤15 (<0.01 mg/L) ≤10 (0.01~1.0 mg/L) ≤5 (>1.0 mg/L)	85~115 (<0.01 mg/L) 90~110 (0.01~1.0 mg/L)

3 结论

全国14个省113家实验室的监测数据表明,依据《水质 六价铬的测定 二苯碳酰二肼分光光度法》(GB 7467—87)测定六价铬的质量控制指标建议值为:样品质量浓度在0.04~0.5 mg/L范围内,标准样品 *RSD* ≤ 4%, *RSD'* ≤ 15%, 相对误差 ≤ ± 10% (低浓度可适当放宽)。实际样品质量浓度在0.004~0.8 mg/L范围内,控制相对偏差 ≤ 10%。空白样品的加标回收率为80%~95%左右,标准样品和实际样品的加标回收率为80%~115%。

致谢:

上海市、江苏省、天津市、云南省、浙江省、北京市、河南省、黑龙江省、辽宁省、福建省、成都市、新乡市、沈阳市、九江市、南昌市、宁波市、南京市环境监测站和环保部标样所等单位对本次测试工作给予了大力支持,对此深表感谢!

[参考文献]

[1] 中国环境监测总站《环境水质监测质量保证手册》编写组. 环境水质监测质量保证手册[M]. 2版. 北京:化学工业出版社,1994.

声 明

本刊已加入中国学术期刊网络出版总库、中国学术期刊综合评价数据库、万方数据—数字化期刊群、中国核心期刊(遴选)数据库、中文科技期刊数据库和教育阅读网。本刊已许可其以数字化方式复制、汇编、发行、信息网络传播本刊全文。著作权使用费与本刊稿酬一并支付。作者向本刊提交文章发表的行为即视为同意本刊上述声明。

《环境监控与预警》编辑部