

分析与监测

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2023.24.025

# 吸收光谱异常的工业废水六价铬检测方法探讨

姚燕丹<sup>1</sup>, 赖永忠<sup>2,3,4</sup>, 吴悦<sup>5</sup>, 陆国永<sup>4</sup>, 蔡秋媛<sup>1</sup>

(1. 广东万田检测股份有限公司, 广东 汕头 515800; 2. 汕头大学 海洋生物研究所, 广东 汕头 515063; 3. 汕头大学 广东省海洋生物技术重点实验室, 广东 汕头 515063; 4. 广东省汕头生态环境监测中心站, 广东 汕头 515041; 5. 汕头职业技术学院 建设生态学院, 广东 汕头 515041)

**摘要:** 参照标准检测方法《水质 六价铬的测定 二苯碳酰二肼分光光度法》(GB/T 7467—1987)中的氢氧化锌共沉淀-酸性高锰酸钾消解法预处理后的六价铬工业废水样品,仍存在消解不完全或难以消解的干扰物,显色后生成干扰吸收光谱的棕色,导致结果偏高或定性失误。选择存在明显吸收光谱干扰的印染废水1和无明显干扰的印染废水2,采用光谱吸收曲线-线性拟合斜率-分光光度法(SAC-LFS-S)进行定量分析,基于降低或消除上述干扰的目的,筛选出消解空白、样品结果、加标回收率等准确度指标和方法检出限均良好的测定波长段518~523 nm,以及对应的参比波长段(554~569、542~577、539~579、540~580和534~584 nm)。同时对单波长法(即标准检测方法,测定波长540 nm)、双波长法(测定波长540 nm,参比波长660 nm)和优化后SAC-LFS-S法的定量结果进行比较。结果显示,单波长法和双波长法在检测吸收光谱存在明显干扰的印染废水1(8.2~8.9 μg/L,加标回收率<80.0%) and 垃圾填埋场废水3(3.7~4.0 μg/L,加标回收率<90.0%)时,均存在准确度欠佳问题,而优化后SAC-LFS-S法测得结果均低于方法检出限(1.5~1.8 μg/L),加标回收率分别介于85.0%~86.0%和93.0%~93.5%。优化后SAC-LFS-S法测得其他4个无吸收光谱干扰的印染废水结果介于2.3~13.3 μg/L(回收率为87.5%~94.5%),与双波长法结果无显著性差异,但明显低于单波长法。经参比波长校正后的SAC-LFS-S法,适用于经氢氧化锌共沉淀-酸性高锰酸钾消解法预处理后工业废水的定量分析,尤其是存在明显吸收光谱干扰的样品。

**关键词:** 六价铬; 光谱干扰; 光谱吸收曲线; 线性拟合; 斜率

**中图分类号:** TU992 **文献标识码:** B **文章编号:** 1000-4602(2023)24-0145-10

**基金项目:** 2021年广东省科技专项资金资助项目(汕府科〔2021〕88号3); 2023年广东省科技创新战略专项(STKJ2023026、STKJ2023027); 2020年广东省科技专项资金资助项目(汕府科〔2020〕53号106); 2018年广东省科技创新战略专项资金资助项目(汕府科〔2018〕157号33); 汕头市青年英才引进培养计划(2019-1); 广东省职业技术教育学会第四届理事会2023—2024年度科研规划课题(202212G237); 2023年汕头职业技术学院课程思政教学改革与实践项目(2023-11)

**通信作者:** 赖永忠 E-mail: yzhilai@163.com

## Detection Method of Hexavalent Chromium in Industrial Wastewater with Abnormal Absorption Spectrum

YAO Yan-dan<sup>1</sup>, LAI Yong-zhong<sup>2,3,4</sup>, WU Yue<sup>5</sup>, LU Guo-yong<sup>4</sup>, CAI Qiu-ai<sup>1</sup>

(1. Guangdong Vantin Testing Co. Ltd., Shantou 515800, China; 2. Marine Biology Institute, Shantou University, Shantou 515063, China; 3. Guangdong Provincial Key Laboratory of Marine Biotechnology, Shantou University, Shantou 515063, China; 4. Guangdong Shantou Ecological and Environment Monitoring Center Station, Shantou 515041, China; 5. Department of Ecological Construction, Shantou Polytechnic, Shantou 515041, China)

**Abstract:** After pretreatment with zinc hydroxide coprecipitation-acid potassium permanganate digestion method specified in *Water Quality-Determination of Chromium(VI)-1,5 Diphenylcarbohydrazide Spectrophotometric Method (GB/T 7467-1987)*, the samples of industrial wastewater containing hexavalent chromium still have interferences which are incomplete or difficult to be digested, and the absorption spectrum is brown after color development, resulting in higher detection results or qualitative errors. The two printing and dyeing wastewater samples with and without obvious absorption spectrum interferences were quantitatively analyzed by spectral absorption curve-linear fitting slope-spectrophotometry (SAC-LFS-S). The measuring wavelength in the range of 518-523 nm and the corresponding reference wavelength ranges (554-569 nm, 542-577 nm, 539-579 nm, 540-580 nm and 534-584 nm) with good accuracy indexes such as digestion blank, sample results and recoveries and detection limits were selected, so as to reduce or eliminate the interferences. The quantitative results of single-wavelength method (standard detection method with measuring wavelength of 540 nm), dual-wavelength method (measuring wavelength of 540 nm and reference wavelength of 660 nm) and the optimized SAC-LFS-S method were compared. Both the single-wavelength and dual-wavelength methods had poor accuracy in detecting No.1 printing and dyeing wastewater (8.2-8.9  $\mu\text{g/L}$ , standard recovery less than 80%) and No.3 landfill wastewater (3.7-4.0  $\mu\text{g/L}$ , standard recovery less than 90%) with obvious interference in absorption spectrums. However, the results of the optimized SAC-LFS-S method were all lower than the detection limits (1.5-1.8  $\mu\text{g/L}$ ), and the recoveries were 85.0%-86.0% and 93.0%-93.5%, respectively. After optimization, the results of other 4 printing and dyeing wastewater without absorption spectrum interference measured by SAC-LFS-S method ranged from 2.3  $\mu\text{g/L}$  to 13.3  $\mu\text{g/L}$  with recoveries between 87.5% and 94.5%, which had no significant difference with the results detected by the dual-wavelength method. However, the result was significantly lower than that detected by single-wavelength method. The SAC-LFS-S method corrected by reference wavelength band was suitable for quantitative analysis of industrial wastewater pretreatment by zinc hydroxide coprecipitation-acid potassium permanganate digestion, especially the samples with obvious absorption spectral interference.

**Key words:** hexavalent chromium; spectral interference; spectral absorption curve; linear fitting; slope

六价铬[Cr(VI)]具有致癌性、致畸性和致突变性,主要人为污染来源包括采矿、金属电镀、印染和制革等工业。Cr(VI)在地表水和地下水中可快速迁移<sup>[1]</sup>,因此一旦含Cr(VI)的“三废”排入环境水体,会产生较大范围的环境毒害作用。Cr(VI)往往被纳入

污染物排放标准的一类污染物,其化合物也被纳入国家第一批“优先控制化学品名录”和“有毒有害水污染物名录”。因此,Cr(VI)检测结果的准确度非常关键,环境复杂水体中Cr(VI)的标准检测方法为《水质 六价铬的测定 二苯碳酰二肼分光光度法》

(GB/T 7467—1987),在实际使用过程中存在不少有待修订的问题,例如样品采集<sup>[2]</sup>、磷酸来源<sup>[3-4]</sup>、显色剂配制<sup>[5-6]</sup>、显色剂和酸的加入次序<sup>[7-8]</sup>、干扰消除方法<sup>[9-11]</sup>和可操作性<sup>[12]</sup>等,对标准检测方法的修订建议或提高方法准确度的措施研究非常迫切<sup>[12]</sup>。

标准检测方法 GB/T 7467—1987 在检测基体复杂的样品时,需采用氢氧化锌共沉淀-酸性高锰酸钾消解法对样品进行预处理,要求消解至 20 mL 左右,其间需补加高锰酸钾以保持紫红色,对于消解过程中干扰物是否彻底被高锰酸钾氧化并无明确的判断依据,不同分析人员间存在差异,甚至同一样品的平行间也存在差异。这会导致干扰物并未消解完全或仍存在难以消解的干扰物,使得显色时产生其他颜色(例如棕色)等干扰吸光度测定的产物,最终导致样品定性失误、结果偏高,或加标回收率低于 85.0%。有研究开发了基于一定范围内的波长和吸光度线性拟合、拟合直线斜率的大小用于衡量 Cr(VI)<sup>[13-14]</sup>和甲醛<sup>[15-16]</sup>在环境水体中浓度的方法,称为“单位波长吸光度改变量-分光光度法”或“光谱吸收曲线-线性拟合斜率-分光光度法”(SAC-LFS-S)。与单波长法相比,SAC-LFS-S法具有更高的准确度和精密度,尤其适用于测定带有一定浊度干扰的样品<sup>[13-14]</sup>,但 SAC-LFS-S法是否适合用于降低或消除预处理后样品中干扰物产生的棕色产物的吸收光谱干扰,还需进一步探讨。本研究利用存在和不存在明显吸收光谱干扰的工业废水样品,筛选出消解空白、本底样品和加标回收率符合要求的测定波长段和参比波长段,同时用多个工业废水样品和有证标准样品验证了优化后 SAC-LFS-S法具有良好的准确度和精密度。

## 1 材料与方 法

### 1.1 仪器

紫外/可见-分光光度计(型号:UV-2450,日本岛津),电热板(莱伯泰克仪器有限公司)。

### 1.2 主要试剂及配制

①亚硝酸钠( $\text{NaNO}_2$ ),纯度 99.99%。②尿素( $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ ),纯度级别 AR。③二苯碳酰二肼( $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}$ ),纯度级别 AR。④丙酮( $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ ),纯度级别 AR。⑤硫酸( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ),纯度级别 GR。⑥高锰酸钾( $\text{KMnO}_4$ ),纯度级别 GR。⑦磷酸( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ),纯度级别 HPLC。⑧硫酸锌( $\text{ZnSO}_4$ ),纯度级别 GR。⑨氢

氧化钠( $\text{NaOH}$ ),纯度级别 GR。⑩氢氧化锌共沉淀剂:称取 32.0 g 硫酸锌,溶于 400 mL 超纯水;称取 9.6 g 氢氧化钠,溶于 480 mL 超纯水;合并上述两种溶液,混匀后备用。每次使用前需充分混合,而后即刻用移液枪移取。⑪显色剂:称取二苯碳酰二肼 0.400 g 溶于预加 50 mL 丙酮的棕色试剂瓶,完全溶解后加入 50 mL 超纯水,混匀后放入 0~5 °C 冰箱保存。⑫混合酸:量取 500 mL 浓磷酸缓缓加入 1 000 mL 超纯水中,在自来水水浴下再缓缓加入 500 mL 浓硫酸并混匀,冷却后存于 2 000 mL 高密度聚乙烯瓶。⑬Cr(VI)单元素溶液标准物质:标准物质编号 GBW(E)080257,标准值 100 mg/L,购自中国计量科学研究院。Cr(VI)标准使用溶液:质量浓度为 2.00 mg/L,移取质量浓度为 100 mg/L 的单元素溶液 10.0 mL 至 500 mL 容量瓶,用调节 pH 至 8~9 的超纯水定容、混匀后,转移至 500 mL 透明试剂瓶,室温下存放。

### 1.3 样品来源

本研究中的样品均为外单位委托检测的印染工业外排废水或垃圾填埋场处理后外排废水,分别用印染废水 1(绿色,浑浊)、印染废水 2(棕色,微浊)、垃圾填埋场废水 3(浅棕色,微浊)、印染废水 4(浅棕色,微浊)、印染废水 5(浅棕色,乳浊)和印染废水 6(深棕色,浑浊)表示。

Cr(VI)水质标准样品:标准物质编号 GSB 07-3174-2014,批号 203354,标准值为(39.6±2.4)  $\mu\text{g/L}$ ,购自生态环境部标准样品研究所,测定不稀释和稀释 2 倍等 2 种浓度水平。

### 1.4 实验方法

配制标准曲线浓度系列:使用 50 mL 比色管,绘制标准曲线所用溶液采用调节 pH 至 8~9 的超纯水配制,浓度梯度设置为 0、5.0、10.0、20.0、40.0、100、200 和 300  $\mu\text{g/L}$ 。

氢氧化锌共沉淀-酸性高锰酸钾消解实验中,氢氧化锌共沉淀混匀后即刻使用,每个样品用量为 2.00 mL,氢氧化锌共沉淀的具体操作参照文献[12],酸性高锰酸钾消解的实验步骤参照标准检测方法 GB/T 7467—1987,吸收光谱测定波长范围为 400~700 nm。不同稀释倍数的标准样品,其预处理与实际样品一致。

### 1.5 定量方法

方法 1:采用单波长法进行定量分析,用测定波长 540 nm 处吸光度衡量样品中 Cr(VI)的浓度,具体

参照标准检测方法 GB/T 7467—1987, 以下简称“单波长法”。

方法2: 采用双波长法进行定量分析, 测定波长540 nm处吸光度经参比波长660 nm处吸光度校正后, 用于衡量样品中Cr(VI)的浓度, 具体参照文献[11], 以下简称“双波长法”。

方法3: 采用SAC-LFS-S法进行定量分析, 筛选准确度较高的测定波长段和对应的参比波长段, 具体参考文献[13]和[14]。

### 1.6 质控措施

各批次检测期间, 每个实际样品及其加标样品均重复3~4次, 同批次消解空白的重复次数与实际样品一致, 上述样品均通过氢氧化锌共沉淀-酸性高锰酸钾消解法进行预处理。同时, 共4批次实际样品检测了直接显色的2~3个实验室空白样品、1~2个Cr(VI)加标浓度为40.0  $\mu\text{g/L}$ 的标准点样品和1~2个有证标准样品(标准物质编号GSB 07-3174-2014, 批号为203348或203351), 上述直接显色测定的质控样品均满足标准检测方法和标准样品允许偏差的要求。

### 1.7 数据分析

采用OriginPro 7.5软件作图, 并采用其One-Way ANOVA进行显著性差异分析,  $P < 0.05$ 和 $P < 0.01$ 分别表示差异显著和极显著。

## 2 结果与讨论

### 2.1 水质的异常吸收光谱特征

采用单波长法和双波长法时, 个别波长吸光度并不能反映水质经氢氧化锌共沉淀-酸性高锰酸钾消解法预处理后的异常情况。对于复杂基体的工业废水实际样品, 加标样品的回收率达标, 并不能真实反映方法的准确度, 毕竟有些干扰是可叠加的正干扰。而吸收光谱的变化趋势(例如特征吸收峰的完整性和对称性等)则能反映显色过程中由干扰物产生的杂色对特征产物吸收峰的干扰情况。图1为标准曲线中的低浓度点吸收光谱。

由图1可知, 水基体标准曲线低浓度点的特征吸收峰主要在475~650 nm范围内, 呈现出较为对称、完整的峰型图。因此, 当样品的吸收光谱(尤其在475~650 nm范围内)呈现较对称的峰型图时, 可以判定样品在显色过程中并无明显的、产生正干扰的杂色物质产生。

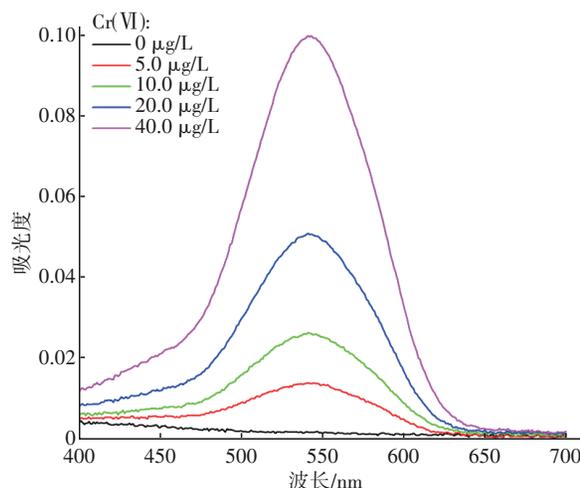


图1 标准曲线中的低浓度点吸收光谱

Fig.1 Low concentration point absorption spectrum in the standard curve

图2为印染废水和垃圾填埋场废水的吸收光谱。

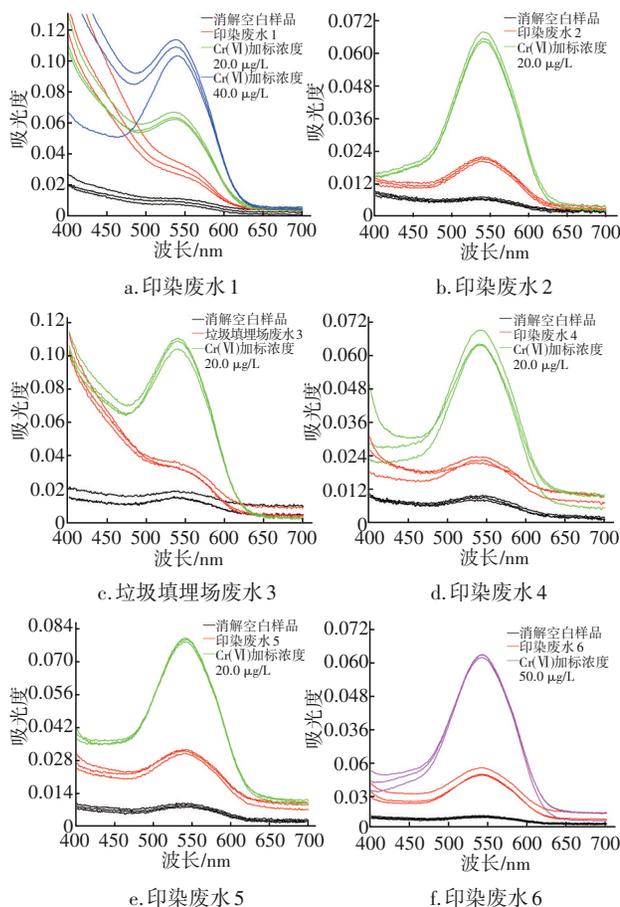


图2 印染废水和垃圾填埋场废水的吸收光谱

Fig.2 Absorption spectra of wastewater from landfill, or printing and dyeing industries

当实际样品的基体较为复杂时, 即使是经氢氧

化锌共沉淀-酸性高锰酸钾法预处理、已经消除大部分干扰的样品,显色后仍可能产生最大吸收峰所在波长小于 540 nm 的非特征杂色物质,例如印染废水 1 和垃圾填埋场废水 3 的吸收光谱,废水本底样品及加标样品的吸收光谱[图 2(a)和图 2(c)中红色和绿色的曲线,以及图 2(a)中蓝色的曲线]在小于 620 nm 的波长范围内,吸收光谱受到杂色产物的明显抬升,即存在明显的正干扰。此时,可以界定为水质异常样品,推测样品基体中存在较多或难以通过氢氧化锌共沉淀-酸性高锰酸钾法预处理消除的干扰物,其可以通过与显色剂反应产生非紫红色产

物。显色后产生的杂色对特征吸收光谱的干扰,可导致废水本底样品结果偏高,甚至出现由“未检出”变成“有检出”的定性失误,需要通过开发方法降低或消除此类干扰。而印染废水 2、印染废水 4、印染废水 5 和印染废水 6 的本底和加标样品在 475~650 nm 范围的吸收光谱均呈现较为对称的峰型,由此可知这些样品的基体相对简单,容易通过氢氧化锌共沉淀-酸性高锰酸钾法预处理消除干扰物。

### 2.2 测定波长段以及参比波长段筛选

表 1 为 SAC-LFS-S 法的测定波长段和参比波长段筛选。

表 1 SAC-LFS-S 法的测定波长段和参比波长段筛选

Tab.1 Screening of determination and reference wavelength ranges of SAC-LFS-S method

方法	测定波长范围/nm	参比波长范围/nm	消解空白 1		印染废水 1					消解空白 2		印染废水 2				
			$\rho_{01}/(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	RSD <sub>01</sub> /%	$\rho_1/(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	RSD <sub>1</sub> /%	$R_1^a/ \%$	RSD <sub>1</sub> <sup>a</sup> /%	$R_1^b/ \%$	RSD <sub>1</sub> <sup>b</sup> /%	$\rho_{02}/(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	RSD <sub>02</sub> /%	$\rho_2/(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	RSD <sub>2</sub> /%	$R_2^a/ \%$	RSD <sub>2</sub> <sup>a</sup> /%
SAC-LFS-S 法	518~523		-2.5	-35.0	-8.6	-23.8	95.0	9.8	87.3	27.0	2.6	25.3	4.1	18.2	94.5	6.2
		554~569	-0.2	-302.0	-1.0	-68.9	85.0	1.3	85.5	9.6	2.4	15.0	4.7	11.8	94.5	3.6
		542~577	-0.2	-264.6	-1.0	-78.2	85.0	1.9	85.8	9.4	2.3	13.1	4.7	9.5	94.5	4.2
		539~579	-0.2	-219.9	-1.0	-78.2	85.0	1.9	85.8	9.4	2.4	14.8	4.7	9.8	94.0	4.2
		540~580	-0.1	-384.9	-1.0	-86.8	85.0	1.9	85.8	9.2	2.3	13.1	4.8	8.5	94.0	4.2
		534~584	-0.2	-283.5	-1.0	-86.8	85.0	1.7	86.0	9.2	2.4	14.8	4.7	9.8	94.0	4.3
	536~541		-10.9	-53.8	-20.0	-27.8	110.5	471.8	85.3	109.5	-0.3	-753.5	0.7	278.2	143.5	30.0
		556~561	1.6	100.6	0.5	321.7	89.5	8.9	87.8	7.2	4.1	20.1	4.8	23.5	99.5	7.4
		557~562	1.3	96.7	0.6	150.1	92.5	12.1	90.3	9.1	4.1	8.5	3.6	44.7	100.5	3.4
	557~562		4.8	12.5	6.3	24.4	88.0	6.2	91.8	0.3	5.4	17.3	4.4	34.3	88.5	7.2
		535~540	1.4	78.9	0.2	612.9	91.5	10.9	89.5	5.7	4.2	14.1	4.2	50.7	93.5	5.6
		536~541	1.3	96.7	0.6	150.1	92.5	12.1	90.3	9.1	4.1	8.5	3.6	44.7	100.5	3.4
		541~546	1.8	111.8	-0.3	-233.0	93.5	3.2	88.8	11.3	4.1	40.6	5.8	37.4	89.5	9.7
		530~540	2.2	40.4	-0.7	-100.0	88.0	8.1	88.3	8.4	3.7	17.8	4.8	19.5	87.0	6.3
		531~541	2.3	41.6	-0.7	-136.1	88.5	8.7	88.3	7.9	4.0	13.7	4.2	25.2	89.5	5.1
		532~542	2.7	31.6	-0.5	-131.1	88.5	9.6	88.3	7.4	4.1	14.8	4.0	28.8	89.0	5.2
		533~543	2.8	35.7	-0.2	-285.4	90.0	9.6	89.0	8.5	3.9	13.0	4.0	34.2	89.0	6.7
		534~544	2.8	34.3	-0.1	-263.4	91.0	8.6	89.0	6.6	3.6	19.5	4.0	36.8	92.0	5.8
		536~546	2.8	8.9	-0.5	-194.4	93.5	7.8	89.8	9.3	3.7	14.0	4.2	35.1	93.5	4.0
		529~544	2.8	31.1	-0.9	-58.1	89.5	8.1	89.0	7.9	3.6	13.9	4.4	26.1	89.0	5.8
		530~545	2.7	30.3	-0.7	-93.7	89.5	8.0	88.8	8.3	3.6	19.5	4.5	25.6	89.5	6.0
		531~546	2.7	22.5	-0.7	-114.6	90.5	7.9	88.8	8.2	3.9	14.7	4.2	27.5	90.0	5.9
		532~547	2.8	20.7	-0.4	-208.3	90.0	8.0	89.0	8.2	4.1	15.2	4.2	33.5	90.0	5.8
		526~546	2.6	20.0	-0.8	-71.8	89.0	6.7	88.3	8.6	3.7	15.0	4.4	20.8	90.5	5.6
		527~547	2.7	20.7	-0.7	-88.7	88.5	7.2	88.5	8.5	3.7	14.3	4.5	23.9	90.0	6.0
		529~549	2.9	21.0	-0.6	-112.0	89.5	7.4	89.0	8.5	4.2	15.2	4.2	31.2	90.0	6.0
		530~550	2.8	23.5	-0.4	-218.7	90.0	7.5	89.0	8.8	4.4	18.5	4.1	31.9	90.0	6.0
		531~551	2.9	22.2	-0.5	-193.3	91.5	7.7	89.3	8.8	4.5	18.5	4.1	34.3	90.0	6.4
526~551	2.7	21.1	-0.6	-114.8	89.5	6.9	88.5	8.6	4.1	18.3	4.3	25.9	90.5	6.1		
双波长法	540	660	2.8	7.1	8.2	18.9	68.0	4.1	79.3	5.6	2.0	7.8	5.4	1.1	92.5	1.9
单波长法	540		3.9	20.5	8.9	18.1	68.0	4.0	79.8	5.3	2.8	5.4	5.9	5.9	92.0	2.9

注:  $\rho$  为样品浓度测定均值;RSD 为相对标准偏差;R 为回收率;<sup>a</sup>表示加标浓度为 20.0  $\mu\text{g/L}$ ;<sup>b</sup>表示加标浓度为 40.0  $\mu\text{g/L}$ ;废水样品测定值均已扣除消解空白结果,以下同。

现有研究<sup>[13]</sup>为简化筛选工作强度,将测定波长段和参比波长段的起始和结束波长限定为 5 的倍

数,波长段所含波长数为6、11、16、21、26、31、36和41个,采用方法检出限的合理性筛选出符合要求的570~590 nm等13个波长段。文献[14]则以570~590 nm作为测定波长段,利用不同浊度梯度模拟水样的加标回收率和相对标准偏差(RSD),以样品本底结果的准确度为条件,筛选出符合条件的540~555 nm等4个参比波长段。上述研究的筛选样品主要为475~650 nm范围内吸收峰变化趋势相对一致的纯水基体或模拟浊度样品,而对于基体较复杂、平行样间吸收光谱差异较大的工业废水样品,方法是否适用有待进一步探讨。

取日常工作中的印染废水1样品,经氢氧化锌共沉淀-酸性高锰酸钾消解法预处理,显色后发现平行样间的吸收光谱差异非常大,本底样品在540 nm处的吸光度明显受到杂质物质干扰,标准检测方法GB/T 7467—1987的定量结果为8.9  $\mu\text{g/L}$ ,加标质量浓度分别为20.0和40.0  $\mu\text{g/L}$ 样品的加标回收率均小于80.0%,即使采用有利于提高准确度和精密度的双波长法,所得结果也与单波长法类似(见表1)。

回收率较低,说明本底样品明显检出的结论不可靠。有关SAC-LFS-S法的文献报道<sup>[13-16]</sup>,均在特征产物吸收峰的右侧进行测定波长段或参比波长段筛选;预实验表明,适用于印染废水1的测定波长段筛选,如果限定在吸收峰的右侧,且限定波长段的起始和结束波长为5的倍数,并无符合加标回收率为85.0%~115.0%的测定波长段,因此把筛选范围下调至500 nm,同时在500~660 nm范围内将逐个波长作为起始波长进行筛选,例如以500 nm为起始波长的待筛选测定波长段包括500~505、500~510、500~515、500~520、500~525、500~530、500~535、500~540、500~545和500~550 nm,对应所含波长数分别为6、11、16、21、26、31、36、41、46和51个。

本研究通过设置如下筛选条件,以提高吸收光谱存在异常的工业废水检测结果的准确度:①在500~660 nm范围内,筛选合适的测定波长段,筛选条件为印染废水1样品的加标回收率在85.0%~115.0%范围内;②印染废水1同批次的消解空白和印染废水1本底样品的测得浓度分别在-1.0~3.0和-1.0~10.0  $\mu\text{g/L}$ 范围内;③印染废水2同批次的消解空白和印染废水2本底样品的测得浓度分别在-1.0~3.0和-1.0~6.0  $\mu\text{g/L}$ 范围内,且印染废水2的加标回收率在85.0%~115.0%范围内。

筛选结果表明,符合条件①的测定波长段有500~505、504~509、511~516、517~522、518~523、529~534、536~541、542~547、543~548和557~562 nm,可见结果主要在吸收峰的左侧(500~540 nm),不同于文献报道<sup>[14]</sup>。对上述初步筛选的测定波长段,逐一进行参比波长段的筛选,参比波长段的设置与测定波长段一致,在500~660 nm范围内逐个波长作为起始波长进行筛选,例如以501 nm为起始波长的待筛选参比波长段包括501~506、501~511、501~516、501~521、501~526、501~531、501~536、501~541、501~546和501~551 nm,对应所含波长数分别为6、11、16、21、26、31、36、41、46和51个。发现满足条件②的测定波长段只有518~523、536~541和557~562 nm;其中536~541和557~562 nm测定波长段的参比波长段,用于印染废水2检测时,消解空白结果介于3.6~4.5  $\mu\text{g/L}$ ,明显高于单波长法和双波长法结果(分别为2.8和2.0  $\mu\text{g/L}$ ,见表1),不符合条件③的要求;而以518~523 nm为测定波长段时,消解空白结果介于2.3~2.4  $\mu\text{g/L}$ ,与单波长法和双波长法结果基本一致,符合条件③的要求。可见,同时满足3个筛选条件的测定波长段只有518~523 nm,对应的参比波长段为554~569、542~577、539~579、540~580和534~584 nm。

### 2.3 标准曲线、方法检出限、质控样检测

标准曲线:采用参比波长段(554~569、542~577、539~579、540~580和534~584 nm)校正的SAC-LFS-S法(测定波长段为518~523 nm),在0~300  $\mu\text{g/L}$ 浓度范围内的标准曲线相关系数绝对值均大于0.999 5(见表2),说明线性关系良好。

方法检出限:采用校正的SAC-LFS-S法对不同批次浓度为5.0  $\mu\text{g/L}$ 的标准点样品进行定量,均值均为5.2  $\mu\text{g/L}$ ,以结果的标准偏差(SD)乘以系数(2.764)得到方法检出限(1.5~1.8  $\mu\text{g/L}$ ),以方法检出限的4倍作为测定下限(6.0~7.2  $\mu\text{g/L}$ ),结果与单波长法的方法检出限(2.1  $\mu\text{g/L}$ )接近。优化后的方法所得标准点结果均值与方法检出限的比值均为3,满足比值在3~5范围内的要求。而以536~541和557~562 nm为测得波长段的方法,比值介于1~2,说明精密度欠佳,再次说明不适合对这两个波长段进一步探讨。

质控样:检测批号为203354的Cr(VI)标准样品[标准值为(39.6 $\pm$ 2.4)  $\mu\text{g/L}$ ],检测结果见表3。

表2 SAC-LFS-S法的标准曲线参数及方法检出限

Tab.2 Standard curve parameters and detection limit of SAC-LFS-S method

方法	测定波长范围/nm	参比波长范围/nm	标准曲线参数			不同批次标准点溶液(5.0 μg/L)			
			a	b	r	ρ/(μg·L <sup>-1</sup> )	标准偏差/(μg·L <sup>-1</sup> )	方法检出限/(μg·L <sup>-1</sup> )	比值 <sup>*</sup>
SAC-LFS-S法	518~523		1.15×10 <sup>-5</sup>	3.08×10 <sup>-5</sup>	0.999 5	5.0	1.09	3.1	2
		554~569	4.16×10 <sup>-5</sup>	5.60×10 <sup>-5</sup>	0.999 6	5.2	0.51	1.5	3
		542~577	3.18×10 <sup>-5</sup>	5.33×10 <sup>-5</sup>	0.999 7	5.2	0.61	1.7	3
		539~579	2.98×10 <sup>-5</sup>	5.23×10 <sup>-5</sup>	0.999 7	5.2	0.61	1.7	3
		540~580	3.00×10 <sup>-5</sup>	5.32×10 <sup>-5</sup>	0.999 7	5.2	0.60	1.7	3
		534~584	2.59×10 <sup>-5</sup>	5.12×10 <sup>-5</sup>	0.999 7	5.2	0.64	1.8	3
	536~541		4.35×10 <sup>-5</sup>	6.47×10 <sup>-6</sup>	0.999 2	6.8	11.02	30.5	0
		556~561	7.50×10 <sup>-5</sup>	2.90×10 <sup>-5</sup>	0.999 7	5.5	2.71	7.5	1
		557~562	7.04×10 <sup>-5</sup>	2.94×10 <sup>-5</sup>	0.999 8	5.6	2.87	8.0	1
	557~562		-2.69×10 <sup>-5</sup>	-2.29×10 <sup>-5</sup>	-0.999 8	5.2	1.32	3.7	1
		535~540	-3.81×10 <sup>-5</sup>	-3.15×10 <sup>-5</sup>	-0.999 8	4.9	2.33	6.5	1
		536~541	-7.04×10 <sup>-5</sup>	-2.94×10 <sup>-5</sup>	-0.999 8	5.6	2.87	8.0	1
		541~546	-2.45×10 <sup>-5</sup>	-2.05×10 <sup>-5</sup>	-0.999 6	5.1	2.45	6.8	1
		530~540	-2.60×10 <sup>-5</sup>	-3.54×10 <sup>-5</sup>	-0.999 9	4.8	1.08	3.0	2
		531~541	-2.52×10 <sup>-5</sup>	-3.38×10 <sup>-5</sup>	-0.999 9	5.0	1.36	3.8	1
		532~542	-3.06×10 <sup>-5</sup>	-3.21×10 <sup>-5</sup>	-0.999 9	4.8	1.50	4.2	1
		533~543	-3.86×10 <sup>-5</sup>	-3.04×10 <sup>-5</sup>	-0.999 8	5.0	1.59	4.4	1
		534~544	-4.14×10 <sup>-5</sup>	-2.86×10 <sup>-5</sup>	-0.999 8	5.0	1.71	4.8	1
		536~546	-4.64×10 <sup>-5</sup>	-2.50×10 <sup>-5</sup>	-0.999 7	5.2	1.57	4.4	1
		529~544	-3.72×10 <sup>-5</sup>	-3.28×10 <sup>-5</sup>	-0.999 8	4.9	1.19	3.3	1
		530~545	-3.33×10 <sup>-5</sup>	-3.11×10 <sup>-5</sup>	-0.999 8	4.9	1.27	3.6	1
		531~546	-3.17×10 <sup>-5</sup>	-2.94×10 <sup>-5</sup>	-0.999 8	5.0	1.31	3.7	1
		532~547	-3.10×10 <sup>-5</sup>	-2.77×10 <sup>-5</sup>	-0.999 8	5.0	1.38	3.9	1
	526~546	-3.65×10 <sup>-5</sup>	-3.33×10 <sup>-5</sup>	-0.999 8	4.9	1.02	2.9	2	
	527~547	-3.68×10 <sup>-5</sup>	-3.17×10 <sup>-5</sup>	-0.999 8	4.9	1.07	3.0	2	
	529~549	-3.24×10 <sup>-5</sup>	-2.84×10 <sup>-5</sup>	-0.999 8	4.9	1.14	3.2	2	
	530~550	-2.98×10 <sup>-5</sup>	-2.67×10 <sup>-5</sup>	-0.999 8	4.9	1.23	3.4	1	
	531~551	-2.87×10 <sup>-5</sup>	-2.50×10 <sup>-5</sup>	-0.999 8	5.0	1.38	3.9	1	
	526~551	-3.30×10 <sup>-5</sup>	-2.91×10 <sup>-5</sup>	-0.999 8	4.9	1.13	3.2	2	
	双波长法	540**	660	0.001 0	0.002 403	0.999 9	5.3	0.23	0.7
单波长法	540***		0.001 5	0.002 420	0.999 9	5.9	0.73	2.1	3

注: a 为标准曲线斜率; b 为标准曲线截距; r 为标准曲线相关系数; \*表示标准点样品浓度测定均值(ρ)和方法检出限的比值; \*\*表示参考文献[11]的双波长法,测定波长为 540 nm,参比波长为 660 nm; \*\*\*表示参照标准检测方法 GB/T 7467—1987 的单波长法,测定波长为 540 nm。

表3 六价铬标准样品检测结果

Tab.3 Results of Cr(VI) standard sample

方法	测定波长范围/nm	参比波长范围/nm	消解空白		不稀释			稀释2倍		
			ρ <sub>0</sub> /(μg·L <sup>-1</sup> )	RSD <sub>0</sub> /%	ρ <sub>1</sub> /(μg·L <sup>-1</sup> )	AE <sub>1</sub> /(μg·L <sup>-1</sup> )	RSD <sub>1</sub> /%	ρ <sub>2</sub> /(μg·L <sup>-1</sup> )	AE <sub>2</sub> /(μg·L <sup>-1</sup> )	RSD <sub>2</sub> /%
SAC-LFS-S法	518~523	554~569	0.9	60.9	39.7	0.1	2.8	19.7	-0.2	9.2
		542~577	1.0	29.1	39.3	-0.3	3.0	19.8	0.0	9.0
		539~579	1.0	27.9	39.2	-0.4	2.9	19.8	0.0	8.9
		540~580	1.0	29.4	39.3	-0.3	3.1	19.8	0.0	8.8
		534~584	1.0	25.1	39.2	-0.4	3.2	19.8	0.0	9.1
双波长法	540	660	2.1	26.9	39.6	0	1.0	19.7	-0.2	1.3
单波长法	540		2.2	9.1	41.0	1.4	1.7	21.4	3.2	5.9

由表3可知,对于不稀释和稀释2倍的标准样品,优化后 SAC-LFS-S 法的绝对误差(AE)介于 -0.4~0.1 μg/L,与双波长法的绝对误差(-0.2~0 μg/L)基本一致,上述2种方法的绝对误差均小于单

波长法。说明优化后 SAC-LFS-S 法用于低浓度标准样品检测时,可获得较为准确的结果。

### 2.4 实际样品检测

优化后 SAC-LFS-S 法是否适用于低浓度实际样品的定量分析,需更多的实际样品进行验证。对于无明显吸收光谱干扰的样品,双波长法呈现出优秀的准确度和精密性<sup>[7-8,11-12]</sup>;后续研究中,采用优化后 SAC-LFS-S 法的定量结果为检出结果,并与双波长法结果进行比较,同时结合吸收光谱图对优化

后 SAC-LFS-S 法的精密度和准确度进行评估。

#### 2.4.1 方法精密性

吸收光谱异常的样品:优化后 SAC-LFS-S 法用于印染废水 1 的检测,添加 Cr(VI)为 20.0 μg/L 的加标样品,其 RSD 由单波长法和双波长法的 4.0%~4.1% 降至 1.3%~1.9%,而加标质量浓度为 40.0 μg/L 的 RSD 由 5.3%~5.6% 升至 9.2%~9.6% (见表 1)。加入 Cr(VI)为 20.0 μg/L 的垃圾填埋场废水 3,所有方法结果的 RSD 均低于 3.0% (见表 4)。

表 4 工业废水样品检测结果

Tab.4 Results of industrial effluent samples

项目		SAC-LFS-S 法					双波长法	单波长法
		测定波长范围/nm					测定波长	测定波长 540 nm
		518~523					540 nm	
		参比波长范围/nm					参比波长 660 nm	
554~569	542~577	539~579	540~580	534~584				
消解空白 3	$\rho_{03}/(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	1.6	1.7	1.7	1.7	1.7	2.2	3.6
	RSD <sub>03</sub> /%	25.0	18.8	18.8	18.8	20.9	7.7	14.1
垃圾填埋场废水 3	$\rho_3/(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	-0.1	-0.2	-0.2	-0.2	-0.2	4.0	3.7
	RSD <sub>3</sub> /%	-1 501.1	-496.8	-496.8	-496.8	-587.5	5.1	17.7
	$R_3^a/%$	93.0	93.0	93.0	93.5	93.5	89.0	86.0
	RSD <sub>3</sub> <sup>a</sup> /%	3.0	2.8	2.9	2.7	2.9	2.4	3.0
消解空白 4	$\rho_{04}/(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	2.4	2.3	2.3	2.3	2.3	2.7	3.6
	RSD <sub>04</sub> /%	31.7	30.4	28.7	28.7	30.4	7.6	7.3
印染废水 4	$\rho_4/(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	2.4	2.3	2.3	2.3	2.3	2.5	5.6
	RSD <sub>4</sub> /%	58.8	62.7	64.3	62.7	62.7	34.2	7.1
	$R_4^a/%$	87.5	88.5	88.0	88.5	88.5	91.0	89.5
	RSD <sub>4</sub> <sup>a</sup> /%	7.0	6.8	7.1	7.2	7.4	4.8	5.3
消解空白 5	$\rho_{05}/(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	1.5	1.5	1.5	1.5	1.4	2.6	3.6
	RSD <sub>05</sub> /%	40.0	45.4	45.4	45.4	50.0	3.8	9.7
印染废水 5	$\rho_5/(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	6.2	6.3	6.3	6.3	6.3	6.7	9.6
	RSD <sub>5</sub> /%	12.9	12.7	12.7	11.9	11.9	3.7	3.4
	$R_5^a/%$	89.0	88.0	88.0	88.0	88.0	94.0	97.5
	RSD <sub>5</sub> <sup>a</sup> /%	3.6	2.8	2.8	2.8	2.8	2.2	1.4
印染废水 6	$\rho_6/(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	13.2	13.3	13.2	13.3	13.3	14.2	16.7
	RSD <sub>6</sub> /%	7.7	8.1	8.3	8.1	8.5	2.9	9.1
	$R_6^c/%$	88.4	88.0	88.2	88.0	88.2	86.4	87.4
	RSD <sub>6</sub> <sup>c</sup> /%	5.8	5.8	5.8	5.8	5.7	3.6	0.9

注: <sup>c</sup>表示加标浓度为 50.0 μg/L。

检出样品结果的 RSD 高于单波长法和双波长法,原因与筛选测定波长段和参比波长段时均优先考察准确度有关。结合标准样品结果的 RSD 小于 9.3% (见表 3) 可知,所有存在明显检出结果 (含加标样品) 的 RSD 介于 1.3%~12.9%,说明优化后 SAC-LFS-S 法的精密性良好。

#### 2.4.2 方法准确度

吸收光谱异常的样品:优化后 SAC-LFS-S 法用于废水检测,印染废水 1 的本底样品结果由单波长法和双波长法的明显检出 (8.2~8.9 μg/L) 降至小于方法检出限 (1.5~1.8 μg/L); 废水 3 的定量结果小于方法检出限,而双波长法结果 (4.0 μg/L) 属于明

显检出水平。可见,对废水1和废水3采用不同方法所测结果存在检出和未检出的定性差异。

通过异常吸收光谱[图2(a)和图2(c)]和正常吸收光谱[图1、图2(b)、图2(d)、图2(e)和图2(f)]的比较可知,小于620 nm波长对应的吸光度因受到吸收光谱干扰而明显升高,使得单波长法和双波长法结果受到明显正干扰(尤其是印染废水1),正干扰应为导致这两种方法出现定性失误的根本原因。结合优化后SAC-LFS-S法测得印染废水1的回收率由单波长法和双波长法的68.0%~79.8%提高至85.0%~86.0%,垃圾填埋场废水3的回收率由单波长法和双波长法的86.0%~89.0%提高至93.0%~93.5%,可知优化后SAC-LFS-S法测得印染废水1和垃圾填埋场废水3的本底样品结果较单波长法和双波长法更为可靠。

吸收光谱正常的样品:优化后SAC-LFS-S法测得印染废水2、废水4、废水5和废水6的本底样品结果介于2.3~13.3  $\mu\text{g/L}$ ,均显著小于单波长法(除废水5的 $P < 0.01$ 外,其他样品的 $P < 0.05$ )。上述4个废水样品的优化后SAC-LFS-S法所测结果和双波长法间无显著性差异( $P > 0.05$ ),方法间相对偏差介于2.0%~5.9%。优化后SAC-LFS-S法用于加标样品的检测,废水2的回收率略高于双波长法(94.0%~94.5% $>$ 92.5%,见表1),废水6的回收率类似(88.0%~88.4% $>$ 86.4%,见表4);废水4和废水5的加标回收率则低于双波长法(分别为87.5%~88.5% $<$ 91.0%和88.0%~89.0% $<$ 94.0%,见表4),4个废水样品的方法间回收率的绝对偏差介于-6.0%~2.0%。从上述本底样品和加标样品回收率的比较结果可知,优化后SAC-LFS-S法用于无明显吸收光谱干扰的低浓度样品检测,具有较好的准确性,其准确度与双波长法基本一致。

### 3 结论

当采用国家标准方法进行工业废水样品检测时,由于样品过于复杂或样品前处理终点存在人为判定的差异性,最终导致检测方法的准确度下降或存在定性失误。本研究从实际工作中出现的吸收光谱异常的水质检测结果准确度出发,筛选了“光谱吸收曲线-线性拟合斜率-分光光度法”(SAC-LFS-S)的测定波长段和参比波长段,优化后方法用于6个工业废水样品和不同稀释倍数的低浓度标准

样品检测,得到了满意结果。

### 参考文献:

- [1] CHOPPALA G, BOLAN N, LAMB D, *et al.* Comparative sorption and mobility of Cr(III) and Cr(VI) species in a range of soils: implications to bioavailability [J]. *Water, Air, & Soil Pollution*, 2013, 224: 1699.
- [2] 赖永忠. 监测环境水样中总铬和铬(VI)的相关标准、规范存在问题及修订建议[J]. *冶金分析*, 2017, 37(9): 81-87.  
LAI Yongzhong. Existing problems and revised suggestions on standards and criteria for monitoring total chromium and chromium(VI) in environmental water samples [J]. *Metallurgical Analysis*, 2017, 37(9): 81-87 (in Chinese).
- [3] 占美君,陆国永,赖永忠,等. 总铬全程空白污染来源分析及解决方案[J]. *印染*, 2019, 45(8): 48-52.  
ZHAN Meijun, LU Guoyong, LAI Yongzhong, *et al.* Sources and solution of whole process blank pollution in total chromium monitoring [J]. *Dyeing & Finishing*, 2019, 45(8): 48-52 (in Chinese).
- [4] 陆国永,吴悦,赖永忠. 分光光度法检测水质中总铬时国产磷酸适用性分析[J]. *中国无机分析化学*, 2022, 12(6): 14-18.  
LU Guoyong, WU Yue, LAI Yongzhong. Study on the applicability of phosphoric acids in determination of total chromium with spectrophotometric method [J]. *Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*, 2022, 12(6): 14-18 (in Chinese).
- [5] 徐义邦,樊孝俊,龚娴. 二苯碳酰二肼分光光度法测定水中六价铬方法的改进[J]. *中国给水排水*, 2015, 31(8): 106-108.  
XU Yibang, FAN Xiaojun, GONG Xian. Improvement of method for determination of chromium(VI) in water by 1,5-diphenylcarbohydrazide spectrophotometry [J]. *China Water & Wastewater*, 2015, 31(8): 106-108 (in Chinese).
- [6] 刘雪梅,马闯,陶嘉熙,等. 二苯碳酰二肼分光光度法及其改进方法测定水体中Cr(VI)[J]. *应用化工*, 2018, 47(6): 1308-1311.  
LIU Xuemei, MA Chuang, TAO Jiayi, *et al.* Diphenylcarbohydrazide spectrophotometry and its improved methods for the determination of chromium(VI) [J]. *Applied Chemical Industry*, 2018, 47(6): 1308-1311 (in Chinese).

- [7] 林翰,赖永忠. 提高低浓度六价铬检测准确度的方法[J]. 电镀与精饰, 2017, 39(11): 39-46.  
LIN Han, LAI Yongzhong. New method for improving the accuracy of low concentration hexavalent chromium detection[J]. Plating & Finishing, 2017, 39(11): 39-46 (in Chinese).
- [8] 赖永忠,陆国永,占美君,等. 提高水质铬(VI)检测结果精密度和准确度的方法[J]. 化学工程师, 2021, 35(1): 74-77, 39.  
LAI Yongzhong, LU Guoyong, ZHAN Meijun, et al. Study on the methods for improving the accuracy and precision for chromium(VI) determination in blank samples[J]. Chemical Engineer, 2021, 35(1): 74-77, 39 (in Chinese).
- [9] 陈秀琴,张红菊. 工业废水中测定六价铬的预处理技术[J]. 环境监测管理与技术, 2001, 13(2): 33-34.  
CHEN Xiuqin, ZHANG Hongju. Pretreatment technique of determination of Cr<sup>6+</sup> in industry wastewater[J]. The Administration and Technique of Environmental Monitoring, 2001, 13(2): 33-34 (in Chinese).
- [10] 赖永忠. 减小水样浊度对废水中六价铬测定结果影响的方法探讨[J]. 岩矿测试, 2012, 31(1): 172-177.  
LAI Yongzhong. Effect elimination of turbidity on diphenylcarbazide spectrophotometric measurement of Cr(VI) in waste waters[J]. Rock and Mineral Analysis, 2012, 31(1): 172-177 (in Chinese).
- [11] 赖永忠,王亮根. 两种双波长法用于减小浊度对废水中六价铬测定结果的影响[J]. 化学工程师, 2012, 26(10): 27-30, 35.  
LAI Yongzhong, WANG Lianggen. Influence on test results of reduce the turbidity of wastewater of Cr(VI) by two kinds of dual wavelength method[J]. Chemical Engineer, 2012, 26(10): 27-30, 35 (in Chinese).
- [12] 赖永忠. 《水质 六价铬的测定 二苯碳酰二肼分光光度法》(GB 7467-87)存在的问题及修订建议[J]. 电镀与涂饰, 2019, 38(22): 1246-1253.  
LAI Yongzhong. Problems in national standard GB 7467-87 Water Quality—Determination of Chromium(VI)—1,5-Diphenylcarbazide Spectrophotometric Method and recommendations for its revision[J]. Electroplating & Finishing, 2019, 38(22): 1246-1253 (in Chinese).
- [13] 郭岩,肖亮洪,赖永忠. 单位波长吸光度改变量-分光光度法的建立及其在环境样品中铬(VI)的检测应用[J]. 冶金分析, 2015, 35(5): 7-15.  
GUO Yan, XIAO Lianghong, LAI Yongzhong. Establishment of absorbance variation of unit wavelength-spectrophotometry and its application in the detection of chromium(VI) in environmental samples[J]. Metallurgical Analysis, 2015, 35(5): 7-15 (in Chinese).
- [14] 吴鉴原,赖永忠,陆国永,等. 单位波长吸光度改变量-分光光度法优化后用于减小浊度对废水中Cr(VI)检测结果的影响[J]. 中国环境监测, 2016, 32(6): 95-99.  
WU Jianyuan, LAI Yongzhong, LU Guoyong, et al. Effect elimination of turbidity on Cr(VI) in waste water by optimized absorbance change per wavelength spectrophotometry[J]. Environmental Monitoring in China, 2016, 32(6): 95-99 (in Chinese).
- [15] 赖永忠,郭岩. 单位波长吸光度改变量-分光光度法检测水中甲醛[J]. 中国给水排水, 2016, 32(22): 148-152.  
LAI Yongzhong, GUO Yan. Determination of formaldehyde in water by absorbance variation of unit wavelength-spectrophotometry method[J]. China Water & Wastewater, 2016, 32(22): 148-152 (in Chinese).
- [16] 吴悦,赖永忠. 地表水中甲醛的光谱吸收曲线-线性拟合斜率-乙酰丙酮分光光度法检测[J]. 中国环境监测, 2019, 35(5): 142-150.  
WU Yue, LAI Yongzhong. Formaldehyde determination by optimized spectral absorption curve-linear fitting slope-spectrophotometric method[J]. Environmental Monitoring in China, 2019, 35(5): 142-150 (in Chinese).

作者简介:姚燕丹(1984- ),女,广东汕头人,本科,工程师,主要从事生态环境监测管理工作。

E-mail: 13662419488@163.com

收稿日期:2022-11-26

修回日期:2023-03-16

(编辑:沈靖怡)