

附件三：

《水质 钴的测定 5-氯-2-(吡啶偶氮)-1,3-二氨基苯分光光度法》(征求意见稿)
编制说明

《水质 钴的测定 5-氯-2-(吡啶偶氮)-1,3-二氨基苯分光光度法》标准编制组

二〇一二年六月

项目名称：水质 钴的测定 5-氯-2-(吡啶偶氮)-1,3-二氨基苯分光光度法

项目统一编号：1207.35

承担单位：北京市环境保护监测中心

编制组主要成员：华蕾、陆皓昀、华岚英

标准所技术管理负责人：戴天有、王宗爽

标准处项目负责人：谷雪景

目 录

1 项目背景.....	1
1.1 任务来源.....	1
1.2 工作过程.....	1
2 标准制修订的必要性分析.....	2
2.1 钴的环境危害.....	2
2.2 相关环保标准和环保工作的需要.....	2
2.3 现行环境监测分析方法标准的实施情况和存在问题.....	3
3 国内外相关分析方法研究.....	3
3.1 主要国家、地区及国际组织相关分析方法.....	3
3.2 国内相关分析方法研究.....	4
4 标准制修订的基本原则和技术路线.....	5
4.1 标准制修订的基本原则.....	5
4.2 标准制修订的技术路线.....	5
5 方法研究报告.....	8
5.1 方法研究的目标.....	8
5.2 方法原理.....	9
5.3 试剂和材料.....	9
5.4 仪器和设备.....	10
5.5 样品.....	10
5.6 分析步骤.....	12
5.7 干扰和消除.....	15
5.8 结果计算.....	20
5.9 方法性能指标.....	21
6 方法验证.....	25
6.1 方法验证方案.....	25
6.2 方法验证过程.....	26
7 与开题报告的差异说明.....	27
8 参考文献.....	31
附一：方法验证报告.....	32

《水质 钴的测定 5-氯-2-(吡啶偶氮)-1, 3-二氨基苯分光光度法》编制说明

1 项目背景

1.1 任务来源

2010年5月,环境保护部发布了《关于开展2010年度国家环境保护标准制修订项目工作的通知》(环办函[2010]486号),下达了《水质 钴的测定 5-氯-2-(吡啶偶氮)-1, 3-二氨基苯分光光度法(修订暂行标准)》的项目计划,项目统一编号为1207.35,北京市环境保护监测中心承担了该标准的编制工作。

1.2 工作过程

1.2.1 成立标准编制组和编写开题报告

北京市环境保护监测中心于2009年11月承担了《水质 总钴的测定 5-氯-2-(吡啶偶氮)-1, 3-二氨基苯分光光度法(暂行)》标准编制工作,该暂行标准已于2009年12月30日颁布实施。在暂行标准编制过程中对该方法进行了文献调研,规范了标准文字。接到《水质 总钴的测定 5-氯-2-(吡啶偶氮)-1, 3-二氨基苯分光光度法(暂行)》(HJ 550-2009)标准方法制修订的任务后,立即成立了标准编制组,召开了标准制修订工作启动会。随后标准编制组查阅了国内外相关标准文献资料,结合我国环境监测的实际情况确定了标准制订技术路线,编写了标准开题论证报告。

1.2.2 开题论证会

2010年10月,由环境保护部环境标准研究所组织召开了《水质 总钴的测定 5-Cl-PADAB 分光光度法》(修订暂行方法)的开题论证会。论证委员会通过该标准的开题论证。提出将标准名称改为《水质 钴的测定 5-氯-2-(吡啶偶氮)-1, 3-二氨基苯分光光度法》;方法中的、适应范围应包括溶解态钴和总钴的测定;需要进一步筛选和优化预富集方法条件;修订标准时应补充完善质量保证和质量控制等内容。

1.2.3 实验室内研究工作和组织5家实验室进行方法验证

2010年10月—2011年10月,标准编制组依据开题论证会议意见和建议,完善了标准制定的技术路线,制定了合理的试验方案,开展了大量的试验工作。形成了标准草案和编制说明,以及方法验证方案,并组织5家实验室进行了方法验证。

1.2.4 编写标准征求意见稿和编制说明

2011年12月,标准编制组在标准草案基础上,按照《环境监测 分析方法标准制修订

技术导则》(HJ 168-2010)的相关要求,编写完成标准征求意见稿和编制说明。

2 标准制修订的必要性分析

2.1 钴的环境危害

2.1.1 钴的基本理化性质

钴,浅灰色的硬性金属,原子量 58.9332,密度 $8.8\text{g}/\text{cm}^3\sim 8.9\text{g}/\text{cm}^3$,熔点 1495°C ,沸点 2870°C 。氧化状态有 Co^{2+} 和 Co^{3+} 。常温下在空气中不氧化,高温时只表面被氧化。能与大多数的酸起反应,但在浓硝酸中反应缓慢,在溶液中或熔融时不与碱起作用。加热时可同卤素结合。呈细粉状时可以自燃,成为氧化钴。炽热时可形成蒸气。

2.1.2 钴的来源

钴可制造耐高温、耐酸的永久磁性合金和高强度、耐磨的硬合金,用于金属切削高速钢钻、牙科钻、采矿工具、轴承和金属的保护层等,还可作为脂肪和油类氢化的催化剂及用于油漆、颜料、陶瓷、玻璃等制造。

2.1.3 钴的环境危害

钴及其化合物属低毒至中毒类,三氧化二钴和环烷酸钴属微毒类,二价无机钴化合物的毒性大于三价。生产条件下主要通过呼吸道进入人体,也可通过胃肠道吸收。用钴化合物治疗贫血,用放射性钴治疗肿瘤时可发生中毒。职业上接触钴主要引起皮炎和呼吸系统症状,如过敏性哮喘、呼吸困难、干咳,偶有化学性肺炎、肺水肿。非职业性钴接触可引起红细胞增多、心肌病、甲状腺肿大。车间空气中钴及其氧化物(以钴计算)最高允许浓度为 $0.1\text{mg}/\text{m}^3$ ^[1]。

而研究表明,水体中的钴易于富集,可通过食物链浓缩,对人及动物的生命活动均具有毒性^[2]。因此,开展对水质中钴含量的监测是十分必要的。

2.2 相关环保标准和环保工作的需要

由于钴可对人体造成一定程度的危害,我国在水环境质量标准中,规定了钴的浓度限值^[3,4],见表 2-1。相关行业排放标准^[5,6],见表 2-2。

表 2-1 钴的浓度限值

标准名称	标准编号	钴的相关标准分类	标准限值 (mg/L)
地表水环境质量标准	GB3838-2002	集中式生活饮用水地表水源地特定项目	1.0
地下水质量标准	GB/T14848-93	I类	≤0.005
		II类	≤0.05
		III类	≤0.05
		IV类	≤1.0
		V类	>1.0

表 2-2 相关行业排放标准

排放标准名称	标准编号	现有企业水污染物排放限值 (mg/L)	新建企业水污染物排放限值 (mg/L)	水污染物特别排放限值 (mg/L)
陶瓷工业污染物排放标准	GB25464-2010	1.0	0.1	0.05
铜、镍、钴工业污染物排放标准	GB25467-2010	1.0	1.0	1.0

2.3 现行环境监测分析方法标准的实施情况和存在问题

现行的环境监测分析方法标准是《水质 钴的测定 5-氯-2-(吡啶偶氮)-1, 3-二氨基苯分光光度法(暂行)》(HJ 550-2009)。由于原暂行标准编制过程时间紧迫,只规范了标准文本,未通过实验验证,因此需要对原暂行标准进一步修改、完善。原暂行标准首次发布于2009年,本次为第一次修订,本次修订主要对该方法的适用范围、方法原理、干扰和消除、试剂和材料、仪器设备、样品采集和保存、试剂制备及分析步骤等内容重新进行了规定。增加了质量保证和质量控制。

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

通过文献调研得知,目前主要国家和地区采用的方法大多是国际标准化组织、美国环境保护局、美国材料与试验协会规定的方法。这些标准方法以采用大型仪器为主。目前发达国家采用的主要是原子吸收法:主要包括直接火焰原子吸收法、石墨炉原子吸收法、螯合萃取原子吸收法等。

国际标准化组织的标准方法: ISO 8288 Water quality — Determination of cobalt, nickel, copper, zinc, cadmium and lead — Flame atomic absorption spectrometric methods^[7]方法中规定了三种测定方法。直接火焰原子吸收法测定钴, 测定范围0.1~10 mg/L, 适用于干扰很小的样品测定; 螯合(APDC)萃取(MIBK)火焰原子吸收法, 测定范围1~200 μ g/L, 适用于有机组分的样品测定; 螯合(HIMA-HMDC)萃取(DIPK-xylene)火焰原子吸收法, 测定范围0.5~100 μ g/L, 也适用于有机组分的样品测定。

美国环境保护局的标准方法: EPA Method 219.1 Cobalt (Atomic Absorption, Direct Aspiration)^[8]使用直接吸入火焰原子吸收法测定钴, 其测定波长为240.7nm, 检出限为0.05mg/L, 最佳测定范围为0.5~5mg/L; EPA Method 219.2 Cobalt (Atomic Absorption, Furnace Technique)^[9]使用石墨炉原子吸收法测定钴, 其测定波长为240.7nm, 检出限为1 μ g/L, 最佳测定范围为5~100 μ g/L。以上两种分析方法均根据EPA Method 200.2 Sample Preparation Procedure For Spectrochemical Determination Of Total Recoverable Elements^[10]的方法进行样品预处理工作。此处理方法适用于地下水、地表水、饮用水、废水、沉积物、污泥、土壤类型的样品。

美国材料与试验协会的测定方法: ASTM D3558 - 08 Standard Test Methods for Cobalt in Water^[11]。规定了测定水和废水中钴的测定方法为: 直接吸入火焰原子吸收法, 其测定范围为0.1~10mg/L, 主要用于化学试剂、饮料、河水、废水中钴的测定; 螯合萃取原子吸收法, 其测定范围: 10~1000 μ g/L, 主要用于化学试剂、饮料、河水、海水及盐水中钴的测定; 石墨炉原子吸收法, 其测定范围: 5~100 μ g/L, 主要用于化学试剂、人造海水、河水、自来水及人造盐水中钴的测定。

3.2 国内相关分析方法研究

目前水质钴的分析方法主要有: 分光光度法(常规分光光度, 催化动力学光度法, 流动注射光度法, 导数吸光光度法), 原子吸收法(火焰原子吸收光谱法, 石墨炉原子吸收光谱法), 电感耦合等离子体发射光谱法, 电感耦合等离子体质谱法, 电化学法^[12]。

国内有关水质钴测定的标准方法有《生活饮用水卫生标准检验方法》金属指标(GB5750.6-2006)中的无火焰原子吸收分光光度法, 其最低检测质量为0.1ng, 取20 μ l水样测定时最低检测浓度为5 μ g/L; 电感耦合等离子体发射光谱法, 其最低检测质量浓度2.5 μ g/L; 电感耦合等离子体质谱法, 其最低检测质量浓度0.03 μ g/L^[13]。《水和废水监测分析方法(第四版)(增补版)》中介绍的方法是电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-AES), 最低检测浓度为5 μ g/L及5-氯-2-(吡啶偶氮)-1, 3-二氨基苯分光光度法(5-Cl-PADAB分

光光度法), 预富集后最低检测浓度为 $2\mu\text{g/L}$ ^[14]。以上方法均可满足地表水环境质量标准(GB 3838-2002) 和地下水质量标准(GB/T 14848-1993)。

与原子吸收法等大型仪器检测方法相比, 分光光度法具有仪器简单、操作成本低的优势。目前, 分光光度法测定钴方法的研究内容重点在合成新型高灵敏度、高选择性显色剂用于光度分析, 以微乳液为介质的分光光度法, 基于催化动力学的分光光度法, 萃取、浮选、固相分光光度法, 流动注射分光光度法, 多波长分光光度法, 导分光光度法等7个方面^[15]。以微乳液为介质的分光光度法一般更适用于测定有机钴。催化动力学的分光光度法测定钴灵敏度高, 但稳定性和选择性较差, 反应条件不易准确控制, 因此更适用于组份较固定的样品, 如药物样品。利用亚硝基-R-盐络合物显色原理测定钴适用于镀金液及作业场所的空气钴, 但其灵敏度低, 也不适用于环境监测^[12、15]。

经过调研得知, 西安市环境保护研究所的朱美华、王虹通过实验验证了5-Cl-PADAB分光光度法测定水中钴含量的准确性和可靠性, 通过对地表水和废水的测定, 已证明了该方法适用于环境监测^[16]。

总体来说, 采用大型仪器测定水质钴已是普遍采用的方法。大型仪器方法的主要优点在于灵敏度高、稳定性好及智能化程度高。但此类仪器价格昂贵、维护费用也很高昂, 且对操作人员的技术水平要求也较高。由于我国东部沿海地区与中西部地区经济发展不均衡, 部分地区难以普及大型仪器, 因此, 有必要建立仪器价格和维护费用低廉的分光光度法方法。

4 标准制修订的基本原则和技术路线

4.1 标准制修订的基本原则

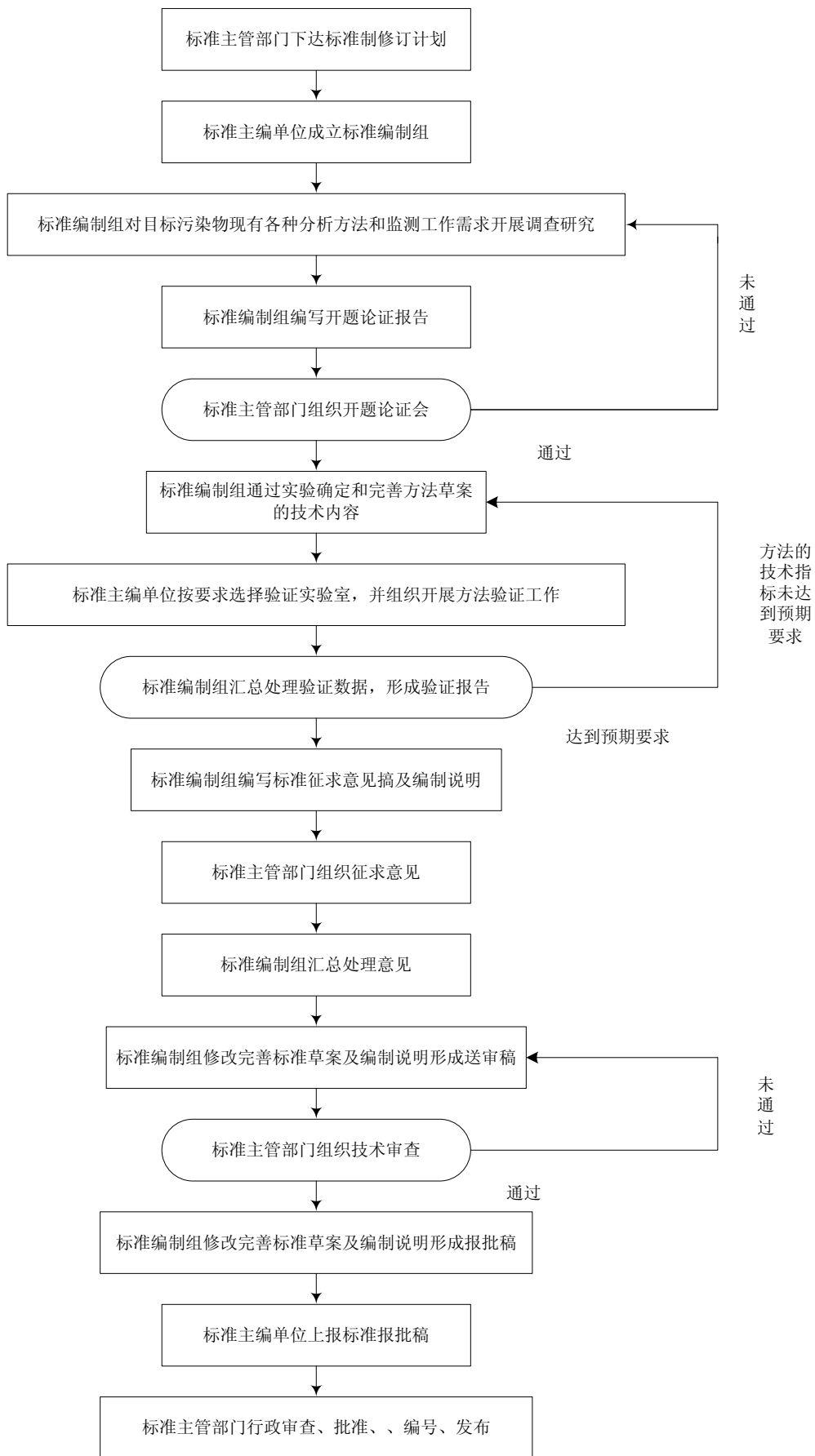
本标准依据《国家环境保护标准制修订工作管理办法》、GB/T 1.1-2000《标准化工作导则》、GB/T 20001.4-2001《标准编写规则 第4部分: 化学分析方法》及《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168-2010)的要求, 国内同行业已使用的较成熟的参考文献。标准制(修)订的基本原则如下:

- (1) 方法的检出限和测定范围满足相关环保标准和环保工作的要求。
- (2) 方法准确可靠, 满足各项方法特性指标的要求。
- (3) 方法具有普遍适用性, 易于推广使用。

4.2 标准制修订的技术路线

4.2.1 标准制修订工作程序

在标准制修订应严格遵守 HJ 168-2010 规定的工作程序, 工作程序见下图。



4.2.2 技术路线

本标准主要依据《水质 铬的测定 5-氯-2-(吡啶偶氮)-1,3-二氨基苯分光光度法》(暂行)(HJ 550-2009)进行修订,将通过实验进一步筛选确定样品预富集方法、样品分析条件,完善方法干扰、特性指标参数及质量保证和质量控制内容,并进行方法验证。标准制修订技术路线见图 4-2。方法实验内容见表 4-1。

表 4-1 方法实验内容

项目	条件实验内容
1.样品消解	1、硝酸或硝酸+高氯酸敞开式消解实验 2、硝酸或硝酸+双氧水微波消解实验
2.最佳预富集条件实验	1、预富集材料的选择 2、预富集装置的选择 3、预富集过程,试剂的加入量及加入顺序确定 4、预富集材料填充量的确定 5、样品富集量确定 6、最佳流速确定 7、实验环境条件的确定
3.样品分析条件实验	1、样品分析过程,试剂的加入量及加入顺序确定 2、实验环境条件的确定 3、波长范围的确定 4、比色时间的确定 5、比色皿的选择
4.干扰及消除条件实验	1、 Cr^{3+} 、 Cr^{6+} 干扰 2、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 干扰 3、其它重金属离子干扰
5.检出限及测定范围实验	检出限及测定范围的确定
6.实际样品测定实验	对地表水、地下水、工业废水、生活污水样品进行精密度、加标回收率的测定
7.实际样品保存条件的实验	进行实际样品保存条件的实验

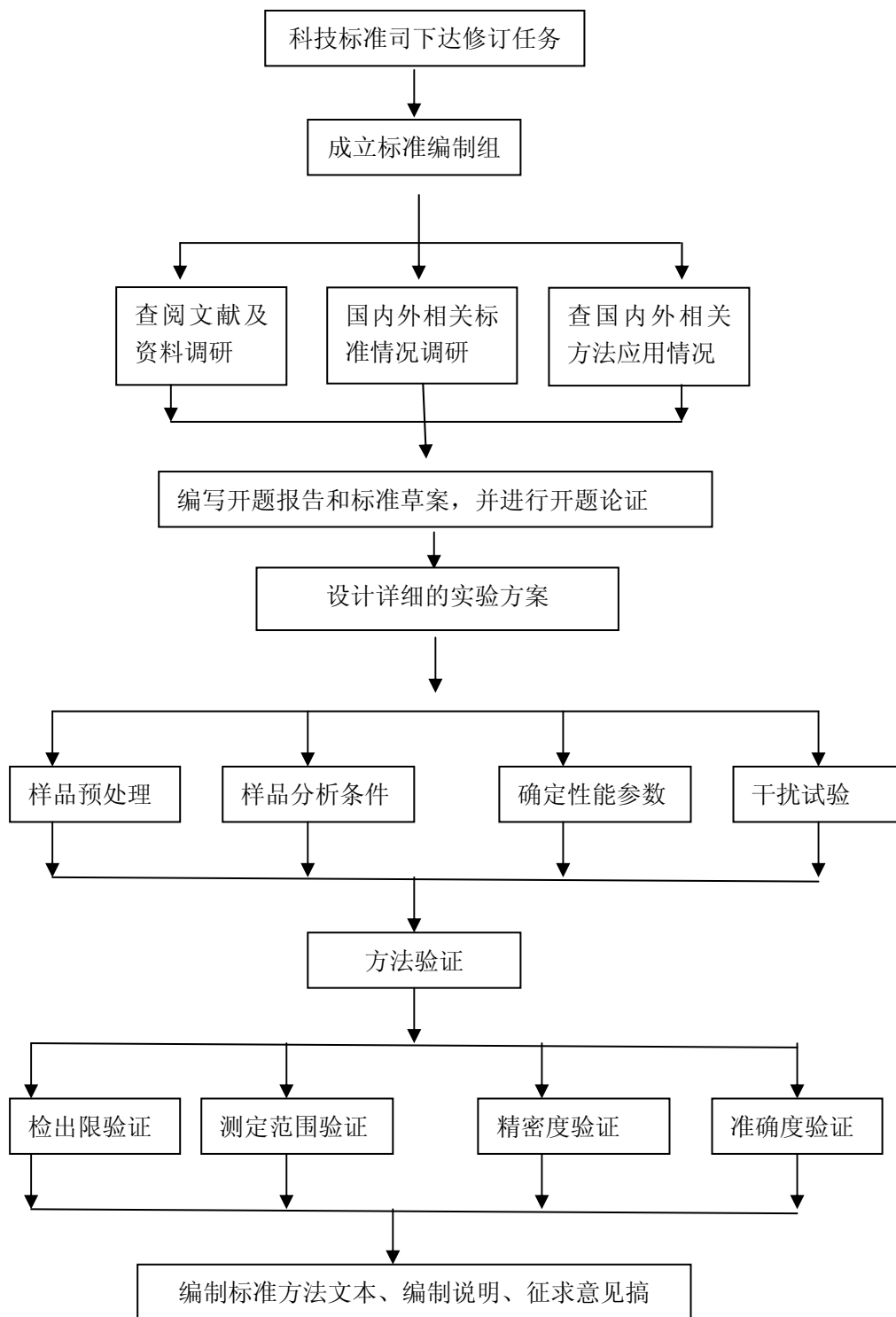


图 4-2 标准制订的技术路线图

5 方法研究报告

5.1 方法研究的目标

本标准规定了测定水中溶解态钴和总钴的 5-氯-2-(吡啶偶氮)-1,3-二氨基苯分光光度法。适用于地表水、地下水、工业废水和生活污水中钴的测定。能够满足执行我国《地表水环境质量标准》(GB 3838-2002)及《地下水质量标准》(GB/T 14848-1993)的需求。

5.2 方法原理

本方法原理为:在 pH 为 5~6 的乙酸-乙酸钠缓冲介质中,钴与 5-氯-2-(吡啶偶氮)-1,3-二氨基苯(简称 5-Cl-PADAB)反应生成紫红色络合物,用分光光度计于 570nm 波长处测定其吸光度,其摩尔吸光系数为 $1.03 \times 10^5 \text{L}/(\text{mol} \cdot \text{cm})$,取样体积为 1ml 时,钴浓度在 0.23~4 mg/L 范围内符合朗伯比尔定律。

5.3 试剂和材料

以下为需要的试剂和材料:

除非另有说明,分析时均使用符合国家标准分析纯试剂。水,GB/T 6682,三级。

5.3.1 硝酸: $\rho(\text{HNO}_3) = 1.42 \text{g/ml}$,优级纯。

5.3.2 高氯酸: $\rho(\text{HClO}_4) = 1.67 \text{g/ml}$,优级纯。

5.3.3 盐酸: $\rho(\text{HCl}) = 1.19 \text{g/ml}$,优级纯。

5.3.4 硫酸: $\rho(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1.84 \text{g/ml}$,优级纯。

5.3.5 36%乙酸

5.3.6 95%乙醇

5.3.7 氨水: pH=10。

5.3.8 盐酸溶液: 1+1。

5.3.9 盐酸溶液: $c(\text{HCl}) = 3 \text{mol/L}$ 。

5.3.10 盐酸溶液: $c(\text{HCl}) = 1 \text{mol/L}$ 。

5.3.11 氢氧化钠: $\omega(\text{NaOH}) = 40\%$ 。

称取 40.0g 氢氧化钠,溶解于 100 ml 水中。

5.3.12 乙酸-乙酸钠(HAC-NaAC)缓冲溶液: pH= 5~6。

称取 21.0g 无水乙酸钠,溶解于少量水中,加入乙酸调节 pH 至 5~6,用水稀释至 1000ml。

5.3.13 5-Cl-PADAB 乙醇溶液: $\omega(5\text{-Cl-PADAB}) = 0.05\%$ 。

称取 0.05g 5-Cl-PADAB,溶解于 95%的乙醇溶液中,并稀释至 100ml。贮存于棕色瓶中。

5.3.14 焦磷酸钠溶液: $\omega(\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = 5\%$ 。

称取 5.0g 焦磷酸钠,溶解于水,稀释至 100ml。

5.3.15 钴标准贮备液： $\rho(\text{Co})=100\mu\text{g/ml}$ 。

称取 0.03515g 基准试剂三氧化二钴，加入 2.5ml 盐酸（5.3.3）溶解，移入 250ml 容量瓶中，用水稀释至标线。

5.3.16 钴标准使用液： $\rho(\text{Co})=2\mu\text{g/ml}$ 。

吸取 10.00ml 钴标准贮备液（5.3.15），移入 500ml 容量瓶中，用水稀释至标线。

5.3.17 对硝基酚溶液： $\omega(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_3)=0.2\%$ 。

称取 0.20g 对硝基酚，溶解于水，稀释至 100ml。

5.3.18 XAD-2 型大孔网状树脂

将 XAD-2 型树脂用乙醇浸泡（淹没树脂）1-2h，再用大量蒸馏水反复洗涤 4-6 次，至树脂中已无明显乙醇气味方可使用。

5.4 仪器和设备

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准的 A 级玻璃量器。

5.4.1 可见分光光度计：配有光程为 20mm 的比色皿。

5.4.2 富集装置：采用直径为 1cm 的固相萃取柱，内填 3.5cm 高度的 XAD-2 型树脂（5.3.18）。

5.5 样品

5.5.1 样品保存实验：

取某地表水水样，加盐酸至 $\text{pH}<2$ ，在 $0\sim 4^\circ\text{C}$ 保存，见表 5-1。

表 5-1 地表水样品保存实验

时间（天）	A_0	A	$A-A_0$	含量（ μg ）
0	0.224	0.298	0.074	0.49
1	0.219	0.299	0.080	0.53
2	0.220	0.301	0.081	0.54
3	0.228	0.301	0.073	0.48
4	0.216	0.296	0.080	0.53

实验表明，地表水水样用盐酸酸化至 $\text{pH}<2$ ，在 $0^\circ\text{C}\sim 4^\circ\text{C}$ 保存，4 天内可很好的保存水样。

取某工业废水水样，加入盐酸至含盐酸 1%， $0^\circ\text{C}\sim 4^\circ\text{C}$ 保存，见表 5-2。

表 5-2 工业废水样品保存实验

时间（天）	A_0	A	$A-A_0$	含量（ μg ）
0	0.218	0.327	0.109	0.93
1	0.219	0.323	0.104	0.89
2	0.212	0.318	0.106	0.91

3	0.214	0.324	0.110	0.94
4	0.209	0.316	0.107	0.91

实验表明，废水样品加入盐酸至含盐酸 1%，在 0°C~4°C 保存，4 天内可很好的保存水样。

5.5.2 消解条件实验

消解过程注意控制加热温度，不可温度过高或升温过快，以免液体爆沸溅出，不加入玻璃珠，因为消解后剩余样品量很少。消解剩余水样 1~2ml 为宜。用蒸馏水冲洗表面皿上滴沾的液滴并入消解后水样。消解后水样自小烧杯转移至比色管时，将小烧杯用蒸馏水洗涤 2~3 次，洗涤液并入比色管，水样和洗涤液总和尽量不超过 8.5ml。得到消解处理工作曲线。见表 5-3。

表 5-3 消解工作曲线

μg	A	A-A ₀
0.00	0.221	0.000
0.50	0.293	0.072
1.00	0.328	0.107
2.00	0.451	0.230
3.00	0.568	0.347
4.00	0.687	0.466
r=0.9991 y=0.1153x+0.0018		

5.5.3 富集条件实验

预富集适用于地下水样品。由于采用 XAD-2 型树脂法操作更便捷，因此采用 XAD-2 型树脂法进行预富集。此树脂的活化方法有两种，其活化效果相同。第一种方法是将 XAD-2 型树脂用甲醇浸泡（淹没树脂）24h，然后过滤，用 3mol/L 盐酸溶液洗涤数次，再用氨水冲洗数次，最后用蒸馏水洗至中性。第二种方法是将 XAD-2 型树脂用乙醇浸泡（淹没树脂）1~2h，再用大量蒸馏水反复洗涤 4~6 次，至树脂中已无明显乙醇气味方可使用。（建议：采用第二种方法活化，因为两种活化方法的效果相同而第二种方法所用的试剂毒性低且活化所用时间少。）

流速实验：

样品 Co 含量 4μg，流速 1.5 ml/min、2 ml/min、2.5 ml/min、3 ml/min 测定结果见表 5-4，图 5-1。

表 5-4 流速实验

流速 (ml/min)	A ₀	A	A-A ₀
1.5	0.247	0.550	0.303
2	0.245	0.544	0.299
2.5	0.246	0.539	0.293
3	0.240	0.385	0.145

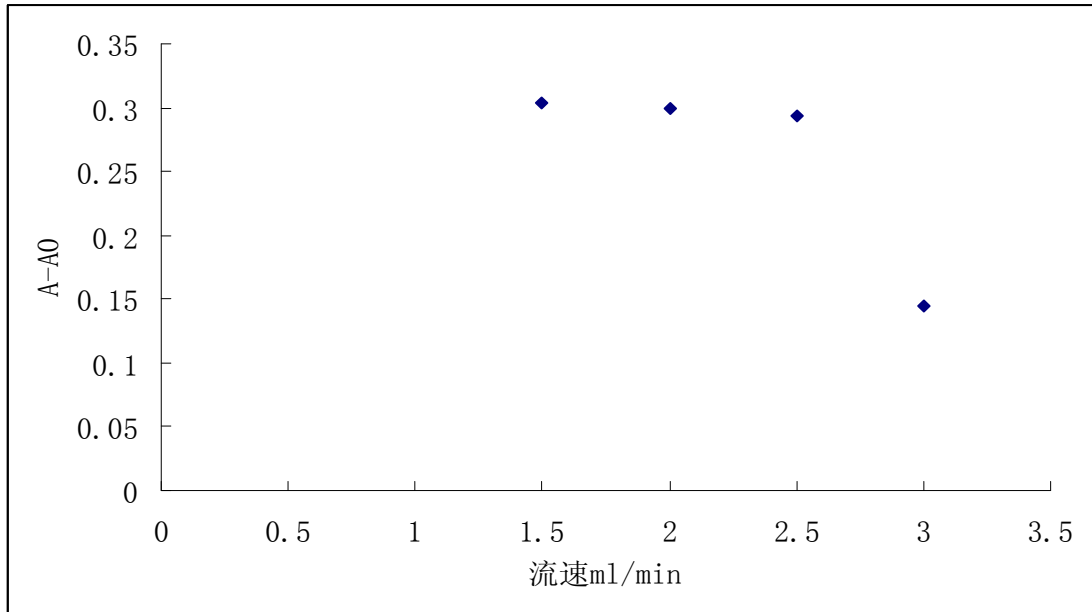


图 5-1 流速实验

由此试验分析得知，2.5ml/min 以上流速富集不完全，1.5ml/min 以下流速富集时间过长，2 ml/min 左右的流速是适当的流速。得到富集工作曲线，见表 5-5。

表 5-5 富集工作曲线

μg	A	A-A ₀
0.00	0.244	0.000
0.50	0.297	0.053
1.00	0.320	0.076
2.00	0.393	0.149
3.00	0.465	0.221
4.00	0.538	0.294
r=0.9987 y=0.0717x+0.0066		

5.6 分析步骤

5.6.1 根据暂行标准复现实验

0.1g 5-Cl-PADAB 溶于 100ml 乙醇，得到 5-Cl-PADAB 显色剂浓度为 1mg/ml，显色剂加入量 1ml（5-Cl-PADAB 含量 1mg），所得校准曲线见表 5-6。

表 5-6 复现实验校准曲线

μg	A	A-A ₀
0.00	0.429	0.000
0.50	0.497	0.068
1.00	0.589	0.160
2.00	0.733	0.304
3.00	0.885	0.456
4.00	1.027	0.598
$r=0.9996$ $y=0.1504x+0.0011$		

由此实验分析得知：暂行标准方法的实验曲线空白值过高，曲线高点光度值也过高，但线性较好。其主要原因很可能是显色剂含量过高或显色剂本身存在问题。更换不同厂家的显色剂后再进行实验，得到的结果于初次实验基本一致，证实显色剂本身没有问题。决定进行显色剂用量实验。

5.6.2 显色剂用量实验

0.05g 5-Cl-PADAB 溶于 100ml 乙醇，得到 5-Cl-PADAB 显色剂浓度为 0.5mg/ml，Co 含量 4 μg ，实验数据见表 5-7，表 5-8，图 5-2。

表 5-7 显色剂用量实验

显色剂加入量 (mg)	A	A ₀	A-A ₀
1.2	1.006	0.449	0.557
1	0.963	0.418	0.545
0.8	0.831	0.287	0.544
0.5	0.752	0.213	0.539
0.2	0.626	0.057	0.542
0.1	0.521	0.029	0.492
0.05	0.289	0.015	0.274

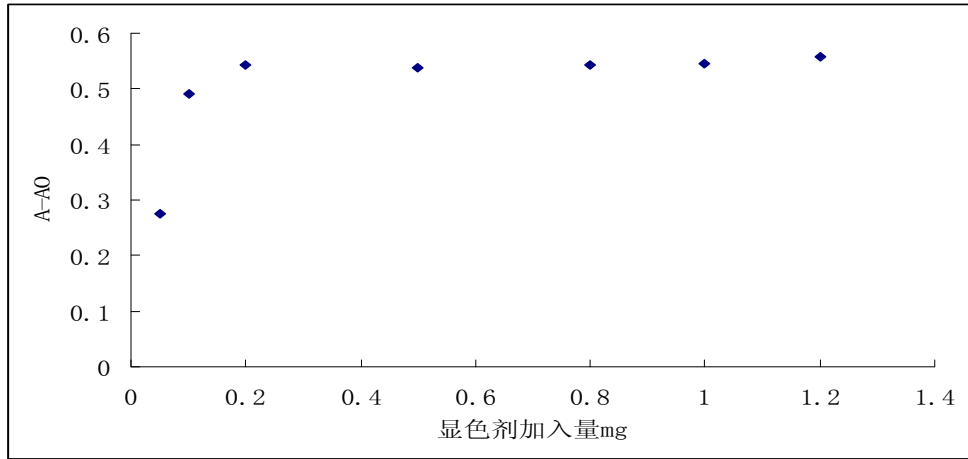


图 5-2 显色剂用量实验

表 5-8 当 5-Cl-PADAB 显色剂浓度为 0.5mg/ml 时得到的曲线

μg	A	A-A0
0.00	0.220	0.000
0.50	0.302	0.082
1.00	0.365	0.145
2.00	0.502	0.282
3.00	0.614	0.394
4.00	0.761	0.541
r=0.9991		
y=0.1321x+0.0094		

由此试验分析得知，显色剂浓度 0.5mg/ml 比原暂行标准给出的 1mg/ml 浓度的用量更合适，不仅有效降低了空白值、使曲线高点落于较理想的吸光度范围，且节省了显色剂的用量。

5.6.3 稳定性实验

样品 Co 含量 2μg，静置 0 小时、2 小时、4 小时、6 小时后测定。实验结果见表 5-9

表 5-9 稳定性实验

时间 (小时)	A0	A	A-A0	含量 (μg)
0	0.220	0.499	0.279	2.04
2	0.221	0.503	0.282	2.06
4	0.220	0.505	0.285	2.08
6	0.222	0.504	0.282	2.06

由此试验分析得知，本实验比色反应的稳定性理想。

5.6.4 确定的分析步骤和环境条件

校准曲线的绘制：

分别吸取钴标准使用液（5.3.16）0.00、0.25、0.50、1.00、1.50、2.00ml 于 25ml 具塞比

色管中，钴的含量依次为：0.00、0.50、1.00、2.00、3.00、4.00 μg 。分别加入 5.0ml 乙酸-乙酸钠缓冲溶液（5.3.12）、0.50ml 焦磷酸钠溶液（5.3.14）、1.0ml 5-Cl-PADAB 溶液（5.3.13），用水稀释至 10ml 左右，摇匀。置于沸水浴上加热 5min，取下，趁热加入 10ml (1+1) HCl 溶液（5.3.8），用水稀释至标线，摇匀。用 20mm 比色皿，于波长 570nm 处，以水为参比测定吸光度。以扣除试剂空白的吸光度对应钴含量绘制校准曲线。

消解工作曲线的绘制：

分别吸取钴标准使用液（5.3.16）0.00、0.25、0.50、1.00、1.50、2.00ml 于 100ml 烧杯中，加入蒸馏水至 5ml 左右，加入 1~2ml 硝酸（5.3.1），盖上表面皿，于电热板上加热煮沸 1~5min，取下稍冷，加入 1~2ml 高氯酸（5.3.2）（视有机质含量多少而定），继续加热至冒浓白烟，并持续至溶液无黑色残渣透明为止。取下冷却后，转移至 25ml 具塞比色管中，加入 1~2 滴对硝基酚指示剂（5.3.17），滴加 40% 氢氧化钠溶液（5.3.11）至溶液呈现黄色，待测。以下步骤同校准曲线的绘制。

预富集工作曲线的绘制：

分别吸取钴标准使用液（5.3.16）0.00、0.25、0.50、1.00、1.50、2.00ml 于 1000ml 烧杯中，加入蒸馏水至 500ml，调节 pH 至 5~6，加入 10ml 乙酸-乙酸钠缓冲溶液（5.3.12），1ml 5-Cl-PADAB 溶液（5.3.13），在沸水浴上加热（或直接加热至沸）5min。趁热用 40% NaOH 溶液（5.3.11）调节 pH 至 10，以 2~2.5ml/min 的流速通过吸附装置富集，用 10ml 95% 的乙醇（5.3.6）溶液分四次洗脱。洗脱液加入 10ml (1+1) HCl 溶液（5.3.8），转移至 25ml 具塞比色管中，用水稀释至标线，摇匀，待测。

样品分析注意事项：

清洁水样：吸取清洁水样 2~10ml（视水样中钴含量而定）于 25ml 具塞比色管中，以下步骤同（5.9.1）。若水样中三价铁含量高，应适当多加焦磷酸钠溶液，制备校准曲线时焦磷酸钠溶液的用量应与测定水样相同。

需经消解处理的水样：对于含有机质较高的地表水和污水，吸取水样 2~20ml（视水样中钴含量而定）于 100ml 烧杯中，以下步骤同（5.9.2）。

需经 XAD-2 型树脂预富集处理的水样：对于含钴量在 0.02mg/L 以下的样品，需进行预富集。若水样中含有有机质或其他杂质，应事先进行消解，再进行预富集。以下步骤同（5.9.3）。若地下水样品矿物质含量高，加入氢氧化钠溶液后容易产生沉淀。如产生大量沉淀，应用离心方法去除沉淀，离心后剩余的沉淀残渣用蒸馏水洗涤 2~3 次后弃去，洗涤液并入准备富集的水样。

5.7 干扰和消除

干扰实验所使用的曲线，见表 5-10，表 5-11。

表 5-10 干扰实验所用校准曲线

μg	A	A-A ₀
0.00	0.207	0.000
0.50	0.292	0.085
1.00	0.343	0.136
2.00	0.481	0.274
3.00	0.611	0.404
4.00	0.744	0.537
$r=0.9995$ $y=0.1325x+0.0074$		

表 5-11 干扰实验所用消解处理工作曲线

μg	A	A-A ₀
0.00	0.221	0.000
0.50	0.293	0.072
1.00	0.328	0.107
2.00	0.451	0.230
3.00	0.568	0.347
4.00	0.687	0.466
$r=0.9991$ $y=0.1153x+0.0018$		

5.7.1 Cr⁶⁺干扰实验:

对 Co 含量为 4 μg 的样品，在不加焦磷酸钠条件下，改变干扰物质浓度得到以下数据，见表 5-12，表 5-13，图 5-3

表 5-12 Cr⁶⁺干扰实验

干扰物质含量 μg	0	1	2	3	4
测得样品Co含量 μg	4.01	4.02	3.99	3.71	3.55

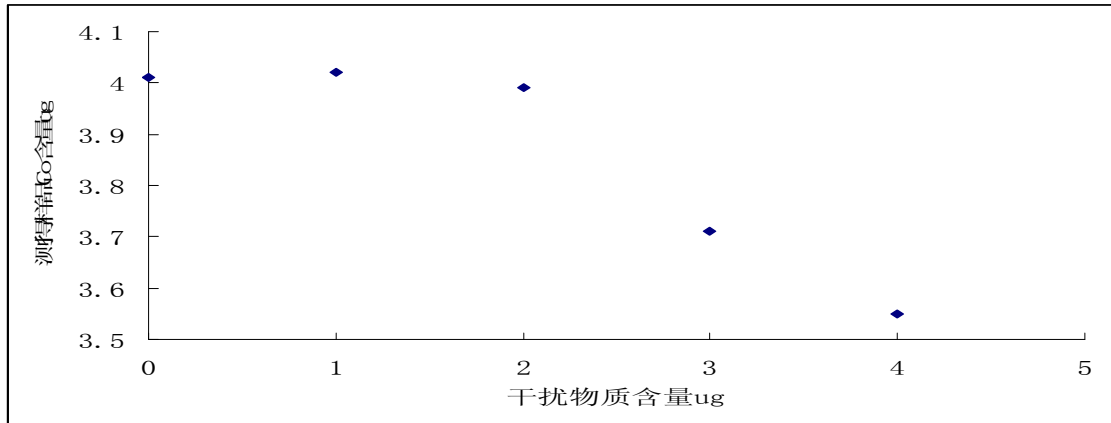


图 5-3 Cr⁶⁺干扰实验

表 5-13 Cr⁶⁺干扰的消除实验

		A 平均值	A ₀ 平均值	A 平均值-A ₀ 平均值	含量 μg
4μgCo	不加焦磷酸钠	0.756	0.216	0.540	4.02
	加焦磷酸钠	0.750	0.218	0.532	3.96
4μgCo+2μg 干扰物质	不加焦磷酸钠	0.752	0.213	0.539	4.01
	加焦磷酸钠	0.749	0.213	0.536	3.99
4μgCo+3μg 干扰物质	不加焦磷酸钠	0.717	0.216	0.501	3.72
	加焦磷酸钠	0.755	0.218	0.537	4.00
4μgCo+4μg 干扰物质	不加焦磷酸钠	0.692	0.216	0.476	3.54
	加焦磷酸钠	0.752	0.218	0.534	3.97

由此试验分析得知，当 Cr⁶⁺含量大于 2μg 时有负干扰，加入 0.5ml 焦磷酸钠（5.3.14）可以去除 Cr⁶⁺含量在 2μg~4μg 的干扰。

5.7.2 Cr³⁺干扰试验

对 Co 含量为 2μg 的样品，在不加焦磷酸钠条件下，改变干扰物质浓度得到以下数据，见表 5-14，表 5-15，图 5-4。

表 5-14 Cr³⁺干扰试验

干扰物质含量μg	0	0.5	1	1.5	2
测得样品Co含量μg	2.02	2.00	2.23	2.35	2.54

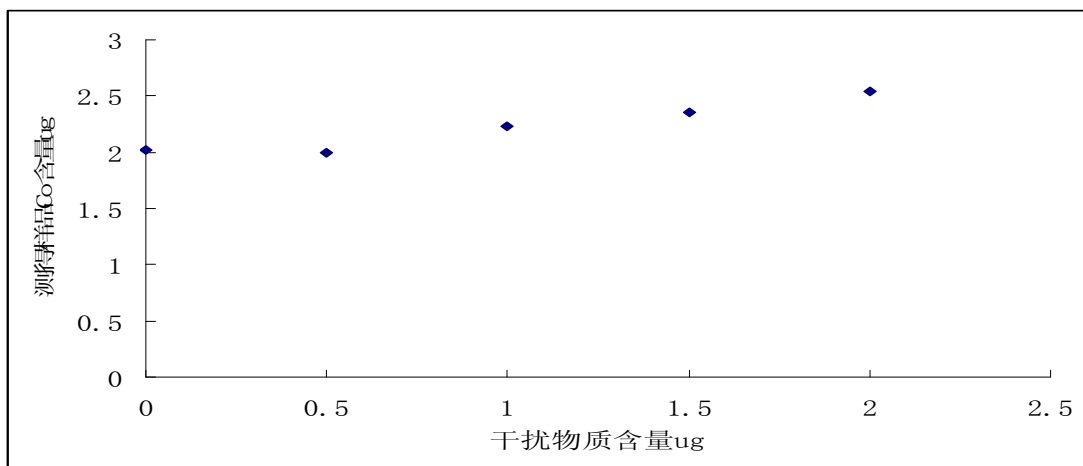


图 5-4 Cr³⁺干扰试验

表 5-15 Cr³⁺干扰消除试验

		A 平均值	A ₀ 平均值	A 平均值-A ₀ 平均值	含量 μg
2μgCo	不加焦磷酸钠	0.488	0.212	0.276	2.03
	加焦磷酸钠	0.487	0.210	0.277	2.03
	消解后加焦磷酸钠	0.453	0.225	0.228	1.96
2μgCo+0.5μg 干扰物质	不加焦磷酸钠	0.487	0.212	0.275	2.02
	加焦磷酸钠	0.488	0.210	0.278	2.04
	消解后加焦磷酸钠	0.456	0.225	0.231	1.99
4μgCo+1μg 干扰物质	不加焦磷酸钠	0.510	0.212	0.298	2.19
	加焦磷酸钠	0.502	0.210	0.292	2.14
	消解后加焦磷酸钠	0.454	0.225	0.229	1.97
2μgCo+1.5μg 干扰物质	不加焦磷酸钠	0.524	0.212	0.312	2.30
	加焦磷酸钠	0.515	0.210	0.305	2.25
	消解后加焦磷酸钠	0.459	0.225	0.234	2.01

由此试验分析得知，Cr³⁺含量大于 0.5μg 时有正干扰，消解后加入 0.5ml 焦磷酸钠

(5.3.14) 可以去除 Cr³⁺含量在 0.5μg~1.5μg 的干扰。

5.7.3 Fe³⁺干扰实验

对 Co 含量为 4μg 的样品，在不加焦磷酸钠条件下，改变干扰物质浓度得到以下数据，见表 5-16，表 5-17，图 5-5。

表 5-16 Fe³⁺干扰实验

干扰物质含量 μg	0	2	4	6	8
测得样品Co含量 μg	3.98	4.01	4.02	4.22	4.89

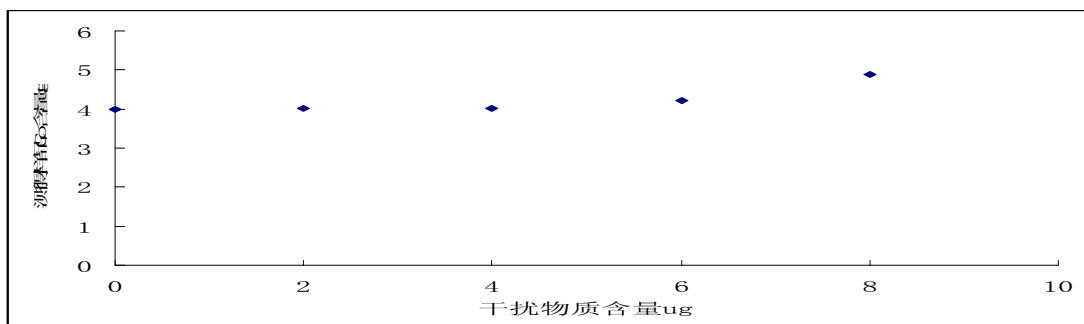


图 5-5 Fe³⁺干扰实验

表 5-17 Fe³⁺干扰消除实验

		A 平均值	A ₀ 平均值	A 平均值-A ₀ 平均值	含量 μg
4μgCo	不加焦磷酸钠	0.745	0.208	0.537	4.00
	加焦磷酸钠	0.744	0.208	0.536	3.99
4μgCo+4μg 干扰物质	不加焦磷酸钠	0.742	0.208	0.534	3.97
	加焦磷酸钠	0.743	0.208	0.535	3.98
4μgCo+6μg 干扰物质	不加焦磷酸钠	0.779	0.208	0.571	4.25
	加焦磷酸钠	0.744	0.208	0.536	3.99
4μgCo+8μg 干扰物质	不加焦磷酸钠	0.806	0.208	0.652	4.86
	加焦磷酸钠	0.746	0.208	0.538	4.00

由此试验分析得知，Fe³⁺含量大于 4μg 以上有正干扰，足量的焦磷酸钠可以去除干扰（pH=5~6 时加入适量焦磷酸钠溶液至铁棕色消失后，再加入 2.5ml 来掩蔽）。

5.7.4 Fe²⁺干扰试验

对 Co 含量为 4μg 的样品，在不加焦磷酸钠条件下，改变干扰物质浓度得到以下数据，见表 5-18，表 5-19，图 5-6。

表 5-18 Fe²⁺干扰试验

干扰物质含量mg	0	0.1	0.2	0.3	0.4
测得样品Co含量μg	4.03	4.02	3.04	2.75	2.59

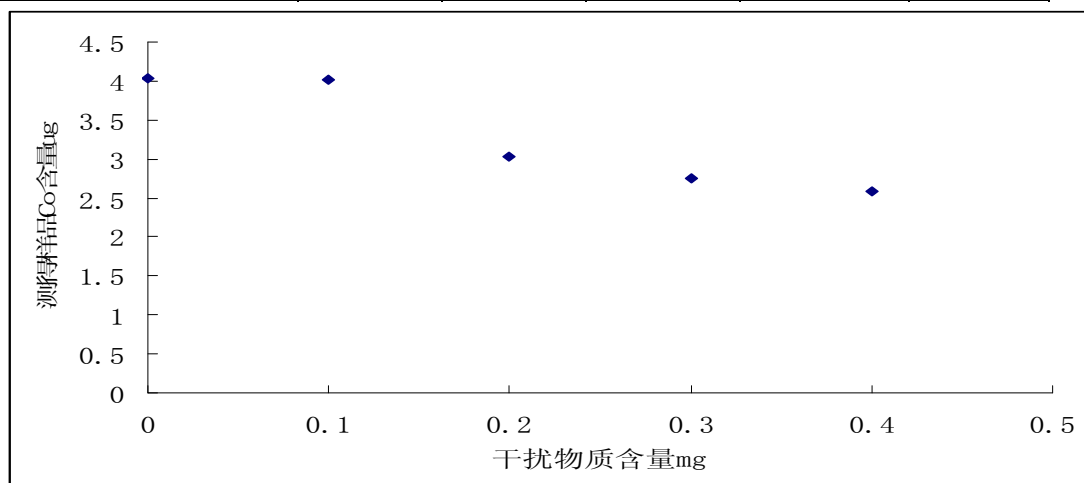


图 5-6 Fe²⁺干扰试验

表 5-19 Fe²⁺干扰消除试验

		A 平均值	A ₀ 平均值	A 平均值-A ₀ 平均值	含量 μg
4μgCo	不加焦磷酸钠	0.745	0.213	0.532	3.96
	加焦磷酸钠	0.748	0.215	0.533	3.97
	消解后加焦磷酸钠	0.694	0.232	0.462	3.99
4μgCo+0.1mg 干扰物质	不加焦磷酸钠	0.747	0.213	0.535	3.98
	加焦磷酸钠	0.752	0.215	0.537	4.00
	消解后加焦磷酸钠	0.697	0.229	0.468	4.04
4μgCo+0.2mg 干扰物质	不加焦磷酸钠	0.620	0.213	0.407	3.02
	加焦磷酸钠	0.627	0.215	0.412	3.05
	消解后加焦磷酸钠	0.693	0.232	0.461	3.98
4μgCo+0.3mg 干扰物质	不加焦磷酸钠	0.582	0.214	0.368	2.72
	加焦磷酸钠	0.597	0.216	0.381	2.81
	消解后加焦磷酸钠	0.689	0.229	0.460	3.97

由此试验分析得知，当 Fe²⁺含量大于 0.1mg 时有负干扰，消解后加入 0.5ml 焦磷酸钠 (5.3.14) 可以去除 Fe²⁺含量在 0.1mg~0.3mg 的干扰。

5.7.5 Cu²⁺干扰实验

对 Co 含量为 3μg 的样品，在不加焦磷酸钠条件下，改变干扰物质浓度得到以下数据，见表 5-20，表 5-21，图 5-7。

表 5-20 Cu²⁺干扰实验

干扰物质含量μg	0	0.5	1	1.5	2
测得样品Co含量μg	2.98	3.01	2.53	2.36	2.17

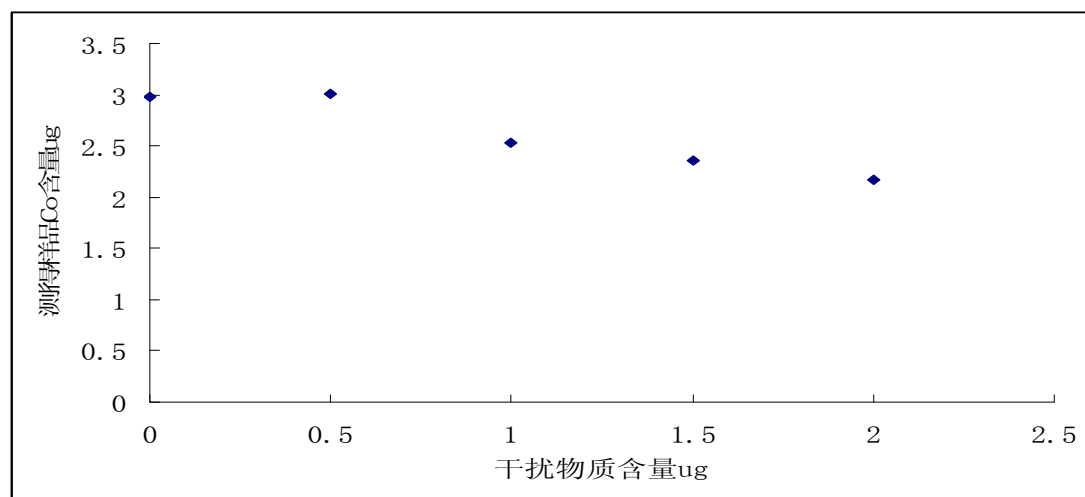


图 5-7 Cu²⁺干扰实验

表 5-21 Cu²⁺干扰消除实验

		A 平均值	A ₀ 平均值	A 平均值-A ₀ 平均值	含量 μg
3μgCo	不加焦磷酸钠	0.604	0.203	0.401	2.97

	加焦磷酸钠	0.628	0.229	0.399	2.96
3 μgCo +0.5 μg 干扰物质	不加焦磷酸钠	0.605	0.206	0.399	2.96
	加焦磷酸钠	0.602	0.205	0.397	2.94
3 μgCo +1 μg 干扰物质	不加焦磷酸钠	0.543	0.207	0.336	2.48
	加焦磷酸钠	0.609	0.204	0.405	3.00
3 μgCo +1.5 μg 干扰物质	不加焦磷酸钠	0.528	0.207	0.321	2.37
	加焦磷酸钠	0.608	0.207	0.401	2.97

由此试验分析得知,当 Cu^{2+} 含量大于 0.5 μg 时有负干扰,加入 0.5ml 焦磷酸钠 (5.3.14) 可以去除 Cu^{2+} 含量在 0.5 μg ~1.5 μg 的干扰。

参考以上数据、结论以及水质 钴的测定 5-氯-2-(吡啶偶氮)-1,3-二氨基苯分光光度法暂行标准方法,作出以下总结:当 Fe^{2+} 含量大于 0.1mg 时有负干扰,消解后加入 0.5ml 焦磷酸钠 (4.14) 可以去除 Fe^{2+} 含量在 0.1mg~0.3mg 的干扰。 Cr^{3+} 含量大于 0.5 μg 时有正干扰,消解后加入 0.5ml 焦磷酸钠 (4.14) 可以去除 Cr^{3+} 含量在 0.5 μg ~1.5 μg 的干扰。 Fe^{3+} 含量大于 4 μg 以上有正干扰,足量的焦磷酸钠可以去除干扰 (pH=5~6 时加入适量焦磷酸钠溶液至铁棕色消失后,再加入 2.5ml 来掩蔽)。当 Cr^{6+} 含量大于 2 μg 时有负干扰,加入 0.5ml 焦磷酸钠 (4.14) 可以去除 Cr^{6+} 含量在 2 μg ~4 μg 的干扰。当 Cu^{2+} 含量大于 0.5 μg 时有负干扰,加入 0.5ml 焦磷酸钠 (4.14) 可以去除 Cu^{2+} 含量在 0.5 μg ~1.5 μg 的干扰。Al、Cd、Zn、Mg、Ca、Ni、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 、 PO_4^{3-} 、 NO_3^- 、 Br^- 、 ClO_4^- 等不干扰测定。若用 XAD-2 型大孔网状树脂预富集,其干扰和消除方法与不经预富集处理相同。

5.8 结果计算

样品中的钴含量 ρ 按照公式 (1) 计算

$$\rho(\text{Co}) = \frac{m}{V} \quad (1)$$

式中: $\rho(\text{Co})$ —水样中钴的含量, mg/L;

m —根据校准曲线计算出试样中钴的含量, μg ;

V —水样体积, ml。

5.9 方法性能指标

5.9.1 方法检出限、测定下限、测定上限

方法检出限

按照样品分析的全部步骤,对浓度值(或含量)为估计方法检出限 2-5 倍的样品进行 n ($n \geq 7$) 次平行测定。计算 n 次平行测定的标准偏差,按公式 A.1 计算方法检出限。

各验证实验室选用 0.3mg/L 的钴标准溶液(由北京市环境保护监测中心统一提供的环境

保护部标准样品研究所的 500mg/l 钴标准溶液稀释配制) 作为检出限测定的样品浓度, 平行测定 10 次, 取其中 7 次数据计算检出限。

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

式中: MDL ——方法检出限;

n ——样品的平行测定次数;

t ——自由度为 $n-1$, 置信度为 99% 时 t 分布;

S —— n 次平行测定的标准偏差。

其中, 当自由度为 $n-1$, 置信度为 99% 时的 t 值可参考表 5-22 取值:

表 5-22 t 值表

平行测定次数 (n)	自由度 ($n-1$)	$t_{(n-1,0.99)}$
7	6	3.143
8	7	2.998
9	8	2.896
10	9	2.821
11	10	2.764
16	15	2.602
21	20	2.528

方法检出限 (MDL 值) 合理性判断:

如果样品浓度超过计算出的方法检出限 10 倍, 或者样品浓度低于计算出的方法检出限, 则都需要调整样品浓度重新进行测定。在进行重新测定后, 将前一批测定的方差 (即 S^2) 与本批测定的方差相比较, 较大者记为 S^2_A , 较小者记为 S^2_B 。若 $S^2_A/S^2_B > 3.05$, 则将本批测定的方差标记为前一批测定的方差, 再次调整样品浓度重新测定。若 $S^2_A/S^2_B < 3.05$, 则按下列公式计算方法检出限:

$$S_{pooled} = \sqrt{\frac{v_A S^2_A + v_B S^2_B}{v_A + v_B}}$$

$$MDL = t_{(v_A+v_B,0.99)} \times S_{pooled}$$

式中: v_A ——方差较大批次的自由度, $n_A - 1$;

v_B ——方差较小批次的自由度, $n_B - 1$;

S_{pooled} ——合成标准偏差；

t ——自由度为 $\nu_A + \nu_B$ ，置信度为 99% 时 t 分布。

测定下限：

以 4 倍检出限作为测定下限。

测定上限：

以校准曲线最高点钴含量对应的样品浓度作为测定上限。计算得知，本方法取样体积为 1ml 时，测定上限为 4mg/l。

检出限及测定下限实验数据见表 5-23。

表 5-23 检出限及测定下限实验

平行样品编号	试样	备注
测定结果 (mg/L)	1	0.288
	2	0.341
	3	0.311
	4	0.273
	5	0.318
	6	0.303
	7	0.280
平均值 \bar{x}_i (mg/l)	0.302	
标准偏差 S_i (mg/l)	0.018	
t 值	3.143	
检出限 (mg/l)	0.057	取样体积 1ml 时
测定下限 (mg/l)	0.228	

注：i 为实验室编号。

方法的检出限和测定下限，满足地表水环境质量标准的条件要求，配合富集方法满足地下水质量标准的条件要求，满足实际监测工作的条件要求。

5.9.2 方法精密度

各验证实验室配制 0.4mg/l、2mg/L、3.6mg/L 三种浓度铬标准溶液（由北京市环境保护监测中心统一提供的环境保护部标准样品研究所的 500mg/l 钴标准溶液稀释配制），平行测定 8 组数据，取其中 6 组计算其相对标准偏差。

对某一水平浓度的样品在第 i 个实验室内进行 n 次平行测定，实验室内相对标准偏差按如下公式进行计算：

$$\bar{x}_i = \frac{\sum_{k=1}^n x_k}{n}$$

$$S_i = \sqrt{\frac{\sum_{k=1}^n (x_k - \bar{x})^2}{n-1}}$$

$$RSD_i = \frac{S_i}{\bar{x}_i} \times 100\%$$

式中： x_k ——第*i*个实验室内对某一浓度水平样品进行的第*k*次测试结果；

\bar{x}_i ——第*i*个实验室对某一浓度水平样品测试的平均值；

S_i ——第*i*个实验室对某一浓度水平样品测试的标准偏差；

RSD_i ——第*i*个实验室对某一浓度水平样品测试的相对标准偏差。

精密度实验数据见表 5-24

表 5-24 精密度实验

平行号	试样			备注	
	浓度 (0.4mg/l)	浓度 (2mg/l)	浓度 (3.6mg/l)		
测定结果 (mg/L)	1	0.387	2.01	3.61	
	2	0.410	2.04	3.59	
	3	0.425	1.98	3.61	
	4	0.379	2.00	3.58	
	5	0.402	2.02	3.63	
	6	0.387	1.98	3.64	
平均值 \bar{x}_i (mg/l)	0.398	2.01	3.61		
标准偏差 S_i (mg/l)	0.017	0.024	0.021		
相对标准偏差 RSD_i	4.27%	1.19%	0.58%		

注：i 为实验室编号。

实验精密度满足要求。

5.9.3 方法准确度

测定 2 个有证标准物质 (203605 保证值为 0.141 ± 0.013 mg/l; 203604 保证值为 1.15 ± 0.08 mg/l), 平行测定 8 组, 取其中 6 组数据计算其相对误差。相对误差按如下公式进行计算:

$$RE_i \% = \frac{\bar{x}_i - \mu}{\mu} \times 100\%$$

式中： \bar{x}_i ——第*i*个实验室对某一浓度 (含量) 水平标准物质测试的平均值；

μ ——标准物质的浓度 (含量)；

RE_i %——第*i*个实验室对某一浓度 (含量) 水平标准物质测试的相对误差

准确度实验数据见表 5-25。

表 5-25 准确度实验

平行号		有证标准物质/标准样品		备注
		203605 (0.141 ± 0.013mg/l)	203604 (1.15 ± 0.08mg/l)	
测定结果 (单位)	1	0.135	1.17	
	2	0.132	1.14	
	3	0.145	1.17	
	4	0.134	1.22	
	5	0.134	1.20	
	6	0.146	1.20	
平均值 \bar{x}_i (mg/l)		0.138	1.18	
有证标准物质/标准样品 浓度 (含量) μ^a (mg/l)		0.141	1.15	
相对误差 RE_i		-2.13%	2.61%	
注: i 为实验室编号。				
^a 国家有证标准物质/标准样品的标准值 ± 不确定度。				

实验准确度满足要求。

5.9.4 加标回收率

分别选取地表水、地下水、生活污水及工业废水等 4 种类型水样作为实样进行加标回收率计算。计算公式如下:

$$P_i\% = \frac{\bar{y}_i - \bar{x}_i}{\mu} \times 100\%$$

$$\bar{P}\% = \frac{\sum_{i=1}^l P_i\%}{l}$$

$$S_{\bar{P}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^l (P_i\% - \bar{P}\%)^2}{l-1}}$$

加标回收率最终值: $\bar{P}\% \pm 2S_{\bar{P}}$

式中: \bar{x}_i —— 第 i 个实验室对某一浓度 (含量) 水平样品测试的平均值;

\bar{y}_i —— 第 i 个实验室对加标样品测试的平均值;

μ —— 加标量;

$P_i\%$ —— 第 i 个实验室的加标回收率;

加标回收率实验数据见表 5-26。

表 5-26 实际样品加标实验

平行号		实际样品								备注
		地表水样品		地下水样品		生活污水样品		工业废水样品		
		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 (单位)	1	0.311	2.13	0.661	2.47	0.713	2.84	0.652	2.40	
	2	0.318	2.29	0.536	2.36	0.774	3.03	0.609	2.25	
	3	0.349	2.57	0.619	2.17	0.739	2.76	0.609	2.79	
	4	0.356	2.61	0.647	2.29	0.722	2.54	0.618	2.41	
	5	0.303	2.42	0.424	2.54	0.756	2.41	0.583	2.48	
	6	0.341	2.27	0.480	2.65	0.722	2.37	0.644	2.81	
平均值 x_i 、 y_i (mg/l)		0.330	2.38	0.561	2.41	0.738	2.66	0.619	2.52	
加标量 μ (单位)		2		2		2		2		
加标回收率 P_i		103%		92%		96%		95%		
注 1: x_i 为实际样品测试均值, y_i 为加标样品测试均值。 注 2: i 为实验室编号。										

实验加标回收率满足要求。

6 方法验证

6.1 方法验证方案

6.1.1 参与方法验证单位及验证人员情况

本方法验证单位通过筛选确定,参与方法验证的实验室有:清华大学环境质量检测中心、北京市康居环境监测站、北京市朝阳区环境监测站、北京华测北方检测技术有限公司、延庆县环境监测站,在领域和水平上有代表性,以上实验室分析人员均具有中等以上操作水平和实验室经验,实验设备符合方法要求。

6.1.2 方法验证方案

按照技术内容,并依据《环境监测 分析方法标准修订技术导则》(HJ 168-2010)的要求,组织 6 家有资质的实验室进行验证。根据影响方法的精密度和准确度的主要因素和数学统计学的要求,编制方法验证报告,验证数据主要包括检出限、测定下限、精密度、准确度、加标回收率等。

6.2 方法验证过程

6.2.1 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、标准溶液和验证报告格式。验证单位按照方法草案准备试验用品,在规定时间内完成验证试验并编制了方法验证报告及反馈了验证过程中的问题和解决办法等内容,在方法验证前,专门召集参加验证全体人员会议,将方法原理、操作步骤、流程及注意事项进行了详细

讲解，以方便参加验证实验的操作人员熟悉和掌握。同时，保证方法验证过程中所用试剂、材料、仪器设备和分析步骤符合相关要求。

6.2.2 方法验证结论

检出限、检测下限：

取 6 家实验室方法检出限最大值为本方法的检出限，即取样体积为 1ml 时，方法检出限为 0.057 mg/L，测定下限为 0.228 mg/L。

精密度：

6 家实验室分别对 3 种浓度的标准样品进行了 6 次平行测试，实验室内标准偏差分别为：0.003~0.017、0.018~0.031、0.010~0.044；实验室间标准偏差为：0.022、0.008、0.012；重复性 r 为：0.034、0.070、0.070；再现性 R 分别为：0.068、0.073、0.074。

准确度：

6 家实验室分别对 2 种浓度的标准样品进行了 6 次平行测试，实验室内相对误差分别为 -2.13%~3.55%、-0.87%~1.74%；相对误差最终值分别为：0.48%±0.040%、0.30%±0.026%。

加标回收率：

6 家实验室分别对 4 种不同类型的水样样品进行了 6 次加标平行测试，实验室内加标回收率分别为 99%~101%、93%~106%、94%~99%、95%~106%；实验室间加标回收率最终值分别为 100%±2.0%、98%±9.2%、97%±4.6%、98%±8.2%。

以上各项指标达到预期要求。

6.2.3 方法验证遇到的问题和建议

（一）清华大学环境质量检测中心：

若其人员在用简单的电热板消解样品时，由于消解条件和人员操作对测定结果都有影响，建议每个样品要做平行测定。可以验证一下消解过程中两种酸同时加入，这样可简化消解过程，有利消解条件的稳定。

经过讨论和研究，确认消解样品时必须严格按照操作规程进行，避免样品的溅出。而两种酸同时加入有加大样品溅出的风险，因此仍然采用原先制定的两种酸分别加入的消解方法。

部分水样干扰物质较多，实验室可适量加大焦磷酸钠加入量

（二）延庆县环境保护监测站：

发现检测生活污水和工业废水时，加入 0.50ml 焦磷酸钠溶液，样品回收率较低。

经过讨论和研究，确认以上情况是因为个别水样干扰物质较多造成的，适量多加焦磷酸

纳溶液即可。

(三) 其他对方法适用性、分析步骤、干扰消除等操作细节方面的意见和建议。

(1) 沸水浴时注意防止比色管的管盖被蒸汽顶开，试剂摇匀后开盖放气再放入沸水浴加热。沸水浴注意不能放置过长时间，以防过于冷却造成下一步加酸后反应不能正常进行。

(2) 显色剂溶液的用量对结果影响很大，加入量必须精确，最好用 1ml 刻度吸管加入。

(3) 消解过程中，用 25ml 的烧杯消解，电热板温度不宜太高，防止飞溅损失。

(4) 测定工业废水和生活污水时，因干扰物质较多，可适当增加焦磷酸钠的加入量。

(5) 测定地下水时，若水样偏中性，可以采用适当增加乙酸—乙酸钠缓冲液的加入量，调节 pH，不需要另外加入氢氧化钠调节。

7 与开题报告的差异说明

(一) 适用范围、方法原理部分的改动

根据专家意见，“本标准规定了测定水中钴的 5-氯-2-(吡啶偶氮)-1, 3-二氨基苯分光光度法。本标准适用于地表水、地下水、工业废水和生活污水中钴的测定。”改为“本标准规定了测定水中溶解态和钴的 5-氯-2-(吡啶偶氮)-1, 3-二氨基苯分光光度法。本标准适用于地表水、地下水、工业废水和生活污水中钴的测定。”

根据方法验证得到了新的方法检出限、测定下限，因此原暂行标准中适用范围部分“当取样体积为 10ml，方法检出限为 0.007mg/L，测定下限为 0.02 mg/L，测定上限为 0.16 mg/L。”改为“不经预富集，当取样体积为 8ml 时，方法检出限为 0.007mg/L 测定下限为 0.028mg/L，测定上限为 0.50mg/L。”

仅采用 XAD-2 型树脂预富集是因为相比较巯基棉进行预富集而言，此方法操作更便捷、所用试剂材料也更经济，实用性好。因此原暂行标准中方法原理部分“钴浓度在 0.02~0.16 mg/L 范围内符合朗伯比尔定律。水中钴含量低于 0.02 mg/L 时，用巯基棉或 XAD-2 型大孔网状树脂预富集后，”改为“取样体积为 8ml 时，钴浓度在 0.028~0.50 mg/L 范围内符合朗伯比尔定律。水中钴含量低于 0.028mg/L 时，用 XAD-2 型大孔网状树脂预富集后，”。

(二) 干扰和消除部分的改动

(1) 内容的改动

对原暂行方法的干扰和消除部分进行了完善和补充。原暂行标准中干扰和消除部分“不经预富集处理，碱金属及碱土金属不干扰测定。当 Fe^{3+} 含量大于 0.006mg， Cr^{3+} 含量大于 0.001mg 时产生正干扰。 Fe^{3+} 的干扰可在 pH=5~6 时加入适量焦磷酸钠溶液至铁棕色消失后，再加入 2.5ml 来掩蔽； Cr^{3+} 干扰可通过 HNO_3 - HCl - HClO_4 消解挥发除去。某些重金属离子与

5-C1-PADAB 显色干扰钴的测定,但在显色完成后,加 HCl 至呈强酸性可分解褪色而消除其干扰,而此时钴络合物十分稳定,不受影响。大量 Fe^{2+} 、 Cr^{6+} 存在会产生负干扰,也可用 $\text{HNO}_3\text{-HCl-HClO}_4$ 消解,通过氧化、掩蔽和挥发分别除去。 SO_4^{2-} 、 Cl^- 、 PO_4^{3-} 、 NO_3^- 、 Br^- 、 ClO_4^- 、酒石酸根等不干扰测定。柠檬酸根使钴显色不完全。若用巯基棉进行预富集,加入适量酒石酸盐可以防止锰、铁在 $\text{pH}=9$ 时水解形成胶体,其余金属离子都可分离除去,不产生干扰。柠檬酸、半胱氨酸等有机络合剂不影响 Co^{2+} 的吸附。若用 XAD-2 型大孔网状树脂预富集,其干扰和消除方法与不经预富集处理相同。”修改为“当 Fe^{2+} 含量大于 0.1mg 时有负干扰,消解后加入 0.5ml 焦磷酸钠 (4.14) 可以去除 Fe^{2+} 含量在 $0.1\text{mg}\sim 0.3\text{mg}$ 的干扰。 Cr^{3+} 含量大于 $0.5\mu\text{g}$ 时有正干扰,消解后加入 0.5ml 焦磷酸钠 (4.14) 可以去除 Cr^{3+} 含量在 $0.5\mu\text{g}\sim 1.5\mu\text{g}$ 的干扰。 Fe^{3+} 含量大于 $4\mu\text{g}$ 以上有正干扰,足量的焦磷酸钠可以去除干扰 ($\text{pH}=5\sim 6$ 时加入适量焦磷酸钠溶液至铁棕色消失后,再加入 2.5ml 来掩蔽)。当 Cr^{6+} 含量大于 $2\mu\text{g}$ 时有负干扰,加入 0.5ml 焦磷酸钠 (4.14) 可以去除 Cr^{6+} 含量在 $2\mu\text{g}\sim 4\mu\text{g}$ 的干扰。当 Cu^{2+} 含量大于 $0.5\mu\text{g}$ 时有负干扰,加入 0.5ml 焦磷酸钠(4.14)可以去除 Cu^{2+} 含量在 $0.5\mu\text{g}\sim 1.5\mu\text{g}$ 的干扰。 Al 、 Cd 、 Zn 、 Mg 、 Ca 、 Ni 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 、 PO_4^{3-} 、 NO_3^- 、 Br^- 、 ClO_4^- 等不干扰测定。若用 XAD-2 型大孔网状树脂预富集,其干扰和消除方法与不经预富集处理相同。”

(2) 试剂和材料部分的改动

原暂行标准中“称取 0.10g 5-C1-PADAB,”改为“称取 0.05g 5-C1-PADAB,”。因为将显色剂的剂量减半是更合适的用量,而且可以节省试剂的消耗。

由于只采用 XAD-2 型打孔网状树脂进行预富集,不再采取巯基棉法,因此原暂行标准中的“巯基乙酸、乙醚、酒石酸铵溶液、硫代硫酸钠溶液、氯化铵-氨水缓冲溶液、巯基棉”等试剂不再需要准备。

原暂行标准中“20%质量浓度的氢氧化钠溶液”,根据实验情况进行优化,改为采用“40%质量浓度的氢氧化钠溶液”

原暂行标准中“将 XAD-2 型树脂用甲醇浸泡 (淹没树脂) 24h,然后过滤,用 3mol/L 盐酸(4.11)溶液洗涤数次,再用氨水(4.9)冲洗数次,最后用蒸馏水洗至中性。”改为“将 XAD-2 型树脂用乙醇浸泡 (淹没树脂) 1~2h,再用大量蒸馏水反复洗涤 4~6 次,至树脂中已无明显乙醇气味方可使用。”因为原方法用到甲醇的毒性较大,且原方法操作更为繁琐。

(三) 仪器和设备部分的改动

原暂行标准中“内填 0.25g 巯基棉或 0.5g 树脂。”改为“内填 3.5cm 高度的 XAD-2 型树脂。”因为该树脂使用时比较潮湿,富含较多水分,所以采用旧法称取树脂时称量不易精准,

称量后移入萃取柱的过程中容易损耗树脂，且实际操作过程比较复杂。实际实验表明填充 3.5cm 高度的树脂是合适的填充量，避免了称量后移入萃取柱过程中的损耗，且操作便捷。

（四）样品的采集和保存部分的改动

对原暂行方法的样品的采集和保存部分进行了完善，添加“可保存时间不多于 4 天。”

（五）试样的制备的改动

由于方法检出限的变化，原暂行方法“对于含钴量在 0.02mg/L 以下的样品，需进行预富集。”改为“对于取样体积为 8ml 时，钴浓度在 0.028mg/L 以下的样品，需进行预富集。”

由于只采用 XAD-2 型打孔网状树脂进行预富集，不再采取巯基棉法，因此删除“巯基棉法预富集”这一部分的内容。

原暂行标准中“冷却后用 20%NaOH 溶液调节 pH 至 10，”改为“趁热用 40%NaOH 溶液调节 pH 至 10，”，因为如果待冷却后再加入 NaOH 溶液将导致后续反应无法顺利进行。

本方法建立了旨在扩大方法检出限的预富集内容是因为地下水质量标准的限值规定较低，而地下水样品成分一般不会复杂到需要消解的程度。本标准的消解方法只是主要针对含有机质较高的地表水和污水，且本方法对地下水样品进行消解后再进行富集，将造成样品损失过多，难以得到有效数据。因此删除了原暂行标准中“若水样中含有机质或其他杂质，应事先进行消解，再进行预富集。”

增加了必要的注意事项，即“注：地下水样品矿物质含量高，加入氢氧化钠溶液后容易产生沉淀。如产生大量沉淀，应用离心方法去除沉淀，离心后剩余的沉淀残渣用蒸馏水洗涤 2~3 次后弃去，洗涤液并入准备富集的水样。”

（六）分析步骤部分的改动

将原暂行方法“冷却至室温后，加入 10ml (1+1) HCl 溶液”改为“趁热加入 10ml (1+1) HCl 溶液”，因为若待样品溶液冷却至室温后再加入 HCl 溶液，将导致后续反应无法顺利进行。

将原暂行方法“吸取清洁水样 2~10ml”改为“吸取清洁水样 1~8ml”，因为改动后的取样体积更符合实际工作需要。

（七）精密度、准确度部分的改动

根据方法验证得到了新的关于精密度和准确度的数据。因此将原暂行方法“含钴浓度为 0.001mg/L~0.130mg/L 的地下水、地表水和工业废水统一样品进行测定”改为“对含钴浓度为 0.002mg/L~0.130mg/L 的地下水、地表水和工业废水统一样品进行测定”；将“实验室间相对标准偏差为 0.2%~23.0%”改为“实验室间相对标准偏差为 1.0%~4.6%”；将“加标

回收率为 90%~120%”改为“加标回收率为 93%~106%”；将“六个实验室对含钴浓度为 0.099 mg/L 标准物质进行测定,相对误差为-5%~2%”改为“六个实验室对含钴浓度为(0.141 ±0.013) mg/L 的标准物质进行测定,相对误差为-2.13%~3.55%,六个实验室对含钴浓度为 (1.15±0.08) mg/L 的标准物质进行测定,相对误差为-0.87%~1.74%”。

(八) 质量保证和质量控制部分的改动

按照技术内容,并依据《环境监测 分析方法标准修订技术导则》(HJ168-2010)的要求,增加了“质量保证和质量控制”这部分内容。

(九) 开题报告时建议改动但未改动的部分

开题报告时,有专家建议研究增加“微波消解”的方法。经过研究和实验,发现微波消解所用消解管至少应加入 8ml 的试剂,而本方法受方法条件限制最高可加入 8ml 的水样品,当用蒸馏水冲洗消解管后,最终得到的消解后样品总体积必然超出方法取样量上线。因此,采用微波消解法须先将样品进行稀释处理,消解后再按稀释比例取部分消解后样品。或者不将样品进行稀释处理,而采用消解后再富集的方法来保证样品最后体积小于 8ml。试验后发现,但这样做将使实验预处理步骤过于繁复,准确度和精密度都将受到很大影响。而本标准的消解方法只是主要针对含有机质较高的地表水和污水,实际工作中的水体含钴量十分微小,采用微波消解法相当于将样品进行了稀释处理,使得测定结果难以达到满意的准确度。因为对于本方法来说,微波消解过程比电热板消解过程耗时更多,实验操作更为繁琐,且实验准确度难以得到保证,所以未采用微波消解的方法。

8 参考文献

- [1] 王翔朴,王营通,李珏声 主编.卫生学大辞典.青岛: 青岛出版社.2000:266-267.
- [2] 杨再福,印惠君.重金属汞和钴对草鱼卵子孵化的影响.农业环境保护[J].2002,21(1): 79-80.
- [3] GB3838-2002 地表水环境质量标准.
- [4] GB/T14848-93 地下水质量标准.
- [5] 陶瓷工业污染物排放标准GB25464-2010
- [6] 铜、镍、钴工业污染物排放标准GB25467-2010
- [7]Water quality — Determination of cobalt, nickel, copper, zinc, cadmium and lead — Flame atomic absorption spectrometric methods (ISO 8288) .
- [8] EPA Method 219.1 Cobalt (Atomic Absorption, Direct Aspiration) .

- [9] EPA Method 219.2 Cobalt (Atomic Absorption, Furnace Technique) .
- [10] EPA Method 200.2 Sample Preparation Procedure For Spectrochemical Determination Of Total Recoverable Elements.
- [11] ASTM D3558 - 08 Standard Test Methods for Cobalt in Water.
- [12] 郑李平.痕量钴的分析方法现状.合肥教育学院学报[J].2001,18(4):42-45.
- [13] GB5750.6-2006 生活饮用水卫生标准检验方法 金属指标.
- [14]水和废水监测分析方法(第四版)(增补版) .
- [15]高筠.分光光度法测定微量钴.河北理工学院学报[J].2001,23(2):66-73.
- [16]朱美华,王虹.用于测定水中钴的5-CL-PADAB分光光度法的验证.陕西环境[J].1994,1(2):18-23.

附一：

方法验证报告

方法名称：水质 钴的测定 5-氯-2-(吡啶偶氮)-1,3-二氨基苯分光光度法

项目主编单位：北京市环境保护监测中心

验证单位：清华大学环境质量检测中心、北京市康居环境监测站、北京市朝阳区环
境监测站、北京华测北方检测技术有限公司、延庆县环境监测站、
北京市环境保护监测中心

项目负责人及职称：华蕾 研究员

通讯地址：北京市海淀区车公庄西路 14 号 电话：68717226

报告编写人及职称：陆皓昀 助理工程师

报告日期：2011 年 11 月 28 日

1.实验室基本情况:

附表 1-1 参加验证人员登记表

编号	单位	姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	参加分析 工作年份
1	清华大学环境 质量检测中心	陈春红	女	29	助理工程师	农药学	2
		李静	女	39	助理工程师	应用化学	20
2	北京市康居环 境监测站	赵俊	女	47	高级工程师	化工	25
		杜宇	女	30	助理工程师	应用化学	7
		苏荣梅	女	29	工程师	环境科学	4
3	北京市朝阳区环 境监测站	李泓	女	48	高级工程师	分析化学	24
		何颖	女	32	工程师	环境工程	6
		周翀	女	29	工程师	应用化学	4
		曹磊	男	26	助理工程师	高分子工 程与化学	2
4	北京华测北方 检测技术有限 公司	郝志荣	女	27	组长	环境工程	3
		刘鋈	男	25	检测员	材料	2
5	延庆县环境监 测站	赵颖	女	31	工程师	环境保护	11
		杨芸	女	31	助理工程师	法律	10
		刘佳佳	女	25	助理工程师	应用化学	2
6	北京市环境保 护监测中心	陆皓昀	男	26	助理工程师	生物工程	3
		华岚英	女	37	工程师	化学分析	12

附表 1-2 使用仪器登记表

验证试验室	仪器名称	规格型号	性能状况
清华大学环境质量检测中心	紫外可见分光光度计	HACHDR5000	正常
北京市康居环境监测站	可见光分光光度计	721	正常
北京市朝阳区环境监测站	分光光度计	722s	正常
北京华测北方检测技术有限公司	可见分光光度计	T6新悦	正常
延庆县环境监测站	紫外可见分光光度计	TU-1810DASPC	正常
北京市环境保护监测中心	紫外可见分光光度计	DR/4000U	正常

2.方法验证数据汇总:

附表 2-1 方法检出限和测定下限汇总表

实验室号	试样（取样体积为1ml）	
	检出限 (mg/L)	测定下限 (mg/L)
1	0.047	0.188
2	0.022	0.088
3	0.031	0.124
4	0.053	0.212
5	0.057	0.228
6	0.050	0.200
L	6	

结论：取 6 家实验室方法检出限最大值为本方法的检出限，即取样体积为 8ml 时，方法检出限为 0.007 mg/L，测定下限为 0.028 mg/L。

附表 2-2 方法精密度数据汇总表

实验室号	浓度 (0.4mg/l)			浓度 (2mg/l)			浓度 (3.6mg/l)		
	\bar{x}	S_i	RSD_i	\bar{x}	S_i	RSD_i	\bar{x}	S_i	RSD_i
1	0.453	0.012	2.65%	2.00	0.030	1.50%	3.61	0.020	0.55%
2	0.400	0.009	2.25%	1.99	0.031	1.56%	3.63	0.026	0.72%
3	0.404	0.003	0.74%	2.00	0.020	1.02%	3.61	0.010	0.28%
4	0.399	0.012	3.01%	2.00	0.018	0.90%	3.60	0.025	0.69%
5	0.404	0.015	3.71%	1.99	0.027	1.36%	3.59	0.044	1.22%
6	0.429	0.017	3.96%	2.01	0.020	1.00%	3.60	0.011	0.31%
L	6			6			6		
\bar{x}	0.415			2.00			3.61		
S'	0.022			0.008			0.012		
RSD'	5.30%			0.40%			0.33%		
重复性限 r	0.034			0.070			0.070		
再现性限 R	0.068			0.073			0.074		

结论：6 家实验室分别对 3 种浓度的标准样品进行了 6 次平行测试，实验室内标准偏差分别为：0.003~0.017、0.018~0.031、0.010~0.044；实验室间标准偏差为：0.022、0.008、0.012；重复性 r 为：0.034、0.070、0.070；再现性 R 分别为：0.068、0.073、0.074。

附表 2-3 方法准确度数据汇总表

实验室号	(0.141±0.013) mg/l		(1.15±0.08) mg/l	
		RE _i		RE _i
1	0.138	-2.13%	1.14	-0.87%
2	0.144	2.13%	1.17	1.74%
3	0.141	0.00%	1.17	1.74%
4	0.146	3.55%	1.14	-0.87%
5	0.141	0.00%	1.14	-0.87%
6	0.140	-0.70%	1.16	0.90%
L	6		6	
\overline{RE}	0.48%		0.30%	
$S_{\overline{RE}}$	0.020		0.013	

结论：6家实验室分别对2种浓度的标准样品进行了6次平行测试，实验室内相对误差分别为-2.13%~3.55%、-0.87%~1.74%；相对误差最终值分别为：0.48%±0.040%、0.30%±0.026%。

附表 2-4 实际样品加标测试数据汇总表

实验室号	地表水样品	地下水样品	生活污水样品	工业废水样品
	P _i	P _i	P _i	P _i
1	100%	96%	99%	106%
2	99%	106%	94%	95%
3	101%	93%	96%	97%
4	99%	97%	99%	97%
5	99%	101%	97%	98%
6	99%	97%	94%	95%
L	6	6	6	6
\overline{p}	100%	98%	97%	98%
$S_{\overline{p}}$	0.010	0.046	0.023	0.041

结论：6家实验室分别对4种不同类型的水样样品进行了6次加标平行测试，实验室内加标回收率分别为99%~101%、93%~106%、94%~99%、95%~106%；实验室间加标回收率最终值分别为100%±2.0%、98%±9.2%、97%±4.6%、98%±8.2%。

3.方法验证原始数据：

附表 3-1 方法检出限、测定下限测试数据汇总表（原始数据）

单位：mg/L

实验室号	测定值（取样体积为 1ml 时）							\bar{x}_i	S_i	检出限	测定下限
	X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	X_6	X_7				
1	0.394	0.387	0.373	0.421	0.401	0.401	0.407	0.398	0.015	0.047	0.188
2	0.084	0.104	0.094	0.090	0.097	0.101	0.104	0.096	0.007	0.022	0.088
3	0.287	0.292	0.299	0.299	0.315	0.313	0.306	0.302	0.010	0.031	0.124
4	0.291	0.332	0.318	0.284	0.304	0.318	0.298	0.306	0.017	0.053	0.212
5	0.327	0.327	0.306	0.286	0.293	0.333	0.306	0.311	0.018	0.057	0.228
6	0.316	0.309	0.295	0.337	0.288	0.302	0.309	0.308	0.016	0.050	0.200

附表 3-2 精密度测试数据汇总表（0.4 mg/L）（原始数据）

单位：mg/L

实验室号	测定值						\bar{x}_i	S_i	RSDi %
	X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	X_6			
1	0.448	0.435	0.455	0.462	0.448	0.469	0.453	0.012	2.65
2	0.406	0.402	0.392	0.413	0.389	0.395	0.400	0.009	2.25
3	0.400	0.407	0.402	0.407	0.407	0.402	0.404	0.003	0.74
4	0.393	0.386	0.414	0.407	0.386	0.407	0.399	0.012	3.01
5	0.422	0.401	0.395	0.381	0.408	0.415	0.404	0.015	3.71
6	0.429	0.450	0.415	0.415	0.450	0.415	0.429	0.017	3.96

附表 3-3 精密度测试数据汇总表（2.0 mg/L）（原始数据）

单位：mg/L

实验室号	测定值						\bar{x}_i	S_i	RSDi %
	X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	X_6			
1	2.04	1.98	1.98	2.04	2.00	1.98	2.00	0.030	1.50
2	1.97	2.00	2.00	1.95	2.00	2.04	1.99	0.031	1.56
3	1.99	1.97	2.00	1.99	2.03	2.01	2.00	0.020	1.02
4	2.00	2.02	2.01	1.99	1.97	2.01	2.00	0.018	0.90
5	1.95	2.02	1.97	2.00	2.01	1.97	1.99	0.027	1.36
6	1.98	1.99	2.01	2.01	2.03	2.03	2.01	0.020	1.00

附表 3-4 精密度测试数据汇总表 (3.6 mg/L) (原始数据)

单位: mg

实验 室号	测定值						\bar{x}_i	S _i	RSD _i %
	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	X ₆			
1	3.57	3.61	3.61	3.61	3.60	3.63	3.61	0.020	0.55
2	3.64	3.65	3.61	3.59	3.66	3.63	3.63	0.026	0.72
3	3.61	3.62	3.61	3.59	3.61	3.61	3.61	0.010	0.28
4	3.63	3.62	3.59	3.57	3.58	3.62	3.60	0.025	0.69
5	3.54	3.56	3.60	3.63	3.65	3.56	3.59	0.044	1.22
6	3.60	3.59	3.60	3.60	3.61	3.62	3.60	0.011	0.31

附表 3-5 有证标准物质 203605 (0.141±0.013mg/l) 准确度测试数据数据汇总表 (原始数据)

单位: mg

实验 室号	测定值						\bar{x}_i	REi%
	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	X ₆		
1	0.132	0.144	0.139	0.142	0.135	0.133	0.138	-2.13
2	0.142	0.144	0.143	0.142	0.146	0.147	0.144	2.13
3	0.138	0.139	0.145	0.141	0.143	0.139	0.141	0.00
4	0.147	0.147	0.141	0.154	0.134	0.154	0.146	3.55
5	0.135	0.136	0.141	0.148	0.146	0.139	0.141	0.00
6	0.136	0.138	0.145	0.138	0.139	0.145	0.140	-0.70

附表 3-6 有证标准物质 203604 (1.15±0.08mg/l) 准确度测试数据数据汇总表 (原始数据)

单位: mg

实验 室号	测定值						\bar{x}_i	REi%
	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	X ₆		
1	1.11	1.14	1.14	1.14	1.17	1.15	1.14	-0.87
2	1.16	1.17	1.17	1.18	1.16	1.16	1.17	1.74
3	1.13	1.16	1.17	1.18	1.18	1.19	1.17	1.74
4	1.13	1.15	1.14	1.13	1.15	1.14	1.14	-0.87
5	1.16	1.12	1.13	1.18	1.12	1.13	1.14	-0.87
6	1.15	1.15	1.16	1.17	1.16	1.16	1.16	0.90

附表 3-7 实际样品地表水测试数据数据汇总表（原始数据）

单位：mg

实验室号	样品	测定值						\bar{x}_i	\bar{y}_i	μ	P_i
		X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	X ₆				
1	样品	0.346	0.339	0.360	0.339	0.353	0.346	0.347	/	2	100%
	加标样	2.36	2.34	2.36	2.35	2.33	2.28	/	2.34		
2	样品	0.503	0.503	0.476	0.489	0.496	0.510	0.496	/	2	99%
	加标样	2.47	2.46	2.46	2.49	2.48	2.49	/	2.48		
3	样品	0.303	0.297	0.310	0.283	0.303	0.303	0.300	/	2	101%
	加标样	2.32	2.32	2.31	2.33	2.32	2.32	/	2.32		
4	样品	0.468	0.475	0.455	0.468	0.441	0.461	0.50	/	0.50	99%
	加标样	0.939	0.980	0.967	0.960	0.926	0.967	/	0.957		
5	样品	0.437	0.464	0.424	0.477	0.470	0.477	0.458	/	2	99%
	加标样	2.43	2.44	2.44	2.42	2.45	2.43	/	2.44		
6	样品	0.358	0.366	0.366	0.373	0.366	0.358	0.365	/	2	99%
	加标样	2.34	2.34	2.36	2.35	2.33	2.32	/	2.34		

附表 3-8 实际样品地下水测试数据数据汇总表（原始数据）

单位：mg

实验室号	样品	测定值						\bar{x}_i	\bar{y}_i	μ	P_i
		X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	X ₆				
1	样品	1.65	1.26	1.09	1.35	1.16	1.24	1.29	/	2	96%
	加标样	3.21	3.17	3.08	3.44	3.08	3.08	/	3.26		
2	样品	1.16	1.20	1.12	1.02	1.07	0.85	1.07	/	2	106%
	加标样	3.09	3.35	3.49	2.91	3.30	2.99	/	3.19		
3	样品	0.880	0.949	1.02	0.799	0.995	0.961	0.934	/	1	93%
	加标样	1.77	1.82	1.88	1.92	1.90	1.85	/	1.86		
4	样品	2.008	1.921	2.040	2.018	2.008	1.997	1.999	/	0.50	99%
	加标样	2.496	2.540	2.529	2.442	2.464	2.420	/	2.482		
5	样品	0.796	0.752	0.785	0.763	0.819	0.830	0.791	/	2	101%
	加标样	2.78	2.82	2.84	2.75	2.80	2.88	/	2.81		
6	样品	1.18	1.17	1.17	1.21	1.19	1.18	1.18	/	2	97%
	加标样	3.14	3.12	3.11	3.11	3.09	3.12	/	3.12		

附表 3-9 实际样品生活污水测试数据数据汇总表（原始数据）

单位：mg

实验室号	样品	测定值						\bar{x}_i	\bar{y}_i	μ	P_i
		X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	X ₆				
1	样品	0.573	0.581	0.573	0.557	0.493	0.493	0.545	/	2	99%
	加标样	2.60	2.67	2.78	2.22	2.09	2.79	/	2.53		
2	样品	0.348	0.370	0.340	0.333	0.443	0.399	0.372	/	2	94%
	加标样	2.33	2.26	2.49	2.33	2.35	2.34	/	2.35		
3	样品	0.449	0.428	0.442	0.442	0.457	0.449	0.445	/	2	96%
	加标样	2.36	2.36	2.36	2.38	2.38	2.36	/	2.37		
4	样品	0.455	0.448	0.482	0.516	0.475	0.489	0.478	/	0.50	99%
	加标样	0.967	0.980	0.980	0.960	0.953	0.987	/	0.971		
5	样品	0.385	0.343	0.406	0.420	0.469	0.441	0.411	/	2	97%
	加标样	2.31	2.34	2.38	2.35	2.36	2.40	/	2.36		
6	样品	0.443	0.443	0.435	0.450	0.458	0.428	0.443	/	2	94%
	加标样	2.30	2.31	2.33	2.32	2.34	2.33	/	2.32		

附表 3-10 实际样品工业废水测试数据数据汇总表（原始数据）

单位：mg

实验室号	样品	测定值						\bar{x}_i	\bar{y}_i	μ	P_i
		X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	X ₆				
1	样品	0.605	0.565	0.597	0.589	0.613	0.549	0.587	/	2	106%
	加标样	2.90	2.87	2.60	2.13	2.81	2.94	/	2.71		
2	样品	0.546	0.561	0.473	0.488	0.473	0.546	0.514	/	2	95%
	加标样	2.52	2.41	2.53	2.51	2.49	2.47	/	2.49		
3	样品	0.587	0.580	0.609	0.623	0.609	0.616	0.604	/	2	97%
	加标样	2.57	2.57	2.54	2.52	2.56	2.50	/	2.54		
4	样品	0.588	0.580	0.564	0.580	0.580	0.555	0.575	/	0.50	97%
	加标样	1.049	1.066	1.082	1.033	1.049	1.082	/	1.060		
5	样品	0.580	0.559	0.594	0.552	0.545	0.510	0.557	/	2	98%
	加标样	2.52	2.45	2.55	2.48	2.60	2.49	/	2.52		
6	样品	0.615	0.622	0.637	0.644	0.644	0.652	0.636	/	2	95%
	加标样	2.49	2.51	2.50	2.54	2.55	2.57	/	2.53		