
附件七：

《水质 汞、砷、硒、铋和锑的测定
原子荧光法》（征求意见稿）
编制说明

《水质 汞、砷、硒、铋和锑的测定 原子荧光法》
标准编制组
二〇一二年六月

项目名称：水质 汞、砷、硒、铋、锑的测定 氢化物发生原子荧光法

项目统一编号：953

项目承担单位：南京市环境监测中心站

编制组主要成员：许建华、杜青、杨丽莉、陈妍妍、李文峻、任兰、
杨正标

标准所技术管理负责人：黄翠芳、周羽化

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.....	1
2.1 被测对象的环境危害.....	1
2.2 相关环保标准和环保工作的需要.....	2
3 国内外相关分析方法研究.....	5
3.1 国外相关分析方法研究.....	5
3.2 国内相关分析方法研究.....	4
3.3 污染物分析方法的最新研究进展.....	5
4 标准制订的基本原则和技术路线.....	5
4.1 标准制订的基本原则.....	5
4.2 标准制订的技术路线.....	5
5 方法研究报告.....	6
5.1 方法研究的目标.....	6
5.2 方法原理.....	7
5.3 试剂和材料.....	7
5.4 仪器和设备.....	7
5.5 样品.....	8
5.6 分析步骤.....	8
5.7 结果计算与表示.....	11
5.8 质量保证和质量控制.....	12
5.9 注意事项.....	12
5.10 方法检出限和测定下限.....	12
5.11 方法精密度和准确度.....	13
6 方法验证	17
6.1 方法验证方案.....	17
6.2 方法验证过程.....	18
6.3 方法验证结论.....	19
7 参考文献	19
附一：方法验证报告.....	21

《水质 汞、砷、硒、铋和锑的测定 原子荧光法》 编制说明

1 项目背景

1.1 任务来源

2007年6月，原国家环境保护总局以《关于下达2007年度国家环境保护标准制修订项目计划的通知》（环办函[2007]544号），下达了《水质 汞、砷、硒、铋和锑测定 氢化物发生原子荧光法》国家环境保护标准制定计划，项目统一编号为：953，本标准制定任务的承担单位为南京市环境监测中心站。

1.2 工作过程

2007年6月，接到任务后成立标准编制组。2007年7月~12月，查阅国内外有关资料，进行认真分析；购买实验用主要标准物质及标准样品。

2007年10月~2009年10月，制定总的技术路线，进行实验方法研究，确定出分析方法的分析条件以及质量控制/质量保证的方法，编写《水质 汞、砷、硒、铋和锑测定 氢化物发生原子荧光法》标准开题论证报告。

2010年10月14日，环境保护部科技标准司组织召开了《水质 汞、砷、硒、铋和锑测定 氢化物发生原子荧光法》开题论证会，建议将标准名称修改为“水质 汞、砷、硒、铋和锑的测定 原子荧光法”。2010年11月~2010年12月，对开题论证会的意见加以梳理、讨论，进一步做补充实验，完善不够明确的环节和步骤。

2010年12月~2011年3月，根据《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ168-2010）的要求，组织6家有资质的实验室进行实验方法的验证。

2011年5月，汇总统计验证数据，编写《水质 汞、砷、硒、铋和锑测定 原子荧光法》的征求意见稿及编制说明（含方法验证报告）。

2 标准制修订的必要性分析

2.1 被测对象的环境危害

汞、砷、硒、铋、锑属金属类无机污染物。汞（Hg）及其化合物属于剧毒物质，进入水体的无机汞离子可转变为毒性更大的有机汞，经食物链进入人体，引起全身中毒，著名的日本水俣病就是由于汞污染所致；砷（As）是人体非必需元素，元素砷的毒性较低而砷的化合物均有剧毒；微量硒（Se）是生物体必需的营养元素，但其有用性和致毒性之间的界限很窄，

过量的硒能引起中毒，使人出现脱发、脱指甲、四肢发麻甚至偏瘫等病症；铋（Bi）是人体非必需的有毒元素，主要累积在哺乳动物的肾脏，造成病变。锑（Sb）为银白色金属，在自然界中主要以三价、五价、负三价形式存在，负三价锑的氢化物毒性剧烈。

2.2 相关环保标准和环保工作的需要

我国对汞和砷有污染排放标准和环境质量标准，硒和锑有环境质量标准无排放标准，铋暂缺排放标准和环境质量标准见下表。执行标准须依靠测定浓度，制定标准也离不开了对污染物测定方法标准。因此分析方法标准制定是环保工作的需要。

表1 水环境保护标准中涉及汞的标准限值情况 单位：mg/L

标准号	标准名称	标准值
GB 3097-1997	海水水质标准	I类 0.00005; II类、III类 0.0002; IV类 0.0005
GB 3838-2002	地表水环境质量标准	I类、II类 0.00005、III类、IV类、V类 0.001
GB 5084-2005	农田灌溉水质标准	0.001（水作、旱作、蔬菜）
GB5085.3-2007	危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别	0.1
GB 5749-2006	生活饮用水卫生标准	0.001
GB 8978-1996	污水综合排放标准	0.05
GB 11607-89	渔业水质标准	0.0005
GB/T 14848-93	地下水质量标准	I类、II类 0.00005; III类、IV类 0.001; V类>0.001
GB 15581-95	烧碱、聚氯乙烯工业水污染物排放标准	烧碱工业：0.05(1989年1月1日前); 0.005(1989年1月1日至1996年6月30日) 聚氯乙烯工业：0.05(1989年1月1日前); 0.03(1989年1月1日至1996年6月30日); 0.005(1996年7月1日起)
GB 18466-2005	医疗机构水污染排放标准	0.05
GB 18918-2002	城镇污水处理厂污染物排放标准	0.001
GB18486-2001	污水海洋处置工程污染控制标准	0.05
GB/T 18921-2002	城市污水再生利用景观环境用水水质标准	0.01
GB 20426-2006	煤电工业污染物排放标准	0.05
GB 21900-2008	电镀污染物排放标准	现有企业（0.05）、新建企业（0.01）、特别排放（0.005）
GB 21904-2008	化学合成类制药工业	现有企业（0.05）、新建企业（0.05）、特别排放（0.05）
GB 21906-2008	中药类制药工业	现有企业（0.05）、新建企业（0.05）、特别排放（0.01）

GB 25463-2010	油墨工业水污染排放标准	现有企业 (0.002)、新建企业 (0.002)、特别排放 (0.001)
GB 25466-2010	铅、锌工业污染物排放标准	现有企业 (0.05)、新建企业 (0.03)、特别排放 (0.01)
GB 25467-2010	铜、镍、钴工业污染物排放标准	现有企业 (0.05)、新建企业 (0.05)、特别排放 (0.01)
GB 26452-2011	钒工业污染物排放标准	现有企业 (0.05)、新建企业 (0.03)、特别排放 (0.01)
CJ 94-2005	饮用净水水质标准	0.001
CJ/T 206-2005	城市供水水质标准	0.001
CJ 3082-1999	污水排入城市下水道水质标准	0.05

表2 水环境保护标准中涉及砷的标准限值情况

单位: mg/L

标准号	标准名称	标准值
GB 3097-1997	海水水质标准	I类 0.020; II类 0.030; III类 0.050; IV类 0.050;
GB3838-2002	地表水环境质量标准	I类 0.05; II类 0.05; III类 0.05; IV类 0.1; V类 0.1
GB5084-2005	农田灌溉水质标准	水作 0.05; 旱作 0.1; 蔬菜 0.05
GB5085.3-2007	危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别	5
GB 5749-2006	生活饮用水卫生标准	0.01; 农村小型集中式供水和分散式供水: 0.05
GB 8978-1996	污水综合排放标准	0.5
GB 11607-89	渔业水质标准	0.05
GB/T 14848-93	地下水质量标准	I类 0.005; II类 0.01; III类 0.05; IV类 0.05; V类>0.05
GB 15580-2011	磷肥工业水污染物排放标准	现有企业 (0.5)、新建企业 (0.3)、特别排放 (0.1)
GB 18466-2005	医疗机构水污染排放标准	0.5
GB18486-2001	污水海洋处置工程污染控制标准	0.5
GB 18918-2002	城镇污水处理厂污染物排放标准	0.1
GB/T 18921-2002	城市污水再生利用景观环境用水水质标准	0.5
GB 20426-2006	煤碳工业污染物排放标准	0.5
GB 21904-2008	化学合成类制药工业	现有企业 (0.5)、新建企业 (0.5)、特别排放 (0.3)
GB 21906-2008	中药类制药工业	现有企业 (0.5)、新建企业 (0.5)、特别排放 (0.1)
GB 25466-2010	铅、锌工业污染物排放标准	现有企业 (0.5)、新建企业 (0.3)、特别排放 (0.1)
GB25467-2010	铜、镍、钴工业污染物排放标准	现有企业 (0.5)、新建企业 (0.5)、特别排放 (0.1)
GB26452-2011	钒工业污染物排放标准	现有企业 (0.5)、新建企业 (0.2)、特别排放 (0.1)

GB 26132-2010	硫酸工业污染物排放标准	现有企业 (0.5)、新建企业 (0.3)、特别排放 (0.1)
GB 26451-2011	稀土工业污染物排放标准	现有企业 (0.3)、新建企业 (0.1)、特别排放 (0.05)
GB 26452-2011	钒工业污染物排放标准	现有企业 (0.5)、新建企业 (0.2)、特别排放 (0.1)
CJ 94-2005	饮用净水水质标准	0.01
CJ/T 206-2005	城市供水水质标准	0.01
CJ 3082-1999	污水排入城市下水道水质标准	0.5

表3 水环境保护标准中涉及硒的标准限值情况

单位: mg/L

标准号	标准名称	标准值
GB 3097-1997	海水水质标准	I类 0.010; II类 0.020; III类 0.020; IV类 0.050
GB 3838-2002	地表水环境质量标准	I类 0.01; II类 0.01; III类 0.01; IV类 0.02; V类 0.02
GB 5084-2005	农田灌溉水质标准	0.02
GB5085.3-2007	危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别	1
GB 5749-2006	生活饮用水卫生标准	0.01/0.005
GB/T 14848-93	地下水质量标准	I类 0.01; II类 0.01; III类 0.01; IV类 0.1; V > 0.02
GB18486-2001	污水海洋处置工程污染控制标准	1.0
GB 18918-2002	城镇污水处理厂污染物排放标准	0.1
GB/T 18921-2002	城市污水再生利用景观环境用水水质标准	0.1
CJ 94-2005	饮用净水水质标准	0.01
CJ/T 206-2005	城市供水水质标准	0.01
CJ 3082-1999	污水排入城市下水道水质标准	2.0

表4 水环境保护标准中涉及锑的标准限值情况

单位: mg/L

标准号	标准名称	标准值
GB 3838-2002	地表水环境质量标准	0.005
GB 5749-2006	生活饮用水卫生标准	0.005
CJ/T 206-2005	城市供水水质标准	0.005
CJ 3082-1999	污水排入城市下水道水质标准	1.0

3 国内外相关分析方法研究

3.1 国外相关分析方法研究

国外与环境相关HG-AFS的标准法规同其它种类方法相比数量极少，检索到相近方法有五个。

(1) ISO 17852:2006 Water quality -- Determination of mercury -- Method using atomic fluorescence spectrometry, 采用传统的原子荧光分析方法测定水中汞含量, 但是没有运用氢化物发生方法对样品处理, 适用于饮用水、地表水、地下水和雨水测定, 采用消解前处理后还可测定工业和城市污水, 测定范围10ng/L到10 μ g/L, 检出限可达1ng/L。

(2) EPA 1631, Mercury in Water by Oxidation, Purge and Trap, and Cold Vapor Atomic Fluorescence Spectrometry, 美国EPA1631采用汞氧化、净化、富集、冷蒸汽原子荧光光谱仪测定水中汞, 也没有采用氢化物发生方法对样品处理, 虽然达到了极低的检出限, 但方法步骤多过程长, 本方法适用于包括海水和污水的水样, 测定范围0.5ng/L到100ng/L, 检出限可达0.2ng/L。

(3) EPA 1632, Chemical Speciation of Arsenic in Water and Tissue by Hydride Generation Quartz Furnace Atomic Absorption, 氢化物发生石英炉原子吸收法测定水中的无机砷, 采用的是氢化物发生法将待测组分砷从基质中分离出来, 但测定方法采用的是原子吸收而不是灵敏度更高的原子荧光。氢化物发生石英炉法测定水中的无机砷, 水中砷测定范围0.01 μ g/L到50 μ g/L。

(4) ISO/CD 17378-1 Water quality -- Determination of arsenic and antimony -- Part 1: Method using hydride generation atomic fluorescence spectrometry (HG-AFS), 运用氢化物发生原子荧光法测定水中砷和锑, 但该标准还处于制定阶段。

(5) ISO/CD 17379-1 Water quality -- Determination of selenium -- Part 1: Method using hydride generation atomic fluorescence spectrometry (HG-AFS), 运用氢化物发生原子荧光法测定水中硒, 但该标准也处于制订阶段, 尚未发布。

3.2 国内相关分析方法研究

从六十年代初期 Winefordner 和 Vickers 提出原子荧光光谱法 (AFS) 以来, AFS 已走过了三十多年的发展道路。1969 年, Holak 把经典的砷化氢发生反应与原子光谱法相结合, 创立了氢化物发生-原子光谱分析 (HG-AFS) 的联用技术。郭小伟等人亦开展了这方面的研究, 针对 HG-AFS 分析技术中的主要矛盾进行了一系列的工作, 1977 年开始建立了以无电极灯为光源的无色散原子荧光实验系统, 并开始了 HG-AFS 的研究工作。针对国外装置复杂以及光

谱干扰的问题，提出了利用 KBH_4 与酸反应产生的氢气来产生氩氢小火焰，大大简化了装置，这种技术在约十年后国外才开始发现及应用。九十年代初 HG-AFS 商业产品开始投入使用，在地质、环保、卫生和商检等领域有较广泛的应用，有些成为国家标准方法。

相关的现有HG-AFS国家标准有：GB/T-8538-2008 饮用天然矿泉水检验法—氢化物发生原子荧光测定硒、砷和铋。该标准硒、砷和铋测定下限分别是 $0.25\mu\text{g/L}$ 、 $0.4\mu\text{g/L}$ 和 $0.25\mu\text{g/L}$ ，相对标准偏差范围分别为1.4%-23.7%、3.0%-6.3%和2.9-13.2%，加标回收率范围分别为87.8%-111%、68.4%-101%和92%-116%，一般金属离子没有干扰。

铋的测定方法国内有报道，如：何炼等“氢化物发生原子荧光光谱法测定化探样品中的铋和硒”（《地质与资源》，第13卷第9期2004年9月），汤志勇等“碱性体系在线氢化物发生原子荧光光谱法测定铜矿石中痕量砷铋铋”（《岩矿测试》第17卷第49期1998年12月。测定的对象是地矿样品，而不是水，且没有上升到国家标准分析方法。

水中汞的环境测定方法标准有两个：“水质 总汞的测定 冷原子吸收分光光度法”（HJ 597-2011）和“水质 汞的测定 冷原子荧光法（试行）”（HJ/T 341-2007），两者测定的对象都是水，测定原理前者是原子吸收后者是原子荧光，后者测定下限低于前者，但可增加取样体积降低测定下限。HJ/T 341与本制定标准原理相同，但测定时的还原剂不同，HJ/T 341采用的是氯化亚锡，而本标准采用的是硼氢化钾，相比而言硼氢化钾比氯化亚锡更为有利，不但配制操作方便，而且减少锡污染排放；本标准测定包括汞在内的五个目标元素，而HJ/T 341只测定汞一个元素。

3.3 污染物分析方法的最新研究进展

自然环境中汞、砷、硒、铋和铊含量很低，一般处在微量和痕量级之上，对这些元素的测定方法主要有原子吸收分光光度法、等离子发射光谱法和氢化物—原子荧光光谱法

（HG-AFS）。采用原子吸收和等离子发射光谱法在理论上虽然可以测定汞、砷、硒、铋和铊，但是仪器的设备投资大、测定的灵敏度较低、测定的检出下限高，不能满足环境监测要求，虽然可以增加氢化物法的附件，提高灵敏度、减低检出下限，但是仪器成本进一步提高，切换方式的改变，费时费力，进一步提高了样品的测定成本。对环境中汞、砷、硒、铋和铊的测定，HG-AFS是首选方法，不但仪器投资费用相对较低，仪器操作使用简单，分析成本低，而且灵敏度高、检出下限低，可以测出ppb~ppt级含量，非常适合环境样品的监测分析。

HG-AFS是一种新的联用分析技术，它集中了氢化物发生技术和结构简单的无色散原子荧光光谱仪的优点：利用氢化物发生技术使待测元素与绝大多数的基体元素分离，所生成的氢化物可以在氩氢火焰中原子化，而氩氢火焰本身具有很高的荧光效率和较低的背景，测定时

形成的氢化物的元素和汞荧光波长位于紫外波段，而无色散原子荧光仪对紫外区域的检测最为灵敏。因此HG-AFS测定汞、砷、硒、铋和锑等元素具有重现性好、光谱干扰少、线性范围宽和分析速度快等特点。我国在HG-AFS方面无论是仪器开发还是实际应用都处于国际先进水平。

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

(1) 本标准方法的制定应符合《国家环境保护方法制修订工作管理办法》、《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168-2010)和《国家环境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；

(2) 既参考国外最新的方法技术，又考虑国内现有监测机构的监测能力和实际情况，确保本方法的科学性、先进性、可行性和可操作性。

(3) 本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，具有普遍适用性，易于推广应用。

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。

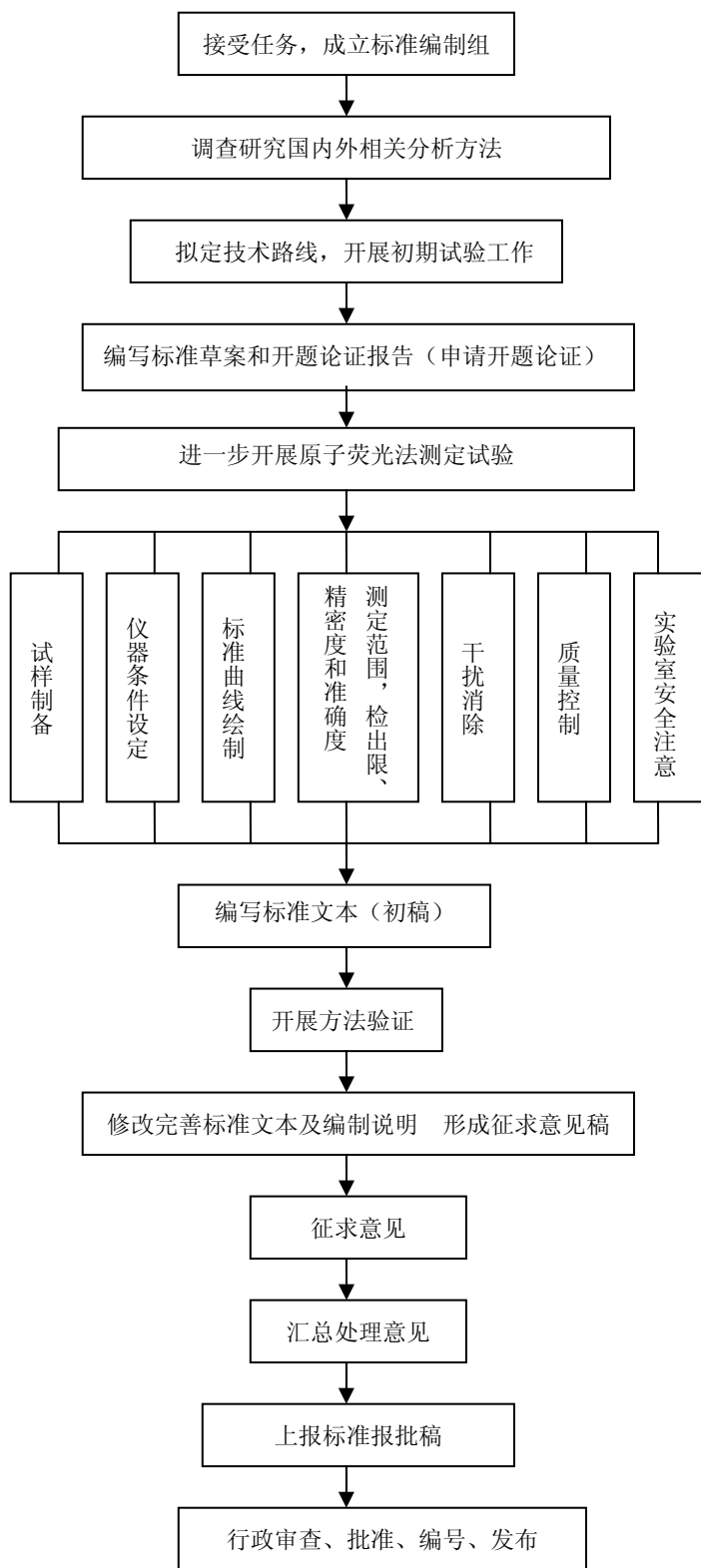


图1 标准制定的技术路线图

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汞、砷、硒、铋和锑的原子荧光法。

本标准适用于地表水和地下水中痕量汞、砷、硒、铋和锑的测定，在分析步骤中有消解过程并干扰少，经验证对海水、一般的生活污水和工业废水样品也可采用本方法。

当取样量为5ml时，本方法的检出限，汞为0.04 $\mu\text{g/L}$ 、砷为0.30 $\mu\text{g/L}$ 、硒为0.34 $\mu\text{g/L}$ 、铋为0.16 $\mu\text{g/L}$ 、锑为0.17 $\mu\text{g/L}$ ；本方法测定下限，汞为0.16 $\mu\text{g/L}$ 、砷为1.20 $\mu\text{g/L}$ 、硒为1.36 $\mu\text{g/L}$ 、铋为0.64 $\mu\text{g/L}$ 、锑为0.68 $\mu\text{g/L}$ 。基本能满足我国《地表水环境质量标准》（I类和II类地表水汞除外）、《地下水质量标准》（I类地下水汞除外）、《生活饮用水水质标准》、《渔业水质标准》、和《海水水质标准》、《污水综合排放标准》、《铅、锌工业污染物排放标准》、《铜、镍、钴工业污染物排放标准》、《硫酸工业污染物排放标准》、《稀土工业污染物排放标准》、《钒工业污染物排放标准》和《磷肥工业水污染物排放标准》等标准中对相应污染物测定限值的要求。本标准汞测定下限为0.16 $\mu\text{g/L}$ 相对较高，故不适用于I类地下水、I类和II类地表水中汞的测定，对I类地下水、I类和II类地表水可采用《水质 总汞的测定 冷原子吸收分光光度法》（HJ597-2011）或《水质 总汞的测定 冷原子荧光法》（HJ/T341-2007）测定汞。

由六家实验室对水样品五种元素（汞、砷、硒、铋、锑）含量的进行共同试验，算得汞、砷、硒、铋和锑的精密度和准确度。经过验证，方法的主要特性指标均能达到预期要求。

5.2 方法原理

水样消解后，待测目标元素均以高价离子态存在，在盐酸介质中加入硫脲-抗坏血酸混合溶液，将硒（VI）还原为硒（IV），将砷（V）、铋（V）和锑（V）还原为砷（III）、铋（III）和锑（III），消解后汞待测液中不加还原剂，汞仍以高价离子存在。

其后分别进入氢化物发生器中，以盐酸溶液为载液，用硼氢化钾溶液为还原剂，生成气态的砷化氢、硒化氢、铋化氢、锑化氢和原子态汞，由氩气作载气带入石英原子化器中，在氩氢火焰中原子化（汞已原子化，仅需氩屏蔽保护）。汞、砷、硒、铋和锑基态原子受相同元素灯的发射光激发产生原子荧光，通过原子荧光光度计测量原子荧光的相对强度。元素在一定浓度范围内其含量与原子荧光的相对强度呈线性关系。

5.3 试剂和材料

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

按照HJ168的要求，列举了试验过程中需要使用的市售试剂、基准试剂、标准溶液以及辅助材料等。如果空白值过高，将影响工作曲线的线性、方法的检出限和测量的准确度。盐酸和硝酸等酸中常含有杂质（砷、汞等），因此在实验之前必须认真挑选低背景的酸。另外要求硼氢化钾含量 $\geq 95\%$ ，硼氢化钾溶液中要加入一定量的氢氧化钾，以保证其溶液的稳定性。

5.4 仪器和设备

5.4.1 原子荧光光度计，需满足如下基本条件：

- 稳定性：30min内零漂 $\leq 5\%$ ，瞬时噪声RSD $\leq 3\%$ ；
- 校准曲线的线性：在仪器最佳工作条件下，相关系数应不小于0.999；
- 检出限：汞 $\leq 0.05\mu\text{g/L}$ ；砷、硒、铋、锑 $\leq 0.2\mu\text{g/L}$ 。

5.4.2 元素灯（汞、砷、硒、铋、锑）

5.4.3 高纯氩气钢瓶（带氧气减压表）

5.4.4 恒温水浴、电热板或相当的加热装置。

5.4.6 一般实验室常用仪器和设备。

5.5 样品

测定清洁的地表水和地下水等水样中可溶性汞、砷、硒、铋和锑时，取用经 $0.45\mu\text{m}$ 有机微孔滤膜过滤液。

测定水中砷、硒、铋和锑元素总量时，取50ml水样于100 ml锥形瓶中，加入新配制的硝酸-高氯酸混合酸（1+1）5 ml，于电热板上加热至冒白烟后，取下冷却，再加入（1+1）盐酸溶液5 ml，加热到黄褐色烟冒尽，冷却后用水转移到50 ml容量瓶中，定容，混匀。

测定水样中总汞时，取10 ml水样于10 ml比色管中，加入（1+1）王水溶液1 ml，沸水浴1h，冷却后用水定容，混匀。

以上样品处理方法来自《水和废水监测分析方法》（第四版，中国环境科学出版社）中“原子荧光光谱法测定水中汞、砷、硒、铋、锑”，并通过验证证明可行。

5.6 分析步骤

虽然HG-FAS线性范围很宽，但一般环境样品汞、砷、硒、铋和锑含量很低，并且变化幅度较小，为了提高定量的准确度，作校准曲线时将标准浓度点选择在较低区段，最高点比最低点仅高10倍。

5.6.1 绘制砷、锑、硒和铋校准曲线

准确移取相应量的标准工作溶液于100 ml容量瓶中，加入（1+1）盐酸溶液20ml、5%硫脲+5%抗血酸混合液20 ml，用水定容，摇匀，放置30 min后测定，记录砷、锑、硒和铋各元素相应的相对荧光强度，绘制校准曲线。

5.6.2 绘制汞校准曲线

准确移取相应量的标准工作溶液于100 ml容量瓶中，加入（1+1）王水溶液10 ml，用水定容，摇匀后测定，记录汞的相对荧光强度，绘制校准曲线。

表 4-1 汞 空白值测定及标准曲线的绘制

日期		空白	空白	1	2	3	4	5	6		
第一天	含量 (μg/L)	0.00	0.00	0.10	0.20	0.50	0.70	1.00			
	荧光强度	24.12	28.31	323.92	644.66	1558.51	2147.98	3054.65			
	相关系数	r=0.9999									
第二天	含量 (μg/L)	0.00	0.00	0.10	0.20	0.50	0.70	1.00			
	荧光强度	19.65	21.07	260.47	584.93	1439.64	1971.28	2794.16			
	相关系数	0.9999									
第三天	含量 (μg/L)	0.00	0.00	0.10	0.20	0.50	0.70	1.00			
	荧光强度	57.01	59.13	447.52	805.94	1804.36	2482.78	3456.87			
	相关系数	0.9998									
第四天	含量 (μg/L)	0.00	0.00	0.10	0.20	0.50	0.70	1.00			
	荧光强度	51.81	52.21	264.56	488.48	1150.28	1593.14	2266.05			
	相关系数	0.9999									
第五天	含量 (μg/L)	0.00	0.00	0.10	0.20	0.50	0.70	1.00			
	荧光强度	15.81	16.29	336.37	619.36	1579.3	2206.10	3126.21			
	相关系数	0.9999									
空白测定结果 (μg/L)		第一天		第二天		第三天		第四天		第五天	
		0.12	0.11	0.09	0.10	0.09	0.09	0.10	0.10	0.10	0.10

表 4-2 砷 空白值测定及标准曲线的绘制

日期		空白	空白	1	2	3	4	5	6		
第一天	含量(μg/L)	0.00	0.00	1.00	2.00	5.00	7.00	10.0			
	荧光强度	23.81	27.65	196.76	397.35	962.77	1335.03	1899.50			
	相关系数	0.9999									
第二天	含量(μg/L)	0.00	0.00	1.00	2.00	5.00	7.00	10.0			
	荧光强度	31.94	33.60	218.90	434.89	1026.26	1414.18	2022.22			
	相关系数	0.9999									
第三天	含量(μg/L)	0.00	0.00	1.00	2.00	5.00	7.00	10.0			
	荧光强度	30.56	33.40	218.34	432.54	1014.71	1420.45	2015.69			
	相关系数	0.9999									
第四天	含量(μg/L)	0.00	0.00	1.00	2.00	5.00	7.00	10.0			
	荧光强度	0.000	0.000	229.58	444.65	1091.66	1520.15	2143.20			
	相关系数	0.9999									
第五天	含量(μg/L)	0.00	0.00	1.00	2.00	5.00	7.00	10.0			
	荧光强度	65.28	68.00	272.50	477.94	1126.90	1781.34	2189.16			
	相关系数	0.9999									
空白测定结果 (μg/L)		第一天		第二天		第三天		第四天		第五天	
		1.15	1.13	1.02	1.00	0.99	0.98	0.97	0.98	0.95	0.92

表 4-3 硒 空白值测定及标准曲线的绘制

日期		空白	空白	1	2	3	4	5	6
第一天	含量 ($\mu\text{g/L}$)	0.00	0.00	0.40	0.80	1.20	1.60	2.00	
	荧光强度	7.02	7.28	36.29	64.36	96.92	130.26	156.06	
	相关系数	0.9994							
第二天	含量 ($\mu\text{g/L}$)	0.00	0.00	0.40	0.80	1.20	1.60	2.00	
	荧光强度	3.90	4.38	21.00	39.96	59.73	80.92	99.14	
	相关系数	0.9995							
第三天	含量 ($\mu\text{g/L}$)	0.00	0.00	0.40	0.80	1.20	1.60	2.00	
	荧光强度	0.00	0.00	29.32	56.56	86.84	115.20	143.52	
	相关系数	0.9999							
第四天	含量 ($\mu\text{g/L}$)	0.00	0.00	0.40	0.80	1.20	1.60	2.00	
	荧光强度	1.22	1.26	41.10	73.18	106.58	141.84	176.06	
	相关系数	0.9996							
第五天	含量 ($\mu\text{g/L}$)	0.00	0.00	0.40	0.80	1.20	1.60	2.00	
	荧光强度	0.00	0.00	45.29	85.68	126.18	171.02	209.80	
	相关系数	0.9997							
空白测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	第一天	第二天		第三天		第四天		第五天	
	1.15	1.15	1.05	1.00	0.98	0.97	0.96	0.96	0.92

表 4-4 铈 空白值测定及标准曲线的绘制

日期		空白	空白	1	2	3	4	5	6
第一天	含量 ($\mu\text{g/L}$)	0.00	0.00	1.00	2.00	5.00	7.00	10.0	
	荧光强度	23.91	27.99	178.39	363.58	898.85	1247.50	1775.98	
	相关系数	0.9999							
第二天	含量 ($\mu\text{g/L}$)	0.00	0.00	1.00	2.00	5.00	7.00	10.0	
	荧光强度	28.73	32.12	197.61	391.86	959.67	1338.40	1902.64	
	相关系数	0.9999							
第三天	含量 ($\mu\text{g/L}$)	0.00	0.00	1.00	2.00	5.00	7.00	10.0	
	荧光强度	45.16	45.82	188.93	387.12	925.88	1329.58	1891.65	
	相关系数	0.9999							
第四天	含量 ($\mu\text{g/L}$)	0.00	0.00	1.00	2.00	5.00	7.00	10.0	
	荧光强度	12.96	14.59	226.80	419.82	1048.78	1471.52	2096.56	
	相关系数	0.9999							
第五天	含量 ($\mu\text{g/L}$)	0.00	0.00	1.00	2.00	5.00	7.00	10.0	
	荧光强度	18.06	17.95	198.37	376.24	961.11	1332.78	1930.74	
	相关系数	0.9998							
空白测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	第一天	第二天		第三天		第四天		第五天	
	0.60	0.60	0.56	0.57	0.50	0.49	0.45	0.46	0.42

表 4-5 铋 空白值测定及标准曲线的绘制

日期		空白	空白	1	2	3	4	5	6
第一天	含量($\mu\text{g/L}$)	0.00	0.00	1.00	2.00	5.00	7.00	10.00	
	荧光强度	0.00	0.00	358.87	716.12	1784.46	2503.34	3554.75	
	相关系数	0.9999							
第二天	含量($\mu\text{g/L}$)	0.00	0.00	1.00	2.00	5.00	7.00	10.00	
	荧光强度	4.58	5.28	346.00	684.51	1731.41	2422.59	3404.98	
	相关系数	0.9999							
第三天	含量($\mu\text{g/L}$)	0.00	0.00	1.00	2.00	5.00	7.00	10.00	
	荧光强度	2.96	3.02	387.97	767.91	1836.95	2563.74	3671.30	
	相关系数	0.9999							
第四天	含量($\mu\text{g/L}$)	0.00	0.00	1.00	2.00	5.00	7.00	10.00	
	荧光强度	0.00	0.00	298.33	602.87	1498.53	2090.55	2995.99	
	相关系数	0.9999							
第五天	含量($\mu\text{g/L}$)	0.00	0.00	1.00	2.00	5.00	7.00	10.00	
	荧光强度	0.00	0.00	289.69	563.17	1374.13	1937.58	2794.75	
	相关系数	0.9998							
空白测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	第一天	第二天		第三天		第四天		第五天	
	0.56	0.58	0.52	0.52	0.49	0.50	0.47	0.46	0.43

5.6.3 测定条件

不同型号原子荧光光度计的最佳工作条件不同，应按照仪器使用说明书优化。设定灯电流、负高压等参数应使仪器满足性能要求（稳定性：30min内漂零 $\leq 5\%$ ，瞬时噪声RSD $\leq 3\%$ ；校准曲线的线性相关系数应不小于0.999）。

5.6.4 硼氢化钾溶液A适用于测砷、硒、铋、锑；硼氢化钾溶液B适用于测汞。

5.6.5 硒(VI)不与硼氢化钾反应，会导致测定结果偏低。故测定时将消解好的样品用10%-20%盐酸或5%硫脲+5%抗血酸混合液将硒(VI)还原成硒(IV)。

5.6.6 SbH_3 的生成受室温影响较大。解决途径：实验室安装空调，保证正常室温以利于锑测定。在室温低于 15°C 时，也可于 30°C 水浴中反应15分钟再测定。

5.6.7 《水和废水监测分析方法》（第四版，中国环境科学出版社）“原子荧光光谱法测定水中砷、硒、铋、锑”和郑琳等“氢化物发生中高浓度钴对砷锑铋测定的影响及消除”（《分析测试学报》第28卷第1期，2009年1月）指出HG-FAS测定时，高浓度铜、钴、镍和银离子以及能形成氢化物元素之间的相互作用干扰测定，加入5%硫脲+5%抗血酸，几乎可以消除全部离子的干扰，一般不需采取其它抗干扰方法。

实验室试验表明表4-6中铜、铁、钴、钙、铅以下浓度（单位： mg/L ），对本方法无干扰。150 mg/L 锰对汞、锑和铋测定及100 mg/L 锰对砷测定无干扰，但锰对硒测定影响较大，

0.01~150mg/L 锰对硒测定有负干扰，若水样中锰超过 0.01mg/L 需选用其它测定方法。

表 4-6 干扰实验浓度 (mg/L)

	Cu ²⁺	Fe ³⁺	Mn ²⁺	Co ²⁺	Ca ²⁺	Pb ²⁺
Hg	150	50	150	100	20	20
As	100	50	100	100	20	20
Se	100	50	/	100	20	5
Sb	100	50	150	100	20	10
Bi	150	50	150	100	20	10

用 4%NaCl 溶液替代海水、工业废水和生活污水 (表 4-7) 作汞、砷、硒、铋和锑回收率试验,汞回收率 97%-105%,砷回收率 97%-109%,硒回收率 103%-108%,锑回收率 101%-107%,铋回收率 76%-95% (表 4-8 至表 4-12)。试验表明本方法对模拟海水、工业废水和生活污水有较高的测定回收率,可采用此法测定此类水中汞、砷、硒、铋和锑的含量。

表 4-7 试验水的污染物组成 (除 pH 无单位外,其它单位均为 mg/L)

	pH	化学需氧量	氨氮	悬浮物	石油类	动植物油	苯胺类
4%NaCl 溶液	-	-	-	-	-	-	-
可利亚多元醇	7.96	91	2.12	37	1.4	-	0.18
南京巨龙钢管	6.96	168	22.9	42	0.6	0.6	-
胜科进口	6.79	202	9.76	-	-	-	-
胜科出口	6.80	46	2.74	-	-	-	-
高欣进口	6.79	150	16.2	-	-	-	-
高欣出口	6.72	52	3.01	-	-	-	-

表 4-8 汞回收率试验结果 (μg/L)

HG	样品浓度	第一次			第二次			平均回收率
		加标后测定值	加标应增值	回收率	加标后测定值	加标应增值	回收率	
4%NaCl 溶液	ND	2.07	2.00	104%	6.00	6.00	100%	102%
可利亚多元醇	ND	1.96	2.00	98%	5.84	6.00	97%	98%
南京巨龙钢管	ND	2.03	2.00	102%	6.05	6.00	101%	102%
高欣进口	0.02	2.09	2.00	104%	6.26	6.00	104%	104%
高欣出口	ND	2.07	2.00	104%	6.20	6.00	103%	104%
胜科进口	ND	1.94	2.00	97%	5.86	6.00	98%	97%
胜科出口	ND	2.10	2.00	105%	6.30	6.00	105%	105%

表 4-9 砷回收率试验结果 (μg/L)

AS	样品浓度	第一次			第二次			平均回收率
		加标后测定值	加标应增值	回收率	加标后测定值	加标应增值	回收率	
4%NaCl 溶液	ND	9.92	10.0	99%	41.08	40.0	103%	101%
可利亚多元醇	2.67	13.45	10.0	108%	44.33	40.0	104%	106%

南京巨龙钢管	2.32	12.98	10.0	107%	44.34	40.0	105%	106%
高欣进口	2.78	13.78	10.0	110%	45.49	40.0	107%	109%
高欣出口	1.94	12.40	10.0	105%	43.70	40.0	104%	105%
胜科进口	23.87	32.89	10.0	90%	54.68	30.0	103%	97%
胜科出口	0.54	11.02	10.0	105%	43.14	40.0	107%	106%

表 4-10 硒回收率试验结果 (μg/L)

SE	样品浓度	第一次			第二次			平均回收率
		加标后测定值	加标应增值	回收率	加标后测定值	加标应增值	回收率	
4%NaCl 溶液	0.14	10.48	10.0	103%	31.62	30.0	105%	104%
可利亚多元醇	0.28	10.80	10.0	105%	32.16	30.0	106%	106%
南京巨龙钢管	0.22	11.08	10.0	109%	32.11	30.0	106%	108%
高欣进口	0.28	10.77	10.0	105%	32.52	30.0	107%	106%
高欣出口	0.16	10.57	10.0	104%	33.42	30.0	111%	108%
胜科进口	1.64	11.98	10.0	103%	32.98	30.0	104%	104%
胜科出口	0.28	10.30	10.0	100%	31.64	30.0	105%	103%

表 4-11 锶回收率试验结果 (μg/L)

SB	样品浓度	第一次			第二次			平均回收率
		加标后测定值	加标应增值	回收率	加标后测定值	加标应增值	回收率	
4%NaCl 溶液	ND	9.96	10.0	100%	40.66	40.0	102%	101%
可利亚多元醇	1.54	11.49	10.0	100%	42.22	40.0	102%	101%
南京巨龙钢管	0.90	11.05	10.0	102%	41.93	40.0	103%	103%
高欣进口	1.00	11.60	10.0	106%	44.02	40.0	108%	107%
高欣出口	0.93	11.65	10.0	107%	42.20	40.0	103%	105%
胜科进口	1.00	11.60	10.0	106%	44.02	40.0	108%	107%
胜科出口	0.93	11.65	10.0	107%	42.20	40.0	103%	105%

表 4-12 铋回收率试验结果 (μg/L)

BI	样品浓度	第一次			第二次			平均回收率
		加标后测定值	加标应增值	回收率	加标后测定值	加标应增值	回收率	
4%NaCl 溶液	1.34	10.42	10.0	91%	41.26	40.0	100%	95%
可利亚多元醇	ND	7.94	10.0	79%	35.63	40.0	89%	84%
南京巨龙钢管	ND	8.16	10.0	82%	34.68	40.0	87%	84%
高欣进口	0.08	7.66	10.0	76%	31.02	40.0	77%	77%
高欣出口	ND	7.92	10.0	79%	32.42	40.0	81%	80%
胜科进口	0.83	8.53	10.0	77%	23.51	30.0	76%	76%
胜科出口	0.17	8.68	10.0	85%	32.56	40.0	81%	83%

5.7 结果计算与表示

5.7.1 如果试样在测定之前进行了富集或稀释，应将测定结果除以或乘以一个相应的倍数。

5.7.2 测定结果最多保留三位有效数字，单位以 $\mu\text{g/L}$ 计。

5.8 质量保证和质量控制

本标准依据相关水质监测技术规范 and 六家实验验证结果，给出以下质控措施和规定。

5.8.1 空白试验

每批样品至少做两个全程序空白。空白样品的浓度测定值应小于方法检出限，而且空白平行双样测定值的相对差值应小于50%。

5.8.2 每批样品应至少测定10%加标样品，考查样品测量的准确度，加标回收率范围为90%~110%之间。加标样品与待测样品同步处理，加标量控制在待测物含量的0.5~1.5倍间，并保证加标后的样品测定值不超方法测定上限。

5.8.3 每批样品应至少测定10%的平行双样，样品数小于10个时，应测定一个平行双样。两次平行测定结果的相对偏差应小于等于20%。

5.8.4 校准曲线的相关系数应大于等于0.999。

5.8.5 每批分析20个样品进行一次仪器零点校正，并用校准曲线中间点标准溶液检查核对，其测定结果与最近一次校准该点浓度的相对偏差不大于10%。

5.8.6 实验室分析50个样品，带一个有证标准物质或自配质控样，实验室自行配置的质控样应注意与国家有证标准物质的比对，实验室自行配制的质控样测试结果应控制在90%~110%。

5.9 注意事项

5.9.1 所有实验用器皿均需用硝酸（1+1）溶液浸泡24 h，或用热硝酸荡洗后，先用自来水充分冲洗，再用去离子水过净方可使用。对于新器皿，应作相应的空白检查后才能使用。

5.9.2 对所用的每瓶试剂均应作相应的空白实验，特别是盐酸。配制标准溶液与样品应尽可能使用同一瓶试剂。

5.9.3 配制硼氢化钾溶液时，一定要将硼氢化钾固体溶解在氢氧化钠溶液中，以保证其稳定溶液中如有混浊物时应过滤后使用。

5.9.4 因仪器型号而异，测定条件不尽相同，应根据所用仪器选择合适条件。

5.10 方法检出限和测定下限

5.10.1 方法检出限的确定方法

按照HJ168附录A中的规定，用浓度为预期方法检出限的2~5倍的样品，按照给定分析方法的的全过程进行处理和测定，共进行7次平行测定。方法检出限MDL计算公式如下：

$$MDL = t \times S \quad (3)$$

其中：“t”表示研究值的99%可信度和采用n-1自由度的估计的标准偏差，7次重复测量时t=3.143；“S”表示重复测定7次的标准偏差。

5.10.2 实验室内方法检出限的测定结果

实验室内在水中加入适量的标准溶液配制空白加标样品，进行7次平行测定，实验室内方法检出限、测定下限见表6。

表6 实验室内检出限、测定下限

平行		试样 (μg/L)				
		Hg	As	Se	Sb	Bi
测定结果 (μg/L)	1	0.12	1.14	1.15	0.56	0.60
	2	0.11	1.02	1.05	0.58	0.57
	3	0.10	1.00	1.00	0.52	0.50
	4	0.10	0.99	0.98	0.50	0.49
	5	0.10	0.98	0.96	0.47	0.46
	6	0.09	0.97	0.92	0.43	0.42
	7	0.09	0.94	0.96	0.44	0.42
平均值 \bar{X}_i (μg/L)		0.10	1.00	1.00	0.49	0.50
标准偏差 S_i (μg/L)		0.009	0.065	0.077	0.069	0.057
t 值		3.143	3.143	3.143	3.143	3.143
检出限 (μg/L)		0.03	0.20	0.24	0.22	0.18
测定下限 (μg/L)		0.12	0.80	0.96	0.88	0.72

5.11 方法精密度和准确度

5.11.1 方法精密度

实验室内对空白加标样分别测定6次，统计其相对标准偏差，结果见表7。

表7-1 汞实验室内空白加标精密度测定

平行		试样		
		0.1C (0.10μg/L)	0.5C (0.50μg/L)	0.9C (0.90μg/L)
测定结果 (μg/L)	1	0.10	0.47	0.94
	2	0.10	0.50	0.92
	3	0.10	0.51	0.89
	4	0.10	0.50	0.87
	5	0.09	0.52	0.89
	6	0.09	0.51	0.91
平均值 \bar{X}_i (μg/L)		0.10	0.50	0.90
标准偏差 S_i (μg/L)		0.004	0.017	0.025
相对标准偏差%		4.5	3.4	2.8

表7-2 砷实验室内空白加标精密度测定

平行	试样
----	----

		0.1C (1.00 $\mu\text{g/L}$)	0.5C (5.00 $\mu\text{g/L}$)	0.9C (9.00 $\mu\text{g/L}$)
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	1.12	5.15	9.45
	2	1.05	5.16	9.08
	3	1.00	5.15	8.93
	4	0.98	4.95	8.85
	5	0.97	4.84	8.78
	6	0.97	4.88	8.90
平均值 \bar{X}_i ($\mu\text{g/L}$)		1.01	5.02	9.00
标准偏差 S_i ($\mu\text{g/L}$)		0.061	0.15	0.24
相对标准偏差%		6.0	3.0	2.7

表 7-3 硒实验室内空白加标精密度测定

平行		试样		
		0.1C (0.20 $\mu\text{g/L}$)	0.5C (1.00 $\mu\text{g/L}$)	0.9C (1.80 $\mu\text{g/L}$)
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	0.23	1.02	1.88
	2	0.22	1.1	1.82
	3	0.21	1.00	1.74
	4	0.20	0.99	1.71
	5	0.17	0.98	1.75
	6	0.17	0.98	1.79
平均值 \bar{X}_i ($\mu\text{g/L}$)		0.20	1.01	1.78
标准偏差 S_i ($\mu\text{g/L}$)		0.023	0.047	0.061
相对标准偏差%		11.7	4.6	3.4

表 7-4 铈实验室内空白加标精密度测定

平行		试样		
		0.1C (1.00 $\mu\text{g/L}$)	0.5C (5.00 $\mu\text{g/L}$)	0.9C (9.00 $\mu\text{g/L}$)
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	1.05	5.28	8.88
	2	1.12	5.05	9.36
	3	1.00	4.95	8.72
	4	0.98	4.82	8.86
	5	0.99	4.98	8.58
	6	0.99	4.75	8.96
平均值 \bar{X}_i ($\mu\text{g/L}$)		1.02	4.97	8.89
标准偏差 S_i ($\mu\text{g/L}$)		0.055	0.19	0.26
相对标准偏差%		5.4	3.8	3.0

表 7-5 铋实验室内空白加标精密度测定

平行		试样		
		0.1C (1.00 $\mu\text{g/L}$)	0.5C (5.00 $\mu\text{g/L}$)	0.9C (9.00 $\mu\text{g/L}$)

测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	1.03	5.14	9.41
	2	1.05	5.12	9.18
	3	0.99	5.20	8.89
	4	0.99	4.85	8.81
	5	0.94	4.75	8.69
	6	0.96	4.95	8.95
平均值 \bar{X}_i ($\mu\text{g/L}$)		0.99	5.00	8.99
标准偏差 S_i ($\mu\text{g/L}$)		0.041	0.18	0.26
相对标准偏差%		4.2	3.6	2.9

5.11.2 方法准确度

实验室内对有证标准物质及实际样品（地表水、地下水和污水等）分别测定6次，结果无显著性差异，结果分别见表8及表9。

表 8 标准有证物质实验室内分析结果

平行		标准试样					
		Hg		As		Se	
		编号 202020	编号 202024	编号 200421	编号 200423	编号 203708	编号 203709
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	10.9	20.1	240	60.3	8.34	10.1
	2	10.8	19.7	239	61.1	8.49	10.3
	3	10.9	20.8	250	59.5	8.40	10.5
	4	9.90	19.9	252	58.8	8.50	12.2
	5	9.50	20.0	225	62.2	7.83	11.1
	6	10.3	19.8	222	57.8	7.18	11.0
平均值 \bar{X}_i ($\mu\text{g/L}$)		10.4	20.1	238	60.0	8.12	10.9
标准物质含量 μ_i ($\mu\text{g/L}$)		10.2 \pm 1.1	20.4 \pm 2.0	235 \pm 18	59.3 \pm 4.3	8.15 \pm 1.09	11.2 \pm 1.1
相对误差 REi%		2.0	1.5	1.3	1.2	3.7	2.7

表 9-1 汞实际样品分析及加标回收测定结果

平行		标准试样							
		地表水		地下水		污水 1		污水 2	
		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 ($\mu\text{g/L}$)	1	0.01	0.49	0.06	0.61	0.22	0.75	0.61	1.12
	2	0.02	0.53	0.08	0.63	0.18	0.65	0.55	1.09
	3	0.03	0.56	0.11	0.60	0.19	0.68	0.58	1.05
	4	0.02	0.55	0.08	0.61	0.23	0.72	0.59	1.04
	5	0.03	0.52	0.09	0.64	0.26	0.74	0.62	1.08

	6	0.01	0.51	0.07	0.62	0.21	0.69	0.63	1.11
平均值 (µg/L)		0.02	0.53	0.08	0.62	0.22	0.71	0.60	1.08
加标量 (µg/L)		0.50		0.50		0.50		0.50	
加标回收率%		102		108		98.0		96.0	

表 9-2 砷实际样品分析及加标回收测定结果

平行		标准试样							
		地表水		地下水		污水 1		污水 2	
		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 (µg/L)	1	3.01	8.02	7.93	18.03	12.1	21.8	6.23	11.09
	2	2.86	7.98	7.15	17.55	11.6	20.7	6.46	10.95
	3	2.99	7.77	7.54	16.91	12.2	21.9	6.57	11.66
	4	2.92	7.85	7.67	16.74	11.9	22.1	6.33	11.28
	5	3.06	7.93	8.06	17.39	12.6	21.8	6.43	11.39
	6	2.96	7.86	8.19	17.87	11.4	21.6	6.36	11.47
平均值 (µg/L)		2.97	7.90	7.76	17.41	11.97	21.65	6.40	11.31
加标量 (µg/L)		5.00		10.00		10.00		5.00	
加标回收率%		98.6		96.5		96.8		98.2	

表 9-3 硒实际样品分析及加标回收测定结果

平行		标准试样							
		地表水		地下水		污水 1		污水 2	
		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 (µg/L)	1	0.38	0.84	0.58	1.04	4.03	4.99	2.97	3.91
	2	0.32	0.78	0.55	1.01	3.87	4.83	3.08	4.02
	3	0.35	0.81	0.58	1.04	4.07	5.03	3.13	4.07
	4	0.28	0.74	0.57	1.03	3.97	4.93	3.01	3.95
	5	0.34	0.80	0.60	1.06	4.20	5.16	3.06	4.00
	6	0.36	0.82	0.54	1.00	3.80	4.76	3.03	3.97
平均值 (µg/L)		0.34	0.80	0.57	1.03	3.99	4.95	3.05	3.98
加标量 (µg/L)		0.50		0.50		1.00		1.00	
加标回收率%		92.0		91.0		95.6		93.8	

表 9-4 锑实际样品分析及加标回收测定结果

平行		标准试样							
		地表水		地下水		污水 1		污水 2	
		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 (µg/L)	1	1.05	5.88	1.56	6.17	0.67	5.38	2.70	7.44
	2	1.21	6.02	1.44	6.32	0.64	5.11	2.80	7.35
	3	1.15	5.95	1.61	6.25	0.68	5.41	2.84	7.83
	4	1.09	6.11	1.55	6.42	0.66	5.46	2.74	7.57

	5	1.16	5.99	1.51	6.29	0.70	5.38	2.78	7.65
	6	1.13	6.22	1.59	6.53	0.63	5.33	2.75	7.70
平均值 (µg/L)		1.13	6.03	1.54	6.33	0.66	5.34	2.77	7.59
加标量 (µg/L)		5.00		5.00		5.00		5.00	
加标回收率%		98.0		95.8		93.6		96.4	

表 9-5 铋实际样品分析及加标回收测定结果

平行		标准试样							
		地表水		地下水		污水 1		污水 2	
		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 (µg/L)	1	0.21	4.90	0.52	5.15	0.56	5.22	1.23	5.96
	2	0.24	5.02	0.48	5.27	0.54	4.96	1.27	5.88
	3	0.27	4.96	0.54	5.21	0.56	5.25	1.33	6.26
	4	0.21	5.09	0.52	5.35	0.55	5.30	1.21	6.06
	5	0.19	4.99	0.50	5.24	0.58	5.22	1.27	6.12
	6	0.23	5.18	0.53	5.44	0.53	5.18	1.25	6.16
平均值 (µg/L)		0.22	5.02	0.51	5.27	0.55	5.19	1.26	6.07
加标量 (µg/L)		5.00		5.00		5.00		5.00	
加标回收率%		96.0		95.2		92.8		96.2	

6 方法验证

6.1 方法验证方案

6.1.1 参与方法验证的实验室、验证人员的基本情况

参与方法验证的有实验室资质的单位为：泰州市环境监测中心站、常州市环境监测中心站、无锡市环境监测中心站、镇江市环境监测中心站、江苏省环境监测中心和江苏省理化测试中心。以上实验室分析人员均具有中等以上操作水平和实验经验，实验设备符合方法要求。具体验证实验室和人员基本情况见表10和表11。

表10 实验室与使用仪器信息表

实验室编号	实验室名称	验证使用仪器名称
1	泰州市环境监测中心站	AFS-9130原子荧光光度计
2	常州市环境监测中心站	AFS-230E原子荧光分光光度仪
3	无锡市环境监测中心站	AFS-230E原子荧光分光光度仪
4	镇江市环境监测中心站	AFS-830双道原子荧光光度计
5	江苏省环境监测中心	AFS-230E原子荧光光谱仪
6	江苏省理化测试中心	AFS-3300原子荧光光谱仪

表11 参加验证人员情况登记表

姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	工作年限	单位

杨文武	男	32	工程师	环境监测	10	泰州市环境监测中心站
刘耀华	男	40	工程师	化学	15	
毛志瑛	女	46	高级工程师	地球化学	22	常州市环境监测中心站
段雪梅	女	37	工程师	自然地理	6	
巢文军	男	31	工程师	化学工程	7	
周怡	女	33	工程师	环境学	6	无锡市环境监测中心站
董铮	男	33	工程师	化学工艺	8	镇江市环境监测中心站
徐立松	男	29	助理工程师	环境工程	5	
陈素兰	女	46	研究员级高工	岩矿测试	26	江苏省环境监测中心
王婕	女	29	助理工程师	环境科学	6	
李新丽	女	43	高级工程师	化学	19	江苏省理化测试中心
唐健	女	35	工程师	海洋生物	8	
朱鸭梅	女	26	助理工程师	精细化工	1	

6.1.2 方法验证的方案

验证工作主要内容有方法检出限、测定下限、方法精密度及准确度的试验。

(1) 检出限的确定

六家实验室按照测定步骤，均连续分析7个接近于检出限浓度的汞、砷、硒、锑和铋实验室空白样品。计算检出限。

$$MDL = S \times t_{(n-1,0.99)} \quad (3)$$

其中： $t(n-1, 0.99)$ 为置信度为99%、自由度为n-1时的t值。对连续7个接近于检出限浓度的实验室空白样品的分析，在99%的置信区间，此时 $t(6, 0.99) = 3.143$ 。n为重复分析的样品数。

$$RQL = 4MDL \quad (4)$$

(2) 精密度的测定

六家实验室均分别对汞、砷、硒、锑和铋的统一浓度的空白加标样品连续测定6次，计算其标准偏差、相对标准偏差、实验室间相对标准偏差、重复性限和再现性限。

(3) 准确度的测定

六家实验室对汞、砷、硒各两个有证标准物质连续平行测定6次，计算其与保证值的相对误差。对汞、砷、硒、锑和铋地表水样品加标测定，汞加标量0.2~0.6 $\mu\text{g/L}$ ，砷加标量2.00~6.00 $\mu\text{g/L}$ ，硒加标量1.00~3.00 $\mu\text{g/L}$ ，铋和锑分别加标量1.00~4.00 $\mu\text{g/L}$ ，测定加标回收率。

6.2 方法验证过程

2010年12月，联系6家验证实验室分析人员，根据《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ168)统一了验证内容、要求及方法步骤，统一发放标准样品，提供验证报告统一格式。

与验证单位确定验证时间。要求在方法验证前，参加验证的操作人员应熟练掌握方法原理、操作步骤；方法验证过程中所用的试剂和材料、仪器和设备及分析步骤应符合方法相关要求；最后按HJ 168的要求完成方法验证报告。

6.3 方法验证结论

6家实验室验证结果表明，汞、砷、硒、铋和铈方法检出限分别为0.04 $\mu\text{g/L}$ 、0.30 $\mu\text{g/L}$ 、0.34 $\mu\text{g/L}$ 、0.16 $\mu\text{g/L}$ 、0.17 $\mu\text{g/L}$ ，测定下限分别为0.16 $\mu\text{g/L}$ 、1.20 $\mu\text{g/L}$ 、1.36 $\mu\text{g/L}$ 、0.64 $\mu\text{g/L}$ 、0.68 $\mu\text{g/L}$ 。

方法具有较好的重复性和再现性，实验室内标准偏差范围0.3%~8.0%，实验室间相对标准偏差为1.4%~4.7%，重复性限为0.031 $\mu\text{g/L}$ ~1.02 $\mu\text{g/L}$ ，再现性限为0.033 $\mu\text{g/L}$ ~1.62 $\mu\text{g/L}$ 。加标回收率最终值(96.5%-102%) \pm (4.34%-12.2%)。方法精密度和准确度统计结果能满足方法特性指标要求。

本标准适用于除I类地下水、I类和II类地表水外的其它类地下水、地表水和污水中汞的测定；本标准适用于地表水、地下水和污水中痕量砷、硒、铋和铈的测定。对I类地下水、I类和II类地表水可采用“水质 总汞的测定 冷原子吸收分光光度法”(HJ597-2011)或“水质 总汞的测定 冷原子荧光法”(HJ/T341-2007)测定汞。

具体的《方法验证报告》，见附一。

7 参考文献

- [1]GB/T-8538-2008 饮用天然矿泉水检验法—砷、硒、铋的测定
- [2]《水和废水监测分析方法》(第四版,中国环境科学出版社)原子荧光光谱法测定水中汞、砷、硒、铋、铈
- [3] 国家环境保护部,《土壤和沉积物 汞、砷、硒、铋、铈的测定 微波酸溶/氢化物发生原子荧光光谱法》(征求意见稿)
- [4] EPA 1631, Mercury in Water by Oxidation, Purge and Trap, and Cold Vapor Atomic Fluorescence Spectrometry
- [5] EPA 1632, Chemical Speciation of Arsenic in Water and Tissue by Hydride Generation Quartz Furnace Atomic Absorption
- [6] ISO/CD 17378-1. Water quality -- Determination of arsenic -- Part 1: Method using hydride generation atomic fluorescence spectrometry (HG-AFS)
- [7]ISO/CD 17379-1 Water quality -- Determination of selenium -- Part 1: Method using hydride generation atomic fluorescence spectrometry (HG-AFS),
- [8]ISO 17852:2006 Water quality -- Determination of mercury -- Method using atomic

fluorescence spectrometry

[9]何炼等 “氢化物发生原子荧光光谱法测定化探样品中的铋和硒”（《地质与资源》，第13卷第9期2004年9月）

[10]汤志勇等 “碱性体系在线氢化物发生原子荧光光谱法测定铜矿石中痕量砷锑铋”（《岩矿测试》第17卷第49期1998年12月）

[11]水质 总汞的测定 冷原子吸收分光光度法（HJ 597-2011）

[12]水质 汞的测定 冷原子荧光法（试行）（HJ/T 341-2007）

[13]郑琳等 “氢化物发生中高浓度钴对砷锑铋测定的影响及消除”（《分析测试学报》第28卷第1期，2009年1月）

附一：

方法验证报告

方法名称：水质 汞、砷、硒、铋和锑的测定 原子荧光法

项目主编单位：南京市环境监测中心站

验证单位：江苏省环境监测中心、江苏省理化测试中心、无锡市环境监测中心站、常州市环境监测中心站、镇江市环境监测中心站和泰州市环境监测中心站

项目负责人及职称：许建华 研究员级高工

通讯地址：南京市环境监测中心站

邮编：210013 电话：025-83336929

报告编写人及职称：杜青 高级工程师

报告日期：2011 年 9 月 8 日

按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168）的规定，组织6家有资质的实验室进行验证。

1 原始测试数据

1.1 实验室基本情况

本次验证选择了6家有资质实验室，验证仪器和人员见附表1-1和附表1-2。

附表 1-1 实验室与使用仪器信息表

实验室编号	实验室名称	验证使用仪器名称	仪器状况
1	泰州市环境监测中心站	AFS-9130原子荧光光度计	正常
2	常州市环境监测中心站	AFS-230E原子荧光分光光度仪	正常
3	无锡市环境监测中心站	AFS-230E原子荧光分光光度仪	正常
4	镇江市环境监测中心站	AFS-830双道原子荧光光度计	正常
5	江苏省环境监测中心	AFS-230E原子荧光光谱仪	正常
6	江苏省理化测试中心	AFS-3300原子荧光光谱仪	正常

附表 1-2 参加验证人员情况登记表

姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	工作年限	单位
杨文武	男	32	工程师	环境监测	10	泰州市环境监测站
刘耀华	男	40	工程师	化学	15	
毛志瑛	女	46	高级工程师	地球化学	22	常州市环境监测中心站
段雪梅	女	37	工程师	自然地理	6	
巢文军	男	31	工程师	化学工程与工艺	7	
周怡	女	33	工程师	环境学	6	无锡市环境监测站
董铮	男	33	工程师	化学工艺	8	镇江市环境监测站
徐立松	男	29	助理工程师	环境工程	5	
陈素兰	女	46	研究员级高工	岩矿测试	26	江苏省环境监测中心
王婕	女	29	助理工程师	环境科学	6	
李新丽	女	43	高级工程师	化学	19	江苏省理化测试中心
唐健	女	35	工程师	海洋生物	8	
朱鸭梅	女	26	助理工程师	精细化工	1	

1.2 方法检出限、测定下限测试数据

6家有资质实验室方法检出限、测定下限原始数据见附表2。

附表2 验证实验室方法检出限、测定下限测试数据

单位: $\mu\text{g/L}$

项目	实验室编号	测定值							\bar{x}_i	S_i	检出限	测定下限
		1	2	3	4	5	6	7				
汞	1	0.081	0.090	0.014	0.095	0.093	0.088	0.117	0.095	0.012	0.04	0.16
	2	0.118	0.118	0.112	0.109	0.101	0.095	0.087	0.106	0.012	0.04	0.16
	3	0.120	0.111	0.109	0.108	0.117	0.139	0.093	0.114	0.014	0.04	0.16
	4	0.104	0.101	0.099	0.099	0.098	0.094	0.092	0.098	0.004	0.02	0.08
	5	0.122	0.105	0.100	0.096	0.095	0.091	0.083	0.099	0.012	0.04	0.16
	6	0.120	0.116	0.111	0.106	0.100	0.096	0.086	0.015	0.012	0.04	0.16
砷	1	1.00	0.95	1.11	0.88	0.91	1.05	0.86	0.97	0.092	0.30	1.20
	2	1.19	1.06	1.04	0.952	0.944	0.924	0.889	1.00	0.104	0.33	1.32
	3	1.10	1.01	1.01	0.988	0.922	0.870	0.881	0.986	0.077	0.24	0.96
	4	1.15	0.968	0.952	1.09	1.01	0.847	0.879	0.985	0.108	0.34	1.36
	5	1.20	1.01	0.992	0.988	0.979	0.976	0.952	1.01	0.088	0.28	1.12
	6	1.17	1.06	1.02	0.980	0.956	0.923	0.891	1.00	0.094	0.30	1.20
硒	1	0.932	0.950	0.847	1.17	0.936	1.09	0.889	0.974	0.115	0.36	1.44
	2	1.19	1.12	1.06	0.998	0.980	0.964	0.927	1.03	0.094	0.30	1.20
	3	1.01	0.938	0.952	0.852	0.902	1.09	1.18	0.989	0.114	0.36	1.44
	4	0.891	0.962	0.999	0.925	1.01	1.15	1.19	1.02	0.112	0.35	1.40
	5	1.20	1.12	0.991	0.975	0.949	0.925	0.878	1.01	0.114	0.36	1.44
	6	1.22	1.06	0.980	0.971	0.965	0.932	0.900	1.00	0.017	0.34	1.36
铋	1	0.53	0.45	0.47	0.49	0.58	0.43	0.49	0.49	0.05	0.16	0.64
	2	0.568	0.526	0.497	0.458	0.438	0.422	0.411	0.474	0.058	0.18	0.72
	3	0.537	0.536	0.507	0.425	0.493	0.474	0.503	0.496	0.039	0.12	0.48
	4	0.560	0.610	0.556	0.569	0.519	0.506	0.505	0.546	0.039	0.12	0.48
	5	0.562	0.528	0.523	0.485	0.465	0.453	0.418	0.491	0.050	0.16	0.64
	6	0.573	0.526	0.496	0.485	0.468	0.438	0.402	0.484	0.056	0.18	0.72
铈	1	0.50	0.48	0.45	0.55	0.51	0.49	0.56	0.51	0.039	0.12	0.48
	2	0.576	0.551	0.502	0.493	0.452	0.431	0.451	0.487	0.062	0.20	0.80
	3	0.454	0.422	0.451	0.525	0.553	0.466	0.428	0.471	0.049	0.15	0.60
	4	0.440	0.570	0.520	0.460	0.560	0.540	0.460	0.507	0.053	0.17	0.68
	5	0.545	0.523	0.496	0.458	0.433	0.415	0.402	0.467	0.055	0.17	0.68

	6	0.585	0.512	0.497	0.486	0.455	0.451	0.407	0.485	0.056	0.18	0.72
--	---	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	------	------

1.3 方法精密度测试数据

6家有资质实验室方法精密度测试数据见附表3-1、附表3-2、附表3-3、附表3-4、附表3-5。

附表 3-1 汞测量方法精密度数据

单位: $\mu\text{g/L}$

项目	实验室编号	测定值						\bar{x}_i	S_i	$RSD_i\%$
		1	2	3	4	5	6			
试样 A (0.20 $\mu\text{g/L}$)	1	0.174	0.187	0.212	0.192	0.201	0.204	0.195	0.014	7.0
	2	0.174	0.187	0.212	0.192	0.210	0.204	0.197	0.015	7.5
	3	0.201	0.221	0.209	0.192	0.205	0.186	0.202	0.012	6.1
	4	0.200	0.208	0.201	0.203	0.208	0.210	0.205	0.004	2.0
	5	0.212	0.203	0.198	0.190	0.188	0.197	0.198	0.009	4.4
	6	0.212	0.222	0.196	0.216	0.205	0.206	0.210	0.009	4.4
试样 B (0.40 $\mu\text{g/L}$)	1	0.378	0.401	0.381	0.398	0.413	0.393	0.394	0.013	3.3
	2	0.422	0.415	0.414	0.396	0.406	0.395	0.408	0.011	2.7
	3	0.406	0.386	0.396	0.372	0.378	0.402	0.390	0.014	3.5
	4	0.394	0.399	0.387	0.386	0.400	0.394	0.393	0.006	1.5
	5	0.408	0.398	0.395	0.385	0.412	0.372	0.395	0.015	3.8
	6	0.428	0.414	0.408	0.394	0.402	0.396	0.407	0.013	3.1
试样 C (16.0 $\mu\text{g/L}$)	1	16.0	15.9	15.7	16.1	15.5	15.5	15.8	0.256	1.6
	2	16.3	16.2	15.9	15.8	15.8	15.7	16.0	0.243	1.5
	3	15.9	15.8	15.8	16.0	16.4	16.5	16.1	0.308	1.9
	4	16.0	15.9	15.7	15.9	16.8	16.6	16.2	0.442	2.7
	5	16.3	16.4	16.6	15.8	15.6	15.5	16.0	0.459	2.9
	6	15.9	15.8	16.0	15.0	15.3	15.3	15.6	0.404	2.6

附表 3-2 砷测量方法精密度数据

单位: $\mu\text{g/L}$

项目	实验室编号	测定值						\bar{x}_i	S_i	$RSD_i\%$
		1	2	3	4	5	6			
试样 A (1.00 $\mu\text{g/L}$)	1	0.942	0.950	0.981	0.880	0.905	1.05	0.951	0.060	6.3
	2	1.07	1.06	1.04	0.952	0.944	0.924	0.998	0.065	6.5
	3	1.01	1.10	1.01	0.988	0.922	0.916	0.991	0.068	6.8
	4	1.10	0.968	0.952	1.09	1.01	0.937	1.01	0.071	7.0

	5	1.11	1.04	0.996	0.978	0.959	0.951	1.01	0.060	6.0
	6	1.15	1.06	0.998	1.15	1.02	1.10	1.08	0.065	6.0
试样 B (4.00 $\mu\text{g/L}$)	1	3.73	3.96	4.07	3.83	3.91	4.14	3.94	0.151	3.8
	2	4.24	4.10	4.08	4.07	4.05	3.83	4.06	0.132	3.3
	3	4.26	4.18	3.96	3.90	3.86	3.68	3.97	0.213	5.4
	4	4.12	4.02	4.04	3.97	3.84	4.02	4.00	0.093	2.3
	5	4.15	4.13	4.12	3.96	3.87	3.90	4.02	0.126	3.1
	6	4.26	4.18	4.02	3.88	4.17	4.21	4.12	0.142	3.5
试样 C (12.0 $\mu\text{g/L}$)	1	12.8	12.1	12.3	11.9	12.5	12.3	12.3	0.313	2.5
	2	12.6	12.5	12.4	12.1	12.1	12.0	12.3	0.248	2.0
	3	12.2	11.9	11.9	11.9	12.1	12.0	12.0	0.121	1.0
	4	12.0	12.1	12.0	12.0	11.9	12.2	12.0	0.103	0.9
	5	12.6	12.1	11.9	11.8	11.7	11.2	11.9	0.462	3.9
	6	12.8	12.5	12.2	12.0	11.8	12.2	12.2	0.356	2.9

附表 3-3 硒测量方法精密度数据

单位: $\mu\text{g/L}$

项目	实验室编号	测定值						\bar{x}_i	S_i	$RSD_i\%$
		1	2	3	4	5	6			
试样 A (1.00 $\mu\text{g/L}$)	1	0.932	0.950	0.848	1.02	0.936	1.05	0.956	0.072	7.5
	2	1.09	1.02	0.987	0.981	0.958	0.945	0.997	0.052	5.3
	3	1.03	1.15	1.00	0.992	1.06	0.948	1.03	0.069	6.7
	4	0.974	1.01	0.999	1.05	1.08	1.07	1.03	0.042	4.1
	5	1.20	1.12	0.991	0.975	0.994	0.989	1.04	0.093	8.9
	6	1.15	1.16	1.08	1.06	1.03	0.98	1.08	0.069	6.5
试样 B (2.00 $\mu\text{g/L}$)	1	2.15	1.94	2.16	2.03	1.97	1.95	2.03	0.099	4.9
	2	1.92	2.01	1.96	2.05	1.90	1.91	1.96	0.060	3.1
	3	2.05	1.96	2.09	2.03	1.91	2.12	2.03	0.079	3.9
	4	1.90	1.87	1.90	1.92	1.93	1.93	1.91	0.023	1.2
	5	2.12	2.05	1.98	1.93	1.92	1.91	1.98	0.084	4.2
	6	2.12	2.11	2.04	1.96	1.95	2.08	2.04	0.074	3.6
试样 C (11.0 $\mu\text{g/L}$)	1	10.7	10.9	10.7	11.4	11.1	10.5	10.9	0.325	3.0
	2	10.8	11.1	10.5	11.3	11.5	11.1	11.1	0.356	3.2
	3	11.8	11.9	12.3	11.9	11.2	12.1	11.9	0.372	3.1

	4	11.7	11.7	11.7	11.7	11.8	11.7	11.7	0.041	0.3
	5	11.1	11.7	10.9	10.7	10.6	11.2	11.0	0.398	3.6
	6	11.2	10.6	10.3	10.6	10.5	10.6	10.6	0.301	2.8

附表 3-4 铋测量方法精密度数据

单位: $\mu\text{g/L}$

项目	实验室编号	测定值						\bar{x}_i	S_i	$RSD_i\%$
		1	2	3	4	5	6			
试样 A (0.50 $\mu\text{g/L}$)	1	0.515	0.542	0.476	0.491	0.474	0.442	0.490	0.035	7.1
	2	0.508	0.499	0.497	0.458	0.438	0.417	0.470	0.037	8.0
	3	0.537	0.536	0.507	0.503	0.493	0.474	0.508	0.024	4.8
	4	0.556	0.569	0.519	0.506	0.505	0.560	0.536	0.029	5.4
	5	0.540	0.528	0.523	0.485	0.465	0.450	0.499	0.037	7.4
	6	0.545	0.500	0.496	0.485	0.468	0.438	0.489	0.036	7.3
试样 B (2.00 $\mu\text{g/L}$)	1	1.98	2.01	1.84	2.02	1.89	2.08	1.97	0.089	4.5
	2	2.08	2.08	2.08	2.04	2.00	1.93	2.04	0.061	3.0
	3	2.09	2.13	2.22	2.11	2.04	2.12	2.12	0.059	2.8
	4	2.13	2.26	2.05	2.14	2.11	2.08	2.13	0.073	3.4
	5	2.05	2.07	1.98	1.92	1.85	1.89	1.96	0.089	4.5
	6	2.06	2.12	2.02	1.96	1.90	1.88	1.99	0.094	4.7
试样 C (4.00 $\mu\text{g/L}$)	1	4.26	3.82	4.10	4.04	4.00	3.91	4.02	0.153	3.8
	2	4.17	4.13	4.08	4.07	3.95	3.77	4.03	0.147	3.6
	3	3.98	3.96	3.97	4.04	4.16	4.22	4.06	0.110	2.7
	4	4.06	4.01	3.79	3.79	3.86	4.03	3.92	0.124	3.2
	5	4.18	4.08	3.95	3.87	3.86	3.82	3.96	0.142	3.6
	6	4.02	3.98	4.02	3.95	3.84	3.62	3.90	0.155	4.0

附表 3-5 铈测量方法精密度数据

单位: $\mu\text{g/L}$

项目	实验室编号	测定值						\bar{x}_i	S_i	$RSD_i\%$
		1	2	3	4	5	6			
试样 A (1.00 $\mu\text{g/L}$)	1	1.00	0.94	1.12	0.98	1.07	0.97	1.01	0.068	6.7
	2	1.01	1.01	0.936	0.929	0.904	0.881	0.945	0.054	5.7

	3	0.977	0.911	0.989	1.06	0.936	0.963	0.973	0.051	5.3
	4	1.01	1.02	1.04	1.10	1.15	1.06	1.06	0.053	5.0
	5	1.04	0.926	0.990	0.940	0.926	0.901	0.954	0.052	5.4
	6	1.03	0.929	0.951	0.935	0.900	0.901	0.941	0.048	5.1
试样 B (2.00 $\mu\text{g/L}$)	1	1.88	2.04	2.16	2.02	2.07	1.96	2.02	0.096	2.02
	2	2.01	1.99	1.91	1.89	1.87	1.87	1.92	0.062	1.92
	3	2.04	2.09	2.00	1.94	1.96	2.12	2.02	0.071	2.02
	4	1.92	2.06	1.95	1.85	1.86	1.86	1.92	0.081	1.92
	5	2.08	2.01	1.99	1.94	1.88	1.91	1.97	0.073	1.97
	6	2.12	1.99	1.96	2.02	2.14	1.95	2.03	0.081	2.03
试样 C (4.00 $\mu\text{g/L}$)	1	4.11	4.06	4.00	4.27	4.36	4.28	4.18	0.143	3.4
	2	4.17	4.08	4.02	4.02	3.99	3.90	4.03	0.09	2.2
	3	4.28	4.14	4.23	4.16	4.20	4.08	4.18	0.070	1.7
	4	3.87	3.89	3.93	3.79	4.11	4.11	3.95	0.132	3.3
	5	4.07	4.08	3.95	3.95	3.88	3.88	3.97	0.088	2.2
	6	4.15	4.08	3.98	3.96	3.82	3.76	3.96	0.149	3.8

1.4 方法准确度测试数据

6家有资质实验室对汞、砷、硒2个不同浓度水平的有证标准物质进行测定，测定数据见附表4-1、附表4-2和附表4-3。6家有资质实验室对汞、砷、硒、铋、锑实际样三个不同加标量进行加标分析，每个样品平行测定6次，测试数据见附表5-1、附表5-2、附表5-3、附表5-4和附表5-5。

附表 4-1 汞有证物质测试数据

单位: $\mu\text{g/L}$

实验室 编号	测定值						\bar{x}_i	$RSD_i\%$	有证标准物质
	1	2	3	4	5	6			
1	16.3	15.9	15.7	16.1	15.5	15.2	15.8	-1.2	16.0 \pm 1.4 (编号 202027)
2	17.1	16.8	15.9	15.5	15.3	15.3	16.0	0	
3	15.9	15.4	15.8	16.0	16.9	16.5	16.1	0.6	
4	16.0	15.9	15.7	15.9	16.8	16.6	16.2	1.2	
5	16.9	16.6	16.6	15.8	15.4	15.0	16.0	0	
6	15.9	15.8	16.0	15.0	15.3	15.3	15.6	-2.5	
1	10.7	10.5	10.5	11.3	11.0	10.6	10.8	-5.3	11.4 \pm 1.1 (编号 202028)
2	11.1	10.9	10.6	10.8	10.6	11.3	10.9	-4.4	

3	10.0	10.4	11.2	10.7	11.0	11.5	10.8	-5.3	
4	10.9	10.5	11.2	11.7	11.2	10.5	11.0	-3.5	
5	11.3	10.8	10.7	10.6	11.2	11.8	11.0	-3.5	
6	11.6	11.1	11.9	11.7	10.8	11.3	11.4	0	

附表 4-2 砷有证物质测试数据

单位: $\mu\text{g/L}$

实验室 编号	测定值						\bar{x}_i	$RSD_i\%$	有证标准物质
	1	2	3	4	5	6			
1	65.2	60.4	59.4	60.6	62.8	61.5	61.6	1.7	60.6±4.2 (编号 200431)
2	62.9	62.6	62.2	60.7	60.6	59.9	61.5	1.5	
3	60.8	59.4	58.0	59.5	60.5	60.0	59.7	-1.5	
4	59.9	60.5	59.9	60.2	59.6	61.1	60.2	-0.7	
5	62.8	60.6	59.5	59.0	58.7	56.1	59.4	-2.0	
6	61.8	60.6	58.0	60.8	59.9	57.2	59.7	-1.5	
1	74.2	76.1	75.5	74.2	74.1	71.6	74.3	-1.1	75.1±5.3 (编号 200424)
2	76.5	75.9	73.9	73.7	72.2	72.2	74.1	-1.3	
3	71.7	72.1	71.3	70.1	70.9	73.3	71.5	-4.8	
4	73.5	75.8	75.4	73.8	74.2	73.8	74.4	-0.9	
5	74.9	72.8	71.8	72.7	72.5	73.4	73.0	-2.8	
6	74.2	73.9	73.9	73.0	71.3	70.5	72.8	-3.1	

附表 4-3 硒有证物质测试数据

单位: $\mu\text{g/L}$

实验室 编号	测定值						\bar{x}_i	$RSD_i\%$	有证标准物质
	1	2	3	4	5	6			
1	10.7	10.9	11.7	10.4	11.0	10.7	10.9	-2.7	11.2±1.1 (编号 203709)
2	10.4	11.2	10.5	11.9	11.8	10.6	11.1	-0.9	
3	11.8	11.9	12.3	11.9	11.2	12.1	11.9	6.2	
4	11.7	11.7	11.7	11.7	11.8	11.7	11.7	4.5	
5	12.1	11.7	10.9	10.7	10.6	10.2	11.0	-1.8	
6	11.4	10.1	10.2	10.9	10.6	10.6	10.6	-5.4	
1	26.1	25.6	25.1	25.2	26.8	25.9	25.8	-1.5	26.2±2.4 (编号 203711)
2	27.3	27.0	26.9	26.5	24.7	24.2	26.1	-0.4	
3	26.9	26.3	26.3	25.5	27.2	25.3	26.3	0.4	

4	26.6	26.2	26.6	26.9	27.0	27.0	26.7	1.9	
5	26.7	27.2	26.7	27.0	27.0	27.3	27.0	3.1	
6	27.3	26.2	25.8	26.1	25.9	26.3	26.3	0.4	

附表 5-1 汞实际样品加标回收率测定数据

单位: $\mu\text{g/L}$

实验室编号		测定值						$\bar{x}_i,$ \bar{y}_i	加标量 μ	回收率 $P_i\%$
		1	2	3	4	5	6			
1	样品 x_i	0.414	0.396	0.387	0.39	0.382	0.388	0.393	0.20	99.0
	加标样 y_i	0.588	0.583	0.599	0.582	0.601	0.592	0.591		
2	样品 x_i	0.422	0.415	0.414	0.396	0.386	0.384	0.403		100
	加标样 y_i	0.626	0.619	0.612	0.61	0.592	0.565	0.604		
3	样品 x_i	0.384	0.42	0.409	0.376	0.394	0.374	0.393		100
	加标样 y_i	0.602	0.63	0.612	0.565	0.606	0.545	0.594		
4	样品 x_i	0.398	0.385	0.378	0.39	0.376	0.385	0.385		105
	加标样 y_i	0.585	0.602	0.588	0.602	0.585	0.605	0.595		
5	样品 x_i	0.409	0.403	0.402	0.384	0.374	0.372	0.391		91.5
	加标样 y_i	0.576	0.56	0.596	0.565	0.586	0.559	0.574		
6	样品 x_i	0.424	0.423	0.402	0.384	0.384	0.374	0.399		92.0
	加标样 y_i	0.615	0.594	0.583	0.578	0.575	0.55	0.583		
1	样品 x_i	0.414	0.396	0.387	0.39	0.382	0.388	0.393	0.40	95.5
	加标样 y_i	0.793	0.766	0.777	0.764	0.779	0.772	0.775		
2	样品 x_i	0.422	0.415	0.414	0.396	0.386	0.384	0.403		98.2
	加标样 y_i	0.818	0.8	0.791	0.791	0.789	0.789	0.796		
3	样品 x_i	0.384	0.42	0.409	0.376	0.394	0.374	0.393		91.2
	加标样 y_i	0.75	0.784	0.769	0.732	0.76	0.75	0.758		
4	样品 x_i	0.398	0.385	0.378	0.39	0.376	0.385	0.385		99.8
	加标样 y_i	0.77	0.832	0.76	0.801	0.756	0.783	0.784		
5	样品 x_i	0.409	0.403	0.402	0.384	0.374	0.372	0.391		95.5
	加标样 y_i	0.809	0.793	0.78	0.759	0.758	0.74	0.773		
6	样品 x_i	0.424	0.423	0.402	0.384	0.384	0.374	0.399		98.8
	加标样 y_i	0.819	0.802	0.798	0.783	0.781	0.781	0.794		
1	样品 x_i	0.414	0.396	0.387	0.39	0.382	0.388	0.393	0.60	98.5
	加标样 y_i	1.03	0.995	0.981	0.978	0.957	0.965	0.984		

2	样品 x_i	0.422	0.415	0.414	0.396	0.386	0.384	0.403	101	
	加标样 y_i	1.05	1.03	1.03	1.01	0.978	0.949	1.01		
3	样品 x_i	0.384	0.42	0.409	0.376	0.394	0.374	0.393		103
	加标样 y_i	1.01	1.11	1.05	0.96	1.03	0.93	1.01		
4	样品 x_i	0.398	0.385	0.378	0.39	0.376	0.385	0.385		106
	加标样 y_i	1	1.04	1.01	1.02	1.04	1.05	1.02		
5	样品 x_i	0.409	0.403	0.402	0.384	0.374	0.372	0.391	99.5	
	加标样 y_i	1.15	1.02	0.99	0.95	0.94	0.885	0.988		
6	样品 x_i	0.424	0.423	0.402	0.384	0.384	0.374	0.399	100	
	加标样 y_i	1.05	1.01	0.98	1.08	0.98	0.93	1		

附表 5-2 砷实际样品加标回收率测定数据

单位: $\mu\text{g/L}$

实验 室编 号		测定值						$\bar{x}_i,$ \bar{y}_i	加标 量 μ	回收 率 $P_i\%$
		1	2	3	4	5	6			
1	样品 x_i	3.67	3.82	3.69	3.94	3.55	4.01	3.78	2.00	95.0
	加标样 y_i	5.61	5.91	5.53	5.76	5.33	5.91	5.68		
2	样品 x_i	4.24	4.1	4.08	4.07	4.05	3.83	4.06		95.0
	加标样 y_i	6.16	6.09	6.1	6.1	5.82	5.5	5.96		
3	样品 x_i	3.78	3.84	3.74	3.82	3.78	3.86	3.8		109
	加标样 y_i	5.77	6.25	6.03	5.75	5.91	6.18	5.98		
4	样品 x_i	4.02	4.02	4.04	3.97	3.94	4.02	4	94.0	
	加标样 y_i	5.85	5.91	5.85	5.88	5.82	5.97	5.88		
5	样品 x_i	4.12	4.05	3.92	3.9	3.81	3.72	3.92	92.0	
	加标样 y_i	6.02	5.82	5.53	5.56	6.1	5.53	5.76		
6	样品 x_i	4.15	4.07	4.04	4.01	3.9	3.78	3.99	97.5	
	加标样 y_i	6.08	5.68	6.02	6	5.92	5.92	5.94		
1	样品 x_i	3.67	3.82	3.69	3.94	3.55	4.01	3.78	4.00	104
	加标样 y_i	7.65	8.04	7.7	8.2	7.9	8.1	7.93		
2	样品 x_i	4.24	4.1	4.08	4.07	4.05	3.83	4.06		97.0
	加标样 y_i	8.56	8.5	8.05	7.76	7.56	7.22	7.94		
3	样品 x_i	3.78	3.84	3.74	3.82	3.78	3.86	3.8		106
	加标样 y_i	8.13	7.86	8.04	8.21	8.13	8	8.06		

4	样品 x_i	4.02	4.02	4.04	3.97	3.94	4.02	4	6.00	96.5
	加标样 y_i	7.86	7.92	7.86	7.94	7.92	7.68	7.86		
5	样品 x_i	4.12	4.05	3.92	3.9	3.81	3.72	3.92		97.0
	加标样 y_i	7.64	8.15	7.96	7.8	7.72	7.55	7.8		
6	样品 x_i	4.15	4.07	4.04	4.01	3.9	3.78	3.99		98.8
	加标样 y_i	8.08	8.02	7.99	7.89	7.86	7.8	7.94		
1	样品 x_i	3.67	3.82	3.69	3.94	3.55	4.01	3.78		99.3
	加标样 y_i	9.77	9.86	9.67	9.92	9.25	9.98	9.74		
2	样品 x_i	4.24	4.1	4.08	4.07	4.05	3.83	4.06		99.0
	加标样 y_i	11	10.7	10.5	10	9.1	9.1	10		
3	样品 x_i	3.78	3.84	3.74	3.82	3.78	3.86	3.8		94.3
	加标样 y_i	10	9.4	9.5	8.75	9.05	10	9.46		
4	样品 x_i	4.02	4.02	4.04	3.97	3.94	4.02	4	102	
	加标样 y_i	10.9	10.1	10.1	10.05	9.9	9.85	10.1		
5	样品 x_i	4.12	4.05	3.92	3.9	3.81	3.72	3.92	101	
	加标样 y_i	10.9	10.6	10.05	9.6	9.6	9.1	9.97		
6	样品 x_i	4.15	4.07	4.04	4.01	3.9	3.78	3.99	100	
	加标样 y_i	10.6	10.1	10	9.88	9.8	9.65	10		

附表 5-3 硒实际样品加标回收率测定数据

单位: $\mu\text{g/L}$

实验 室编 号		测定值						$\bar{x}_i,$ \bar{y}_i	加标 量 μ	回收 率 $P_i\%$
		1	2	3	4	5	6			
1	样品 x_i	2.01	1.85	2.1	1.84	1.97	1.85	1.94	1.00	98.0
	加标样 y_i	2.94	2.8	2.95	3.01	2.91	2.94	2.92		
2	样品 x_i	1.88	1.92	2.2	1.91	1.92	1.96	1.96		102
	加标样 y_i	3.09	2.92	3.06	3.05	2.96	2.8	2.98		
3	样品 x_i	2.06	2.16	2	1.98	2.11	2	2.06		96.0
	加标样 y_i	3.1	2.95	3.18	2.98	2.9	3.02	3.02		
4	样品 x_i	2.05	2.04	2.07	1.92	2.08	1.9	2.01		91.0
	加标样 y_i	2.86	2.88	3.13	2.96	2.83	2.86	2.92		
5	样品 x_i	2.11	2.09	1.94	1.86	1.8	1.8	1.93		92.0
	加标样 y_i	3.01	2.91	2.76	2.63	3.05	2.76	2.85		
6	样品 x_i	2.24	2.12	1.96	1.92	1.88	1.84	1.99		90.0

	加标样 y_i	2.96	2.9	2.81	2.99	2.8	2.88	2.89							
1	样品 x_i	2.01	1.85	2.1	1.84	1.97	1.85	1.94	2.00	96.5					
	加标样 y_i	3.81	3.91	4.08	3.77	4.01	3.63	3.87							
2	样品 x_i	1.88	1.92	2.2	1.91	1.92	1.96	1.96		2.00	102				
	加标样 y_i	4.16	4.12	3.8	4	3.96	4.02	4.01							
3	样品 x_i	2.06	2.16	2	1.98	2.11	2	2.06			2.00	98.0			
	加标样 y_i	4.2	4.12	4.2	3.96	3.76	3.9	4.02							
4	样品 x_i	2.05	2.04	2.07	1.92	2.08	1.9	2.01				2.00	96.0		
	加标样 y_i	3.92	3.84	3.75	4.13	3.89	4.05	3.93							
5	样品 x_i	2.11	2.09	1.94	1.86	1.8	1.8	1.93					2.00	99.5	
	加标样 y_i	4.06	4.03	3.92	3.89	3.8	3.8	3.92							
6	样品 x_i	2.24	2.12	1.96	1.92	1.88	1.84	1.99						2.00	96.5
	加标样 y_i	4.03	4.01	3.98	3.92	3.86	3.72	3.92							
1	样品 x_i	2.01	1.85	2.1	1.84	1.97	1.85	1.94	3.00						99.3
	加标样 y_i	5.11	4.91	5.15	4.8	4.89	4.67	4.92							
2	样品 x_i	1.88	1.92	2.2	1.91	1.92	1.96	1.96		3.00					98.0
	加标样 y_i	5.15	5.06	4.86	4.99	4.64	4.82	4.92							
3	样品 x_i	1.03	1.15	1	0.992	1.06	0.948	1.03			3.00				103
	加标样 y_i	5.15	5.75	5	4.96	5.3	4.74	5.15							
4	样品 x_i	2.05	2.04	2.07	1.92	2.08	1.9	2.01				3.00			105
	加标样 y_i	4.87	5.05	5	5.25	5.4	5.35	5.15							
5	样品 x_i	2.11	2.09	1.94	1.86	1.8	1.8	1.93					3.00		107
	加标样 y_i	6	5.6	4.96	4.88	4.75	4.63	5.13							
6	样品 x_i	2.24	2.12	1.96	1.92	1.88	1.84	1.99						3.00	99.7
	加标样 y_i	5.36	5.3	4.9	4.86	4.83	4.66	4.98							

附表 5-4 铋实际样品加标回收率测定数据

单位: $\mu\text{g/L}$

实验 室编 号		测定值						$\bar{x}_i,$ \bar{y}_i	加标 量 μ	回收 率 $P_i\%$	
		1	2	3	4	5	6				
1	样品 x_i	2.01	1.85	2.1	1.84	1.97	1.85	1.94	1.00	103	
	加标样 y_i	3.08	2.99	2.93	2.86	3.14	2.83	2.97			
2	样品 x_i	2.08	2.08	2.08	2.04	2	1.93	2.04		1.00	90.0
	加标样 y_i	3.02	2.99	2.96	2.95	2.86	2.86	2.94			

3	样品 x_i	2.09	2.13	1.98	1.86	2.08	1.9	2.01	2.00	101	
	加标样 y_i	3.13	3.05	2.97	2.79	3.12	3.08	3.02			
4	样品 x_i	2.14	2.18	2.05	2.14	2.13	2.13	2.13		91.0	
	加标样 y_i	2.99	3.02	3.01	2.99	2.97	3.25	3.04			
5	样品 x_i	2.15	2.05	1.99	1.92	1.86	1.96	1.99		93.0	
	加标样 y_i	2.98	2.83	3.07	3.03	2.96	2.65	2.92			
6	样品 x_i	2.12	2.08	1.98	1.98	1.89	1.88	1.99		91.0	
	加标样 y_i	3.12	2.77	2.75	3.01	3.06	2.72	2.9			
1	样品 x_i	2.01	1.85	2.1	1.84	1.97	1.85	1.94		4.00	104
	加标样 y_i	4.16	3.56	3.84	3.96	4.4	4.24	4.03			
2	样品 x_i	2.08	2.08	2.08	2.04	2	1.93	2.04			94.0
	加标样 y_i	4.19	4.05	3.98	3.9	3.79	3.64	3.92			
3	样品 x_i	2.09	2.13	1.98	1.86	2.08	1.9	2.01	98.0		
	加标样 y_i	3.84	4.32	3.52	3.96	4.24	3.93	3.97			
4	样品 x_i	2.14	2.18	2.05	2.14	2.13	2.13	2.13	97.5		
	加标样 y_i	3.92	3.86	4.16	4.04	4.04	4.48	4.08			
5	样品 x_i	2.15	2.05	1.99	1.92	1.86	1.96	1.99	93.5		
	加标样 y_i	3.92	3.86	3.97	3.91	3.78	3.75	3.86			
6	样品 x_i	2.12	2.08	1.98	1.98	1.89	1.88	1.99	98.5		
	加标样 y_i	3.92	3.86	4.02	4.06	3.9	4	3.96			
1	样品 x_i	2.01	1.85	2.1	1.84	1.97	1.85	1.94	4.00	101	
	加标样 y_i	5.79	5.88	5.99	5.96	6.05	6.16	5.97			
2	样品 x_i	2.08	2.08	2.08	2.04	2	1.93	2.04		95.5	
	加标样 y_i	6.02	5.94	5.9	5.8	5.88	5.6	5.86			
3	样品 x_i	2.09	2.13	1.98	1.86	2.08	1.9	2.01		98.2	
	加标样 y_i	6.12	6.22	6	5.75	5.7	5.85	5.94			
4	样品 x_i	2.14	2.18	2.05	2.14	2.13	2.13	2.13		100	
	加标样 y_i	5.87	6.23	6.2	6.17	6.2	6.08	6.13			
5	样品 x_i	2.15	2.05	1.99	1.92	1.86	1.96	1.99		93.0	
	加标样 y_i	5.9	5.86	5.77	5.72	5.46	5.56	5.71			
6	样品 x_i	2.12	2.08	1.98	1.98	1.89	1.88	1.99		94.2	
	加标样 y_i	5.98	5.9	5.86	5.75	5.53	5.54	5.76			

附表 5-5 镉实际样品加标回收率测定数据

单位: $\mu\text{g/L}$

实验室编号		测定值						$\bar{x}_i,$ \bar{y}_i	加标量 μ	回收率 $P_i\%$
		1	2	3	4	5	6			
1	样品 x_i	1.95	1.87	2.08	1.99	2.03	2	1.99	1.00	107
	加标样 y_i	3.17	3.1	3.06	3.04	3.03	2.97	3.06		
2	样品 x_i	2.01	1.99	1.91	1.89	1.87	1.87	1.93		99.0
	加标样 y_i	3.02	2.96	2.92	2.92	2.89	2.83	2.92		
3	样品 x_i	2.04	2.09	2.3	1.94	1.96	2.12	2.08		100
	加标样 y_i	2.99	3.06	3.08	3.04	3.18	3.11	3.08		
4	样品 x_i	1.92	2.06	2.1	1.85	1.86	1.86	1.94		108
	加标样 y_i	3.03	2.97	2.99	3.01	3.06	3.04	3.02		
5	样品 x_i	2.2	2.01	1.98	1.95	1.89	1.82	1.98		96.0
	加标样 y_i	3.08	3.05	2.96	2.93	2.85	2.75	2.94		
6	样品 x_i	2.21	1.96	1.93	1.93	1.91	1.89	1.97		94.0
	加标样 y_i	3.02	2.99	2.92	2.9	2.88	2.76	2.91		
1	样品 x_i	1.95	1.87	2.08	1.99	2.03	2	1.99	2.00	103
	加标样 y_i	4	3.76	4.48	3.92	4.28	3.88	4.05		
2	样品 x_i	2.01	1.99	1.91	1.89	1.87	1.87	1.93		92.5
	加标样 y_i	4.04	4.04	3.74	3.72	3.62	3.52	3.78		
3	样品 x_i	2.04	2.09	2.3	1.94	1.96	2.12	2.08		97.5
	加标样 y_i	3.91	4.04	3.96	4.16	4.24	3.85	4.03		
4	样品 x_i	1.92	2.06	2.1	1.85	1.86	1.86	1.94		105
	加标样 y_i	4.04	4.08	4.16	3.86	4.2	3.9	4.04		
5	样品 x_i	2.2	2.01	1.98	1.95	1.89	1.82	1.98		93.5
	加标样 y_i	3.88	3.7	3.98	3.86	3.78	3.9	3.85		
6	样品 x_i	2.21	1.96	1.93	1.93	1.91	1.89	1.97		92.5
	加标样 y_i	3.94	3.72	3.83	3.86	3.8	3.76	3.82		
1	样品 x_i	1.95	1.87	2.08	1.99	2.03	2	1.99	4.00	100
	加标样 y_i	6.06	6.12	6.03	6	5.89	5.84	5.99		
2	样品 x_i	2.01	1.99	1.91	1.89	1.87	1.87	1.93		97.2
	加标样 y_i	5.89	5.87	5.87	5.86	5.74	5.7	5.82		
3	样品 x_i	2.04	2.09	2.3	1.94	1.96	2.12	2.08		95.2
	加标样 y_i	5.88	6.07	6.1	5.65	5.94	5.7	5.89		

4	样品 x_i	1.92	2.06	2.1	1.85	1.86	1.86	1.94	96.0
	加标样 y_i	5.69	5.68	5.84	5.78	5.82	5.86	5.78	
5	样品 x_i	2.2	2.01	1.98	1.95	1.89	1.82	1.98	94.0
	加标样 y_i	4.84	4.82	4.81	4.79	4.73	4.8	4.8	
6	样品 x_i	2.21	1.96	1.93	1.93	1.91	1.89	1.97	94.7
	加标样 y_i	4.59	5.02	4.94	4.86	4.81	4.64	4.81	

2 验证数据汇总

2.1 方法检出限和测定下限

6家有资质实验室方法检出限、测定下限原始数据见附表6。

附表6 验证实验室方法检出限、测定下限测试数据汇总 单位: $\mu\text{g/L}$

实验室 编号	汞		砷		硒		铊		铍	
	检出 限	测定 下限	检出 限	测定 下限	检出 限	测定 下限	检出 限	测定 下限	检 出 限	测定 下限
1	0.04	0.16	0.30	1.20	0.36	1.44	0.16	0.64	0.12	0.48
2	0.04	0.16	0.33	1.32	0.30	1.20	0.18	0.72	0.20	0.80
3	0.04	0.16	0.24	0.96	0.36	1.44	0.12	0.48	0.15	0.60
4	0.02	0.08	0.34	1.36	0.35	1.40	0.12	0.48	0.17	0.68
5	0.04	0.16	0.28	1.12	0.36	1.44	0.16	0.64	0.17	0.68
6	0.04	0.16	0.30	1.20	0.34	1.36	0.18	0.72	0.18	0.72

结论: 以测量数据的最高值为该方法的检出限、测定下限: 汞 $0.04\mu\text{g/L}$ 、 $0.16\mu\text{g/L}$; 砷 $0.30\mu\text{g/L}$ 、 $1.20\mu\text{g/L}$; 硒 $0.36\mu\text{g/L}$ 、 $1.44\mu\text{g/L}$; 铊 $0.18\mu\text{g/L}$ 、 $0.72\mu\text{g/L}$; 铍 $0.20\mu\text{g/L}$ 、 $0.80\mu\text{g/L}$ 。除汞不能满足地下水环境质量中一类标准外除外。其它的检出限能够满足相关环保标准和环保工作的要求。

2.2 方法精密度测试数据

6家有资质实验室方法精密度测试数据见附表 7-1、附表 7-2、附表 7-3、附表 7-4、附表 7-5。

附表 7-1 汞测量方法精密度数据汇总 单位: $\mu\text{g/L}$

实验室编号	试样A ($0.20\mu\text{g/L}$)			试样B ($0.40\mu\text{g/L}$)			试样C ($16.0\mu\text{g/L}$)		
	\bar{x}_i	S_i	RSD_i , (%)	\bar{x}_i	S_i	RSD_i , (%)	\bar{x}_i	S_i	RSD_i , (%)
1	0.195	0.014	7.0	0.394	0.013	3.3	15.8	0.256	1.6
2	0.197	0.015	7.5	0.408	0.011	2.7	16.0	0.243	1.5
3	0.202	0.012	6.1	0.390	0.014	3.5	16.1	0.308	1.9
4	0.205	0.004	2.0	0.393	0.006	1.5	16.2	0.442	2.7
5	0.198	0.009	4.4	0.395	0.015	3.8	16.0	0.459	2.9

6	0.210	0.009	4.4	0.407	0.013	3.1	15.6	0.404	2.6
\bar{x}	0.201			0.398			16.0		
S	0.006			0.008			0.22		
RSD (%)	2.8			1.9			1.4		
重复性限r	0.031			0.035			1.02		
再现性限R	0.033			0.038			1.11		

结论：六家实验室对含汞 0.20 $\mu\text{g/L}$ 、0.40 $\mu\text{g/L}$ 、16.0 $\mu\text{g/L}$ 三种浓度的试样进行测定，实验室间相对标准偏差为 2.8%、1.9%和 1.4%；重复性限 r 为 0.03 $\mu\text{g/L}$ 、0.04 $\mu\text{g/L}$ 和 1.02 $\mu\text{g/L}$ ；再现性限 R 为 0.03 $\mu\text{g/L}$ 、0.04 $\mu\text{g/L}$ 和 1.11 $\mu\text{g/L}$ 。

附表 7-2 砷测量方法精密度数据汇总

单位： $\mu\text{g/L}$

实验室编号	试样A (1.00 $\mu\text{g/L}$)			试样B (4.00 $\mu\text{g/L}$)			试样C (12.0 $\mu\text{g/L}$)		
	\bar{x}_i	S_i	RSD_i , (%)	\bar{x}_i	S_i	RSD_i , (%)	\bar{x}_i	S_i	RSD_i , (%)
1	0.951	0.060	6.3	3.94	0.151	3.8	12.3	0.313	2.5
2	0.998	0.065	6.5	4.06	0.132	3.3	12.3	0.248	2.0
3	0.991	0.068	6.8	3.97	0.213	5.4	12.0	0.121	1.0
4	1.01	0.071	7.0	4.00	0.093	2.3	12.0	0.103	0.9
5	1.01	0.060	6.0	4.02	0.126	3.1	11.9	0.462	3.9
6	1.08	0.065	6.0	4.12	0.142	3.5	12.2	0.356	2.9
\bar{x}	1.01			4.02			12.1		
S	0.042			0.065			0.172		
RSD (%)	4.2			1.6			1.4		
重复性限r	0.182			0.413			0.828		
再现性限R	0.203			0.418			0.897		

结论：六家实验室对含砷 1.00 $\mu\text{g/L}$ 、4.00 $\mu\text{g/L}$ 、12.0 $\mu\text{g/L}$ 三种浓度的试样进行测定，实验室间相对标准偏差为 4.2%、1.6%和 1.4%；重复性限 r 为 0.18 $\mu\text{g/L}$ 、0.41 $\mu\text{g/L}$ 和 0.83 $\mu\text{g/L}$ ；再现性限 R 为 0.20 $\mu\text{g/L}$ 、0.42 $\mu\text{g/L}$ 和 0.90 $\mu\text{g/L}$ 。

附表 7-3 硒测量方法精密度数据汇总

单位： $\mu\text{g/L}$

实验室编号	试样A (1.00 $\mu\text{g/L}$)			试样B (2.00 $\mu\text{g/L}$)			试样C (11.0 $\mu\text{g/L}$)		
	\bar{x}_i	S_i	RSD_i , (%)	\bar{x}_i	S_i	RSD_i , (%)	\bar{x}_i	S_i	RSD_i , (%)
1	0.956	0.072	7.5	2.03	0.099	4.9	10.9	0.325	3.0
2	0.997	0.052	5.3	1.96	0.060	3.1	11.1	0.356	3.2
3	1.03	0.069	6.7	2.03	0.079	3.9	11.9	0.372	3.1

4	1.03	0.042	4.1	1.91	0.023	1.2	11.7	0.041	0.3
5	1.04	0.093	8.9	1.98	0.084	4.2	11.0	0.398	3.6
6	1.08	0.069	6.5	2.04	0.074	3.6	10.6	0.301	2.8
\bar{x}	1.02			1.99			11.2		
S	0.042			0.051			0.498		
RSD (%)	4.1			2.6			4.4		
重复性限r	0.191			0.207			0.901		
再现性限R	0.210			0.237			1.62		

结论：六家实验室对含硒 1.00 $\mu\text{g/L}$ 、2.00 $\mu\text{g/L}$ 、11.0 $\mu\text{g/L}$ 三种浓度的试样进行测定，实验室间相对标准偏差为 4.1%、2.6%和 4.4%；重复性限 r 为 0.19 $\mu\text{g/L}$ 、0.21 $\mu\text{g/L}$ 和 0.90 $\mu\text{g/L}$ ；再现性限 R 为 0.21 $\mu\text{g/L}$ 、0.24 $\mu\text{g/L}$ 和 1.62 $\mu\text{g/L}$ 。

表 7-4 铋测量方法精密度数据汇总

单位： $\mu\text{g/L}$

实验室编号	试样A (0.50 $\mu\text{g/L}$)			试样B (2.00 $\mu\text{g/L}$)			试样C (4.00 $\mu\text{g/L}$)		
	\bar{x}_i	S_i	RSD_i , (%)	\bar{x}_i	S_i	RSD_i , (%)	\bar{x}_i	S_i	RSD_i , (%)
1	0.490	0.035	7.1	1.97	0.089	4.5	4.02	0.153	3.8
2	0.470	0.037	8.0	2.04	0.061	3.0	4.03	0.147	3.6
3	0.508	0.024	4.8	2.12	0.059	2.8	4.06	0.110	2.7
4	0.536	0.029	5.4	2.13	0.073	3.4	3.92	0.124	3.2
5	0.499	0.037	7.4	1.96	0.089	4.5	3.96	0.142	3.6
6	0.489	0.036	7.3	1.99	0.094	4.7	3.90	0.155	4.0
\bar{x}	0.499			2.04			3.98		
S	0.022			0.075			0.065		
RSD (%)	4.5			3.7			1.6		
重复性限r	0.093			0.220			0.390		
再现性限R	0.106			0.291			0.400		

结论：六家实验室对含铋 0.50 $\mu\text{g/L}$ 、2.00 $\mu\text{g/L}$ 、4.00 $\mu\text{g/L}$ 三种浓度的试样进行测定，实验室间相对标准偏差为 4.5%、3.3%和 1.2%；重复性限 r 为 0.09 $\mu\text{g/L}$ 、0.22 $\mu\text{g/L}$ 和 0.39 $\mu\text{g/L}$ ；再现性限 R 为 0.11 $\mu\text{g/L}$ 、0.29 $\mu\text{g/L}$ 和 0.40 $\mu\text{g/L}$ 。

附表 7-5 铋测量方法精密度数据汇总

单位： $\mu\text{g/L}$

实验室编号	试样A (1.00 $\mu\text{g/L}$)			试样B (2.00 $\mu\text{g/L}$)			试样C (4.00 $\mu\text{g/L}$)		
	\bar{x}_i	S_i	RSD_i , (%)	\bar{x}_i	S_i	RSD_i , (%)	\bar{x}_i	S_i	RSD_i , (%)
1	1.01	0.068	6.7	2.02	0.096	4.7	4.18	0.143	3.4
2	0.945	0.054	5.7	1.92	0.062	3.2	4.03	0.09	2.2

3	0.973	0.051	5.3	2.02	0.071	3.5	4.18	0.070	1.7
4	1.06	0.053	5.0	1.92	0.081	4.2	3.95	0.132	3.3
5	0.954	0.052	5.4	1.97	0.073	3.7	3.97	0.088	2.2
6	0.941	0.048	5.1	2.03	0.081	4.0	3.96	0.149	3.8
\bar{x}	0.980			1.98			4.04		
S^2	0.046			0.051			0.108		
RSD (%)	4.7			2.6			2.7		
重复性限r	0.153			0.219			0.325		
再现性限R	0.191			0.245			0.424		

结论：六家实验室对含锑 1.00 $\mu\text{g/L}$ 、2.00 $\mu\text{g/L}$ 、4.0 $\mu\text{g/L}$ 三种浓度的试样进行测定，实验室间相对标准偏差为 4.7%、2.6%和 2.7%；重复性限 r 为 0.15 $\mu\text{g/L}$ 、0.22 $\mu\text{g/L}$ 和 0.32 $\mu\text{g/L}$ ；再现性限 R 为 0.19 $\mu\text{g/L}$ 、0.24 $\mu\text{g/L}$ 和 0.42 $\mu\text{g/L}$ 。

2.3 方法准确度测试数据

2.3.2 有证标准物质测定

6 家有资质实验室对汞、砷、硒 2 个不同浓度水平的有证标准物质进行测定，测定数据见附表 8。

附表 8 有证标准物质测定结果汇总

单位： $\mu\text{g/L}$

实验室 编号	汞标准物质浓度				砷标准物质浓度				硒标准物质浓度			
	16.0 \pm 1.4		11.4 \pm 1.1		60.6 \pm 4.2		75.1 \pm 5.3		11.2 \pm 1.1		26.2 \pm 2.4	
	\bar{x}_i	RE_i %	\bar{x}_i	RE_i %	\bar{x}_i	RE_i %	\bar{x}_i	RE_i %	\bar{x}_i	RE_i %	\bar{x}_i	RE_i %
1	15.8	-1.2	10.8	-5.3	61.6	1.7	74.3	-1.1	10.9	-2.7	25.8	-1.5
2	16.0	0	10.9	-4.4	61.5	1.5	74.1	-1.3	11.1	-0.9	26.1	-0.4
3	16.1	0.6	10.8	-5.3	59.7	-1.5	71.5	-4.8	11.9	6.2	26.3	0.4
4	16.2	1.2	11.0	-3.5	60.2	-0.7	74.4	-0.9	11.7	4.5	26.7	1.9
5	16.0	0	11.0	-3.5	59.4	-2.0	73.0	-2.8	11.0	-1.8	27.0	3.1
6	15.6	-2.5	11.4	0	59.7	-1.5	72.8	-3.1	10.6	-5.4	26.3	0.4
\overline{RE} %	-0.3		-2.6		-0.4		-2.3		0		-1.6	
$S_{\overline{RE}}$ %	1.3		2.7		1.6		1.5		4.5		1.4	

小结：六家实验室对汞有证标准物质（浓度 16.0 \pm 1.4 $\mu\text{g/L}$ ）测定结果的相对误差为-2.5%~1.2%，相对误差最终值-0.3% \pm 2.6%；对汞有证标准物质（浓度 11.4 \pm 1.1 $\mu\text{g/L}$ ）测定结果的相对误差为-5.7%~0%，相对误差最终值-2.6% \pm 5.4%。

六家实验室对砷有证标准物质（浓度 60.6 \pm 4.2 $\mu\text{g/L}$ ）测定结果的相对误差为-2.0%~1.7%，相对误差最终值-0.4% \pm 3.2%；对砷有证标准物质（浓度 75.1 \pm 5.3 $\mu\text{g/L}$ ）测定结果的相对误差为

-4.8%~-0.9%，相对误差最终值-2.3%±3.0%。

六家实验室对硒有证标准物质（浓度 11.2±1.1μg/L）测定结果的相对误差为-5.4%~6.2%，相对误差最终值 0%±9.0%；对硒有证标准物质（浓度 26.2±2.4μg/L）测定结果的相对误差为-6.9%~-0.5%，相对误差最终值-1.6%±2.8%。

2.3.3 加标回收率测定

6家有资质实验室对三个实际样品样品进行加标分析，每个样品平行测定6次，测试数据见附表9。

附表9 加标回收率测定结果汇总 单位：%

实验室 编号	汞样品			砷样品			硒样品			铋样品			锑样品		
	A	B	C	A	B	C	A	B	C	A	B	C	A	B	C
	P _i	P _i	P _i	P _i	P _i	P _i	P _i	P _i	P _i	P _i	P _i	P _i	P _i	P _i	P _i
1	99.0	95.5	98.5	95.0	104	99.3	98.0	96.5	99.3	103	104	101	107	103	100
2	100	91.2	103	95.0	97.0	99.0	102	102	98.0	90.0	94.0	95.5	99.0	92.5	97.2
3	100	98.0	91.5	109	106	94.3	96.0	98.0	103	101	98.0	98.2	100	97.5	95.2
4	105	99.8	106	94.0	96.5	102	91.0	96.0	105	91.0	97.5	100	108	105	96.0
5	91.5	95.5	99.5	92.0	97.0	101	92.0	99.5	107	93.0	93.5	93.0	96.0	93.5	94.0
6	92.0	98.8	100	97.5	98.8	100	90.0	96.5	99.7	91.0	98.5	94.2	94.0	92.5	94.7
\bar{P}	97.9	96.5	101	97.1	99.9	99.3	94.8	98.1	102	94.8	97.6	97.0	101	97.3	96.2
$S_{\bar{P}}$	5.22	3.14	2.75	6.10	4.09	2.67	4.67	2.31	3.57	5.67	3.79	3.24	5.72	5.52	2.17

小结：六家实验室对 0.40μg/L 浓度的汞样品进行了加标测定，加标量分别为 0.20μg/L、0.40μg/L、0.60μg/L，加标回收率分别为 91.5%~105%、91.2%~99.8%和 91.5%~103%；加标回收率最终值 97.9%±10.4%、96.5%±6.28%和 101%±5.5%。

六家实验室对 4.00μg/L 浓度的砷样品进行了加标测定，加标量分别为 2.00μg/L、4.00μg/L、6.00μg/L，加标回收率分别为 92.0%~109%、96.5%~106%和 94.3%~102%；加标回收率最终值 97.1%±12.2%、99.9%±8.18%和 99.3%±5.34%。

六家实验室对 2.00μg/L 浓度的硒样品进行了加标测定，加标量分别为 1.00μg/L、2.00μg/L、3.00μg/L，加标回收率分别为 90.0%~102%、96.0%~102%和 98.0%~107%；加标回收率最终值 94.8%±9.34%、98.1%±4.62%和 102%±7.14%。

六家实验室对 2.00μg/L 浓度的铋样品进行了加标测定，加标量分别为 1.00μg/L、2.00μg/L、4.00μg/L，加标回收率分别为 90.0%~103%、93.5%~104%和 93.0%~101%；加标回收率最终值 94.8%±11.34%、97.6%±7.58%和 97.0%±6.48%。

六家实验室对 2.00μg/L 浓度的锑样品进行了加标测定，加标量分别为 1.00μg/L、2.00μg/L、4.00μg/L，加标回收率分别为 94.0%~108%、92.5%~105%和 94.0%~100%；加

标回收率最终值 101%±11.44%、97.3%±11.04%和 96.2%±4.34%。

3 方法验证结论

3.1 方法的检出限、测定下限

元素	汞	砷	硒	铋	锑
检出限 (μg/L)	0.04	0.30	0.34	0.16	0.17
测定下限 (μg/L)	0.16	1.20	1.36	0.64	0.68

3.2 方法精密度

六家实验室对含汞 0.20μg/L、0.40μg/L、16.0μg/L 三种浓度的试样进行测定，实验室间相对标准偏差为 1.5%、0.9%和 1.4%；重复性限 r 为 0.03μg/L、0.04μg/L 和 1.02μg/L；再现性限 R 为 0.03μg/L、0.04μg/L 和 1.11μg/L。

六家实验室对含砷 1.00μg/L、4.00μg/L、12.0μg/L 三种浓度的试样进行测定，实验室间相对标准偏差为 1.6%、1.1%和 1.4%；重复性限 r 为 0.18μg/L、0.41μg/L 和 0.67μg/L；再现性限 R 为 0.20μg/L、0.42μg/L 和 0.78μg/L。

六家实验室对含硒 1.00μg/L、2.00μg/L、11.0μg/L 三种浓度的试样进行测定，实验室间相对标准偏差为 1.4%、2.6%和 4.4%；重复性限 r 为 0.19μg/L、0.21μg/L 和 0.90μg/L；再现性限 R 为 0.21μg/L、0.24μg/L 和 1.62μg/L。

六家实验室对含铋 0.50μg/L、2.00μg/L、4.00μg/L 三种浓度的试样进行测定，实验室间相对标准偏差为 4.5%、3.3%和 1.2%；重复性限 r 为 0.09μg/L、0.22μg/L 和 0.39μg/L；再现性限 R 为 0.11μg/L、0.29μg/L 和 0.40μg/L。

六家实验室对含锑 1.00μg/L、2.00μg/L、4.0μg/L 三种浓度的试样进行测定，实验室间相对标准偏差为 4.3%、2.3%和 2.7%；重复性限 r 为 0.15μg/L、0.22μg/L 和 0.33μg/L；再现性限 R 为 0.19μg/L、0.25μg/L 和 0.42μg/L。

3.3 方法准确度

六家实验室对汞有证标准物质（浓度 16.0±1.4μg/L）测定结果的相对误差为-2.5%~1.2%，相对误差最终值-0.3%±2.6%；对汞有证标准物质（浓度 11.4±1.1μg/L）测定结果的相对误差为-5.7%~0%，相对误差最终值-2.6%±5.4%。六家实验室对 0.40μg/L 浓度的汞样品进行了加标测定，加标量分别为 0.20μg/L、0.40μg/L、0.60μg/L，加标回收率分别为 91.5%~105%、91.2%~99.8%和 91.5%~103%；加标回收率最终值 97.9%±10.4%、96.5%±6.28%和 101%±5.5%。

六家实验室对砷有证标准物质（浓度 60.6±4.2μg/L）测定结果的相对误差为-2.0%~1.7%，相对误差最终值-0.4%±3.2%；对砷有证标准物质（浓度 75.1±5.3μg/L）测定结果的相对误差为

-4.8%~-0.9%，相对误差最终值-2.3%±3.0%。六家实验室对 4.00μg/L 浓度的砷样品进行了加标测定，加标量分别为 2.00μg/L、4.00μg/L、6.00μg/L，加标回收率分别为 92.0%~109%、96.5%~106%和 94.3%~102%；加标回收率最终值 97.1%±12.2%、99.9%±8.18%和 99.3%±5.34%。

六家实验室对硒有证标准物质（浓度 11.2±1.1μg/L）测定结果的相对误差为-5.4%~6.2%，相对误差最终值 0%±9.0%；对硒有证标准物质（浓度 26.2±2.4μg/L）测定结果的相对误差为-6.9%~-0.5%，相对误差最终值-1.6%±2.8%。六家实验室对 2.00μg/L 浓度的硒样品进行了加标测定，加标量分别为 1.00μg/L 、2.00μg/L 、3.00μg/L，加标回收率分别为 90.0%~102%、96.0%~102%和 98.0%~107%；加标回收率最终值 94.8%±9.34%、98.1%±4.62%和 102%±7.14%。

六家实验室对 2.00μg/L 浓度的铋样品进行了加标测定，加标量分别为 1.00μg/L 、2.00μg/L 、4.00μg/L，加标回收率分别为 90.0%~103%、93.5%~104%和 93.0%~101%；加标回收率最终值 94.8%±11.34%、97.6%±7.58%和 97.0%±6.48%。

六家实验室对 2.00μg/L 浓度的锑样品进行了加标测定，加标量分别为 1.00μg/L 、2.00μg/L 、4.00μg/L，加标回收率分别为 94.0%~108%、92.5%~105%和 94.0%~100%；加标回收率最终值 101%±11.44%、97.3%±11.04%和 96.2%±4.34%。