

附件 3

《水质 钼和钛的测定 石墨炉原子吸收分光光度法》

编制说明

（征求意见稿）

《水质 钼和钛的测定 石墨炉原子吸收分光光度法》

标准编制组

二〇一三年八月

项目来源：环保部国家环境保护标准制修订项目

项目名称：水质 钼和钛的测定 石墨炉原子吸收分光光度法

项目统一编号：949、1000

承担单位：南京市环境监测中心站

编制组主要成员：杜 青、任 兰、杨丽莉、杨正标

标准所技术管理负责人：戴天有、王宗爽

标准处项目管理负责人：雷晶、李月英

目 次

1	项目背景.....	1
1.1	任务来源.....	1
1.2	工作过程.....	1
1.2.1	成立标准编制组	1
1.2.2	初步实验.....	1
1.2.3	开题论证.....	1
1.2.4	方法研究.....	2
1.2.5	方法验证工作	2
1.2.6	编写标准征求意见稿及其编制说明	2
2	标准制修订的必要性分析.....	2
2.1	钼和钛的环境危害.....	2
2.1.1	钼的基本理化性质和环境危害	2
2.1.2	钛的基本理化性质和环境危害	3
2.2	相关环境保护标准和环保工作的需要.....	3
3	国内外相关分析方法研究.....	4
3.1	主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究.....	4
3.2	国内相关分析方法研究.....	5
4	标准制订的基本原则和技术路线.....	6
4.1	标准制修订的基本原则.....	6
4.2	标准制修订的技术路线.....	7
5	方法研究报告.....	7
5.1	方法研究的目标.....	7
5.2	方法原理.....	9
5.3	试剂和材料.....	9
5.4	仪器和设备.....	9
5.5	样品.....	9
5.6	分析步骤.....	11
5.7	结果计算.....	22
6	方法验证.....	22
6.1	方法验证方案.....	22
6.2	方法验证过程.....	23
7	与开题报告的差异.....	23
8	参考文献.....	23
附件一	方法验证报告.....	27

《水质 钼和钛的测定 石墨炉原子吸收分光光度法》

编制说明

1 项目背景

1.1 任务来源

为适应环境保护工作的需要，完善国家环境保护标准体系，2009年3月16日，环保部发布《关于开展2009年度国家环境保护标准制修订项目工作的通知》（环办函[2009]221号），下达了《水质 钼的测定 火焰原子吸收分光光度法、石墨炉原子吸收分光光度法》和《水质 钛的测定 火焰原子吸收分光光度法、石墨炉原子吸收分光光度法》两项标准制订计划（项目统一编号分别为1000和949），由南京市环境监测中心站独立承担。

1.2 工作过程

1.2.1 成立标准编制组

接到任务后，承担单位迅速成立标准编制组。2009年6月完成计划任务书和项目合同书的填报。2009年7月22日项目任务合同书签订生效。

1.2.2 初步实验

2009年8月至12月，标准编制组广泛收集整理国内外相关文献资料，咨询原子光谱分析领域的专家学者以及专业实验室和仪器生产厂家的资深技术人员，拟定了方法研究的技术路线和主要内容，即以《生活饮用水标准检验方法》GB/T 5750-2006和U.S.EPA Method 200、246、283、7010等分析方法为基础，在校准曲线绘制，方法检出限、精密度和准确度测定以及干扰消除等方面展开一系列研究实验，取得初步研究成果，发现若干疑难问题。根据国家环境保护标准制修订项目管理工作的要求，2009年12月编制组完成《标准文本》（草案）及《开题论证报告》，并于2010年1月提交环保部科技标准司，申请开题论证。

1.2.3 开题论证

2010年10月14日至15日，环保部科技标准司组织专家在南京市召开标准制修订项目开题论证会。论证委员会听取了项目负责人的工作汇报，经质询和讨论，形成论证意见和建议，主要内容：标准名称变更为《水质 钼和钛的测定 石墨炉原子吸收分光光度法》；通过实验确定样品消解条件，增加对石墨管的特殊要求；完善对校准曲线、空白、平行样品和加标样品的校准、检查和控制指标；实验室内和实验室间的验证方法。

1.2.4 方法研究

2010年11月至2011年3月，编制组按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）的要求和开题论证意见，开展了大量细致的实验工作，获得了丰富翔实的科研数据，优化和建立了仪器测量条件、样品处理和干扰消除的方法，测定了方法检出限、测定下限、精密度和准确度等特性指标，完成了标准制订的各项研究工作。

1.2.5 方法验证工作

2011年5月，编制组完成《水质 钼的测定 石墨炉原子吸收分光光度法》和《水质 钛的测定 石墨炉原子吸收分光光度法》方法验证作业指导书。2011年5月至10月，组织六家有资质的实验室进行方法验证，统一派发了标准物质和实际样品。2011年11月至2012年2月，对验证数据进行汇总分析，完成《水质 钼和钛的测定 石墨炉原子吸收分光光度法》方法验证报告。

1.2.6 编写标准征求意见稿及其编制说明

2012年3月至8月，编写《水质 钼和钛的测定 石墨炉原子吸收分光光度法》（征求意见稿）及其编制说明。

1.2.7 征求意见稿及其编制说明修改

2013年2月至3月，《水质 钼和钛的测定 石墨炉原子吸收分光光度法》（征求意见稿）及其编制说明送专家函审。标准编写组按照专家意见对标准征求意见稿和编制说明进行了修改完善。

2 标准制修订的必要性分析

2.1 钼和钛的环境危害

2.1.1 钼的基本理化性质和环境危害

钼，银白色金属，密度 10.2g/cm^3 ，熔点 2620°C ，沸点 4800°C ，原子序数42，原子量95.94，位于元素周期表第5周期第VIB族。钼常温下较稳定，当温度升至 600°C 时，与氧迅速反应生成易挥发的三氧化钼， 800°C 时易与碳生成碳化钼。钼不溶于水、氢氟酸和稀硫酸，溶于硝酸、盐酸和硫酸。钼的化合价有+2、+4、+6等，其中以+6价化合物最为稳定。

地壳中钼的平均丰度为 1.3mg/kg ，主要存在于辉钼矿、铅钼矿和铁钼矿中。天然水体中钼浓度很低。美国调查地表水中钼含量 $2\sim 1500\mu\text{g/L}$ （平均 $60\mu\text{g/L}$ ），地下水从未检出至 $270\mu\text{g/L}$ ，饮用水低于 $10\mu\text{g/L}$ 。中国冶金工业废水钼浓度约 0.047mg/L ，有色金属加工废水钼浓度约 0.057mg/L 。

钼是人体必需的微量元素之一。人和动物对钼有较强的内稳定机制。据毒理学资料，钼及其化合物属低毒至中毒类。钼酸钙经口 LD_{50} 为 100mg/kg 。水溶性钼和六价钼化合物易经胃肠吸收

并分布于内脏，在骨内沉积。国外职业病研究报道部分接触者出现尘肺病变。临床症状自觉呼吸困难、疲倦、头晕、胸痛、咳嗽等。亚美尼亚某些地区的痛风病被认为与当地钼含量高有关。

水中钼浓度达到 5mg/L 时，水体生物自净作用受到抑制；浓度达到 10mg/L 时，抑制作用更大，水有强烈涩味；浓度达到 100mg/L 时，水体微生物生长减慢，水有苦味。

环境中钼有两个主要来源：①经岩石风化进入水、空气和土壤，在环境中迁移。②人类活动（包括钼矿开采、冶炼，燃煤，钼肥使用等）加大了钼在环境中的循环量。冶金、电子、石油加工、陶瓷、纺织等工业以及农业涉及钼排放，目前关于钼的环境污染危害研究还比较少。

2.1.2 钛的基本理化性质和环境危害

钛，灰白色金属，密度 4.5g/cm^3 (20℃)，熔点 1800℃，沸点 3000℃以上，电离能 6.82eV，原子序数 22，原子量 47.87，位于元素周期表第 4 周期第 IVB 族，化合价有 +2、+3、+4。常温下钛不受多种强酸强碱甚至王水的腐蚀，只有氢氟酸、热浓盐酸、热浓硫酸才对其作用。高温下钛与许多元素和化合物发生反应。

钛在地壳中平均含量为 5.6g/kg，主要见于海砂与沉积层岩中钛铁矿和金红石矿中。钛及其化合物属低毒类。国内外有关钛的环境污染和危害研究较少。美国癌症学会近期发表的一份报告中，将广泛用于化妆品的二氧化钛列入可诱发癌症的化学品。动物毒性实验大鼠注射溶于三辛素的钛金属粉或有机钛，引起纤维肉瘤、淋巴肉瘤、肝细胞瘤和脾的恶性淋巴瘤。人体吸入二氧化钛粉尘对上呼吸道有刺激性，引起咳嗽、胸部紧束感和疼痛。接触四氯化钛及其水解产物对眼睛和上呼吸道粘膜有刺激作用，长期作用可形成慢性支气管炎。

钛及其合金是新型结构材料，主要用于航空、航海、导弹制造、核反应堆设备等等，在机械制造、电讯器材、医疗器材、建材等方面的应用也日益广泛。

2.2 相关环境保护标准和环保工作的需要

2.2.1 国内外相关环境质量标准

我国现行的环境质量标准《地表水环境质量标准》(GB 3838-2002)和《地下水环境质量标准》(GB/T 14848-93)以及《生活饮用水卫生标准》(GB 5749-2006)中规定了钼或钛的标准限值(见表 2-2-1)。世界卫生组织、澳大利亚、日本和东地中海地区对水中钼有标准限值(见表 2-2-2)，但目前尚未检索到国外对水中钛的标准限值。

2.2.2 环保重点工作涉及污染物监测要求

随着矿产资源的大量开采、冶炼、加工和应用，钼和钛等一些重金属及其化合物以“三废”形式排放，造成水、空气和土壤等环境污染问题越来越严重。近年来我国频频爆发重金属污染事件，严重危害人民群众生命与身体健康，造成巨大经济和财产损失，引起了全社会的高度重视和

广泛关注。环保部《重金属污染综合防治规划(2010~2015年)》经国务院批准已组织实施，各地区纷纷采取措施加大对重金属污染源的监控管理，建立起重金属污染防治体系和环境风险评估体系。但是，我国环保行业现行的环境质量标准中虽有钼的标准限值，但还没有测定标准方法，只能参照《生活饮用水标准检验方法》；而钛的环境质量标准限值和测定方法都没有建立，《生活饮用水标准检验方法》中规定的催化示波极谱法和水杨基荧光酮分光光度法，或因仪器不普及或因检出限高而不能满足环境管理的需要。因此，为适应新的工作需求，推进环境执法和监督管理科学化、法制化和规范化建设，有必要研究建立钼和钛的环境保护标准分析方法。本方法已被列入“十一五”国家环境保护标准规划。

表 2-2-1 钼、钛的国内水质标准限值

标准号	标准名称	钼标准（排放）限值	钛标准（排放）限值
GB 3838-2002	地表水环境质量标准	集中式生活饮用水地表水源地 特定项目标准限值 0.07mg/L	集中式生活饮用水地表水源地 特定项目标准限值 0.1 mg/L
GB/T 14848-93	地下水环境质量标准	I 级≤0.001mg/L II 级≤0.01mg/L III 级≤0.1 mg/L IV 级≤0.5 mg/L V 级>0.5g/L	/
GB 5749-2006	生活饮用水卫生标准	水质非常规指标限值 0.07mg/L	/

表 2-2-2 钼的国外水质标准限值

WHO 饮用水	澳大利亚饮用水	日本环境水质	沙特阿拉伯灌溉水	约旦灌溉水、地表水、地下水	阿曼再利用水
0.07mg/L	0.05mg/L	0.01mg/L	0.01mg/L	0.01mg/L	0.01 mg/L

3 国内外相关分析方法研究

3.1 主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究

国外关于钼和钛的分析方法有国际 ISO 标准，美国 U.S.EPA（环保署）、ASTM（材料与测试协会）、APHA（公共卫生协会）、NOISH（国家职业安全与健康学会）和 OSHA（职业安全与保障管理署），欧盟 EN 等标准（见表 3-1）。主要应用原子光谱分析技术（ICP-MS 和 GFAA 用于痕量分析，ICP 和 $N_2O-C_2H_2$ -FAAS 用于微量分析）。其他分析技术有，分光光度法、重量法、离子交换和光度法用于钢铁合金分析，XRF 和 INAA 用于固体样品分析。

从分析技术发展趋势来看，等离子体发射光谱前景广阔，ISO、U.S.EPA、ASTM、APHA、

NOISH、OSHA、EN、AS（澳大利亚标准）、JIS（日本标准化组织）等都建立了 ICP、ICP-MS 标准方法，测量领域涉及水和废水、车间空气和空气颗粒物、钢铁和合金、动物饲料、血液、尿液和组织、煤和炭燃烧残留物、催化剂、润滑油等等。

本标准主要参考 EPA Method 200、246.1、246.2、283.1、283.2、3020A、7010 等。

EPA Mehtod 200 原子吸收光谱法测定水中钼和钛等 34 种金属。本标准参考了水样前处理、干扰检查、标准加入法和实验室内部质控方法。

EPA Mehtod 246.1 火焰原子吸收光谱法测钼。本标准参考了标准溶液配制方法。

EPA Mehtod 246.2 石墨炉原子吸收光谱法测钼。本标准参考了测量范围、仪器测量条件和进样量设定。

EPA Mehtod 283.1 火焰原子吸收光谱法测钛。本标准参考了标准溶液配制方法。

EPA Mehtod 283.2 石墨炉原子吸收光谱法测钛。本标准参考了测量范围、仪器测量条件和进样量设定。

EPA Mehtod 3020A 水样及提取物的酸消解法（用于石墨炉原子吸收法测定钼等 8 种元素）。

EPA Mehtod 7010 石墨炉原子吸收光谱法测定钼等 18 种元素。本标准参考了热解涂层石墨管和基体改进剂的应用。

表 3-1 钼、钛的国外相关分析方法

方法来源	方法编号	方法类型	测量基质	分析项目
ISO	17294-2:2003	ICP-MS	水质	Mo
	11885:2009	ICP-OES	水质	Mo Ti
U.S.EPA METHOD	200	AA	水和废水	Mo Ti
	246.1	FAAS	水和废水、固废、土壤、沉积物	Mo
	246.2	GFAA		
	283.1	FAAS	水和废水、固废、土壤、沉积物	Ti
	283.2	GFAA		
	200.7	ICP-AES	水和废水	Mo Ti
200.8	ICP-MS	水和废水	Mo	
	7010	GFAA	水和废水、固废、土壤、沉积物	Mo
U.S. ASTM	D3919-08	GFAA	水质	Mo Ti
	D 3372-02(2007)	AA	水质	Mo
U.S. APHA	3113	GFAA	水和废水	Mo
EN	11885:2009	ICP-OES	水质	Mo

3.2 国内相关分析方法研究

钼的分析方法有原子光谱法、催化极谱法、比色法、容量法和重量法等。分光光度法有硫氰酸盐法、二硫酚法和苯肼法。分离富集采用桑色素、铜铁试剂、酸性铬蓝K、乙酸丁酯等有机溶

液萃取。重量法和容量法适用于高含量测定。重量法有钼酸铅法、安息香肟法和8-羟基喹啉法。容量法有EDTA络合滴定法、碘量法和氧化还原法等。

钛的分析方法有原子光谱法、催化示波极谱法、变色酸光度法、比色法、重量法、氧化还原容量法、络合滴定法等。分光光度法和变色酸法适用于微量测定，如硫氰酸盐法、过氧化氢法、钛铁试剂法、铬变酸法、二安替比林甲烷法、水杨基荧光酮法。重量法、容量法、滴定法适用于高含量测定。

水中钼、钛的常用分析方法有分光光度法、极谱法、原子光谱法（见表 3-2）。分光光度法操作繁琐，分析速度慢，检出限高，对于复杂或低浓度样品需采取分离或富集技术；极谱法检出限虽优，但因仪器性能良莠不齐和实验室配置率低，导致方法不能普及；原子光谱技术应用广发展快，然而由于国内标准体系的长期落后，仅有《生活饮用水标准检验方法》(GB/T 5750.6-2006)建立了饮用水、水源水的 GAAS、ICP 和 ICP-MS 测定钼和 ICP-MS 测钛定的标准分析方法。因此遇到实际分析工作需要时，实验室只能参考借鉴国外方法。

本标准参考了《生活饮用水标准检验方法》(GB/T 5750.6-2006)中钼的无火焰原子吸收分光光度法的仪器测量参数、标准溶液配制、校准曲线绘制和测定结果表述。

表 3-2 钼、钛的国内相关分析方法

方法编号或名称	方法类型	测量基质	分析项目
GB/T 5750.6 生活饮用水标准检验方法 金属指标	GFAAS ICP ICP-MS	饮用水 水源水	Mo
	催化示波极谱法 水杨基荧光酮分光光度法 ICP-MS		Ti
《水和废水监测分析方法（第四版）》	催化极谱法	地表水 废水	Mo
水质 痕量金属元素(33 种的测定 电感耦合等离子原子发射光谱法(国家环保标准正在制定中)	ICP	地表水、地下水、生活污水及工业废水	Mo、Ti
水质 痕量金属元素(62 种)的测定 电感耦合等离子体质谱法(国家环保标准正在制定中)	ICP-MS	地表水、地下水	Mo、Ti

4 标准制订的基本原则和技术路线

4.1 标准制修订的基本原则

4.1.1 按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168-2010)附录 A 方法检出限和测量下限的测量方法，进样量为 20 μ l 时，本方法钼和钛的检出限分别为 1 μ g/L 和 10 μ g/L（实测值分别为 0.6 μ g/L 和 6.9 μ g/L），测定下限分别为 4 μ g/L 和 40 μ g/L。检出限能够满足《地表水环境

质量标准》(GB 3838-2002)、《地下水环境质量标准》(GB/T 14848-93)和《生活饮用水卫生标准》(GB 5749-2006)中相应标准限值的要求。

4.1.2 经六家实验室验证,本方法准确可靠,钼和钛的测量精密度和准确度能够满足方法特性指标的要求。

4.1.3 本方法采用经典的原子吸收光谱分析技术,所用仪器在大多数实验室广泛配置,因而具有普遍适用性,易于推广。

4.2 标准制修订的技术路线

4.2.1 分析测试技术方案应用前景

原子光谱技术一直是金属分析的首选。原子吸收光谱分析是经典方法,然而近年来随着等离子体发射光谱技术的发展和仪器配置率的不断提升,使其在众多分析领域日益发挥功效。钼和钛属于高温元素,如果采用火焰原子吸收技术必须使用 $N_2O-C_2H_2$ 火焰,目前大多数环境监测实验室没有配置 $N_2O-C_2H_2$ 燃烧头, $N_2O-C_2H_2$ 气源供应极少,使得该方法难以普及应用。因此,对于微量分析,ICP 能完全替代 FAAS。而对于痕量分析,GFAA 体现出选择性强、灵敏度高、检测限优和光谱干扰少的优势,是单元素痕量分析的首选方法。再者,仪器价格相对低廉,维护费用少,分析成本低,使得 GFAA 难以被 ICP-MS 完全替代。ICP-MS 是当前较先进的技术,对于多元素痕量分析具有优势,但仪器价格昂贵,分析成本偏高,实验室配置不足,影响方法的推广应用。

本方法是新制订标准。总钼样品前处理方法已列入《水质 金属总量消解方法 硝酸消解》(征求意见稿)和《水质 金属总量消解方法 微波酸消解》(征求意见稿),一旦两个标准正式发布实施即可引用。总钛样品没有现行的消解方法,需要通过试验确定。石墨炉原子吸收分析技术的关键点在于避免样品沾污与损失、干扰和记忆效应去除和仪器测量条件优化(特别是石墨炉升温程序)。实验器皿的清洗、环境卫生和分析操作是造成样品污染与损失需关注的环节。实验室内部质量保证和质量控制是确保测量结果准确可靠的关键。

4.2.2 标准制修订的技术路线

本标准制订的技术路线见图 4-2-2。

5 方法研究报告

5.1 方法研究的目标

本方法建立了石墨炉原子吸收分光光度法测定地表水、地下水、工业废水和生活污水中钼和

钛。

根据国家生活饮用水卫生标准、地表水和地下水环境质量标准以及地表水和污水监测技术规范、地下水环境监测技术规范、水污染物排放总量监测技术规范、固定污染源监测质量保证与质量控制技术规范的要求，本方法拟达到的特性指标：钼的检出限 $1\mu\text{g/L}$ ，测定范围 $5\mu\text{g/L}\sim 50\mu\text{g/L}$ ；钛的检出限 $10\mu\text{g/L}$ ，测定范围 $50\mu\text{g/L}\sim 500\mu\text{g/L}$ ；精密度测定相对偏差不大于 10%；准确度测定清洁水样加标回收率 80%~120%，污水加标回收率 70%~130%。

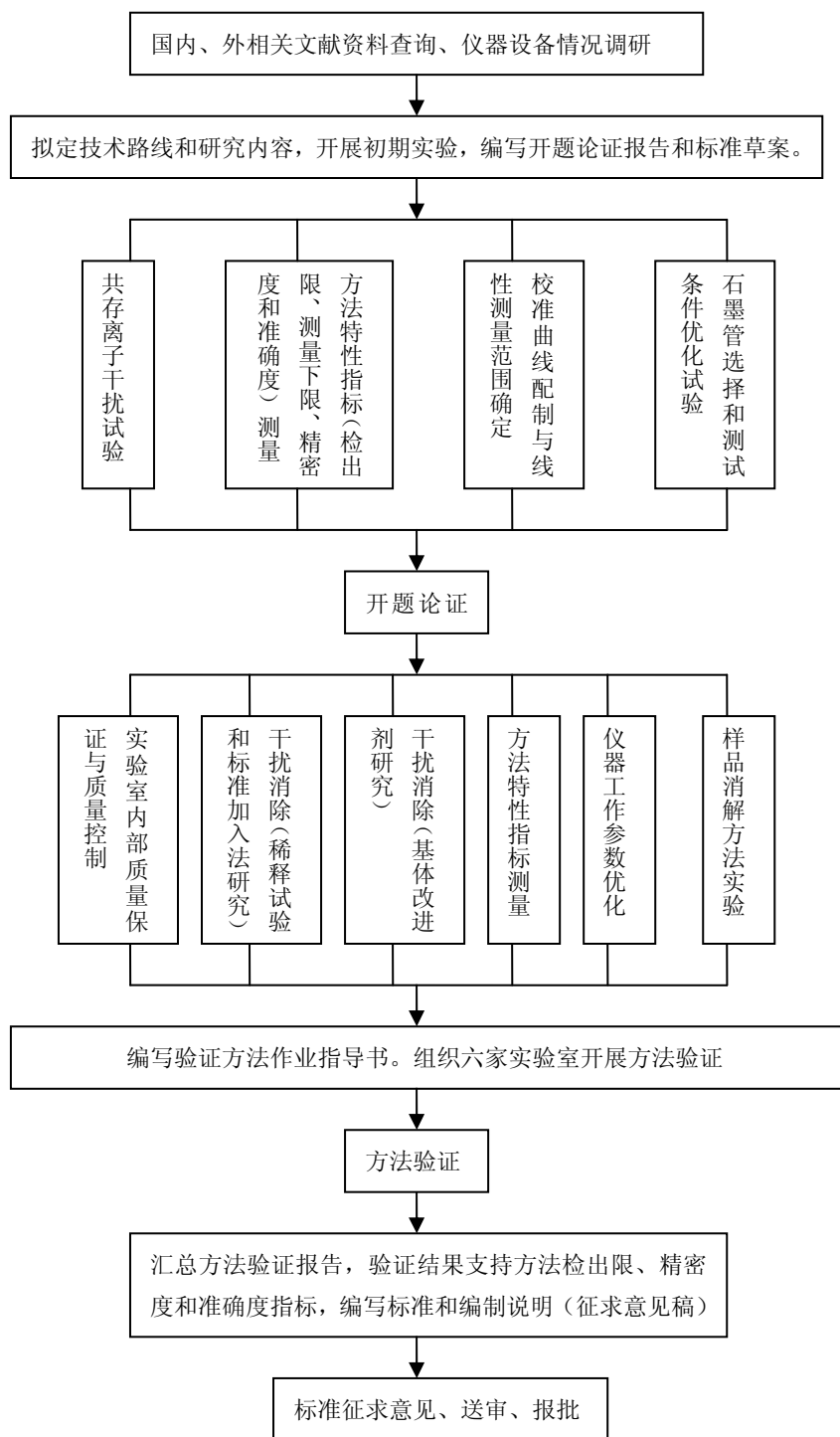


图 4-2-2 标准制订技术路线

5.2 方法原理

样品经过滤或消解后注入石墨管，待测离子经高温原子化，其基态原子对相应元素空心阴极灯发射的特征谱线产生选择性吸收，其吸光度与待测元素质量浓度成正比。

5.3 试剂和材料

硝酸、盐酸、钼酸铵、硝酸镁用优级纯试剂，其他用分析纯试剂。实验用水为新制备的去离子水或同等纯度的水。

5.4 仪器和设备

石墨炉原子吸收分光光度计。空心阴极灯。热解涂层石墨管。高纯氩气钢瓶。温控电热板。微波消解仪。过滤装置(0.45 μm 孔径有机滤膜)。离心机等。

5.5 样品

5.5.1 采集与保存

地表水和污水采集执行《地表水和污水监测技术规范》(HJ/T 91-2002)。地下水采集执行《地下水环境监测技术规范》(HJ/T 164-2004)。可溶性金属样品和金属总量样品分别采集。样品保存执行《水质 样品的保存和管理技术规定》(HJ 493-2009)和《地下水环境监测技术规范》。

可溶性金属样品采集后尽快用 0.45 μm 孔径有机滤膜过滤，滤膜为平面型，不用网格衬垫，过滤装置材质为玻璃或塑料。过滤时弃去初始滤液 50~100mL，用少量滤液清洗采样瓶，收集滤液于采样瓶中，立即加入 1+1 硝酸溶液 (每 1L 水样约加 3mL)酸化滤液至 pH1~2，14d 内测定。

金属总量样品采集后用 1+1 硝酸溶液 (每 1L 水样约加 3mL)酸化至 pH1~2，14d 内测定。

5.5.2 试样的制备

5.5.2.1 可溶性金属水样直接上机测量。

5.5.2.2 金属总量

《水质 金属总量消解方法 硝酸消解》(征求意见稿)采用硝酸-过氧化氢作消解溶剂，《水质 金属总量消解方法 微波酸消解》(征求意见稿)采用硝酸-盐酸-过氧化氢作消解溶剂。U.S.EPA Method 中，3020A 水质金属总量的酸消解法(石墨炉原子吸收法测定)和 3015A 水质金属总量的微波酸消解法均采用硝酸作消解溶剂。上述四个方法只有对钼的总量消解。查阅大量文献，在 U.S.EPA Method 200、APHA Method 3010A 和 3030G、NOISH Method 7300 和 7030、ASTM D1971-11 中找到石墨炉原子吸收法测定总钼或总钽的水样消解方法。经类比分析，筛选

整理出五种酸方法（见表 5-5-2.1）进行对比实验，用电热板法消解同一加标合成样品，石墨炉原子吸收分光光度法测定钼和钛，结果见表 5-5-2.2。

表 5-5-2.1 电热板消解方法

方法来源	消解步骤
U.S.EPA Method 200、3020	取 50ml 水样，加 5ml HNO ₃ ，盖上表面皿，于电热板上 95℃加热蒸发至近干，冷却。加 3ml HNO ₃ ，继续加热至近干，冷却。用水稀释至 50ml。
《水质 金属总量消解方法 硝酸消解》（征求意见稿）	取 50ml 水样，加 2.5ml HNO ₃ ，盖上表面皿，于电热板上 95℃加热回流 30min 至剩余 5ml，冷却。加 2.5ml HNO ₃ 继续加热至剩余 5ml，冷却。加 1.5ml H ₂ O ₂ ，95℃加热至无大气泡产生，冷却。加 0.5ml H ₂ O ₂ 继续加热至剩余 5ml，冷却。用水稀释至 50ml。
U.S.NOISH Method 7300	取 50ml 水样，加 5ml HNO ₃ -HClO ₄ (4:1)混合酸，盖上表面皿，于电热板上 120℃加热至剩余 0.5ml，冷却。加 2ml HNO ₃ -HClO ₄ (4:1)混合酸，继续加热至剩余 0.5ml，冷却。加水冲洗，于 150℃加热蒸发至剩余 0.5ml，用水稀释至 50ml。
U.S. NOISH Method 7303	取 50ml 水样，加 2.5ml HCl，盖上表面皿，于电热板上 95℃加热 15min，冷却。加 2.5ml HNO ₃ ，于电热板上 95℃加热 15min，冷却。用水稀释至 50ml。
U.S.APHA Method 3030G	取 50ml 水样，加 2.5ml HNO ₃ ，盖上表面皿，于电热板上加热至剩余 5ml，冷却。加 2.5ml HNO ₃ 和 5ml H ₂ SO ₄ ，加热至冒 SO ₃ 烟雾，待棕色烟雾冒尽，冷却。用水稀释至 50ml。

表 5-5-2.2 消解方法比对实验测试结果

消解溶剂	HNO ₃	HNO ₃ -H ₂ O ₂	HNO ₃ -HClO ₄	HCl-HNO ₃	HNO ₃ -H ₂ SO ₄
Mo (μg/L)	13.6	13.2	12.9	14.3	11.9
Ti (μg/L)	50.8	49.6	47.1	49.9	52.1

经 Dixon 检验，各种消解方法测试结果无显著差异。硝酸消解适用于清洁和易氧化水样，硝酸-过氧化氢和硝酸-盐酸适用于易氧化有机物水样，硝酸-高氯酸和硝酸-硫酸用于难氧化有机物水样。石墨炉原子吸收法分析中，尽量不用或少用盐酸、硫酸和高氯酸，故本标准参照 U.S.EPA Method 200 和 3020 用硝酸作消解溶剂。如果水样基体复杂，混合酸消解效果更好。第一步加酸消解过程中不可出现沸腾或烧干。补加酸后可略升高消解温度以产生回流。消解完全后赶酸是为了保证试样定容后与标准溶液具有相同的溶剂；如果不做赶酸步骤，则标准溶液的溶剂必须与试样定容后的酸介质保持一致。定容体积可根据待测物的含量选择，对高、低浓度水样可起到稀释或富集的作用。

参照《水质 金属总量消解方法 微波酸消解（征求意见稿）》消解实际水样，与电热板消解法作比较，结果表明此方法也适用于钛的总量消解。因此本标准直接引用。

值得注意的是，U.S.EPA Method 3015A 和 3020A 中提到水样消解完并定容后，若试样出现沉淀有可能是 TiO₂，提示 TiO₂ 不能被硝酸或硝酸-盐酸溶解，此类水样需用硝酸-硫酸消解。

5.5.2.3 空白样品的制备

以水代替样品，按照 5.5.2.1 制备可溶性空白，按照 5.5.2.2 制备总量空白。

5.6 分析步骤

5.6.1 石墨管的选择

试验比较了国产普通石墨管、国产热解涂层石墨管和进口热解涂层石墨管，结果表明必须使用热解涂层石墨管。钼和钛原子化温度较高，普通石墨管耐高温性能差，寿命短，灵敏度低，记忆效应显著。例如钼在 25 $\mu\text{g/L}$ 以上记忆效应明显，在石墨管高温环境下钼易形成碳化物，且难以释放出来继续原子化，测量信号回到基线需要 30s 或更长时间，使吸收峰型变差或拖尾严重。热解涂层石墨管大大减少碳化物的形成，提高了灵敏度。进口热解涂层石墨管质量较好，空白值低，测量精度高，寿命长，但价格昂贵。

石墨管在加工时易沾带杂质，测量前用高于原子化温度 50~100 $^{\circ}\text{C}$ 进行空烧净化。测量过程中应检查石墨管性能，信号变化大时需及时更换并重做校准曲线。

5.6.2 测量条件优化试验

5.6.2.1 石墨炉升温程序的优化

原子化程序包括干燥、灰化、原子化和清除四个阶段，其中灰化和原子化阶段最为重要。温度和时间的设定需要通过试验优化选择。本标准优选试验用 $\rho(\text{Mo})=10\mu\text{g/L}$ 、 $\rho(\text{Ti})=100\mu\text{g/L}$ 的加标合成样品。试验结果绘制灰化曲线和原子化曲线。

a. 干燥阶段

干燥目的是去除试料中的溶剂和水分。干燥温度应根据溶剂沸点和含水情况而定，过高会使试料在石墨管内爆沸、迸溅而损失，导致测量准确度下降。一般选择干燥温度略高于溶剂沸点。干燥时间取决于进样量和石墨炉结构，一般按仪器干燥速率计算并适当增加干燥时间。本标准设定的干燥程序为：室温 \rightarrow 85 $^{\circ}\text{C}/5\text{s}$ ，85 $^{\circ}\text{C}\rightarrow$ 95 $^{\circ}\text{C}/40\text{s}$ ，95 $^{\circ}\text{C}\rightarrow$ 120 $^{\circ}\text{C}/10\text{s}$ 。

b. 灰化阶段

灰化目的是在原子化前去除有机物或低沸点无机物，从而减轻基体干扰，降低背景吸收。一般原则是在保证待测元素不挥发损失的前提下，尽量提高灰化温度。灰化温度还与基体改进剂有关。灰化时间取决于基体成份，若基体复杂，背景吸收高，可适当延长灰化时间。本标准灰化温度和时间优选试验情况与结果见图 5-6-2.1、5-6-2.2、5-6-2.5、5-6-2.6 和表 5-6-2.1。

表 5-6-2.1 钼、钛灰化升温程序

Mo				Ti			
无基体改进剂		有基体改进剂		无基体改进剂		有基体改进剂	
温度($^{\circ}\text{C}$)	时间(s)	温度($^{\circ}\text{C}$)	时间(s)	温度($^{\circ}\text{C}$)	时间(s)	温度($^{\circ}\text{C}$)	时间(s)
1200	15	1400	20	1400	20	1500	20

c.原子化阶段

原子化温度和时间取决于待测元素的性质。温度过低则信号降低，峰形变宽，记忆增大；温度过高则原子化太快，检测系统响应跟不上原子化信号，重现性和灵敏度下降，石墨管寿命缩短。在保证原子化完全情况下，原子化时间愈短愈好，一般升温时间 1~2 秒，保持 2~4 秒。时间过短则原子化不完全，过长则原子化器寿命缩短。本标准原子化温度和时间优选条件试验情况与结果见图 5-6-2.3、5-6-2.4、5-6-2.7、5-6-2.8 和表 5-6-2.2。

表 5-6-2.2 钼、钛原子化升温程序

Mo			Ti		
温度(°C)	升温时间(s)	保持时间(s)	温度(°C)	升温时间(s)	保持时间(s)
2800	1.0	2.0	2800	1.5	4.0

d.清除阶段

目的是去除残留，消除记忆效应。一般设定温度比原子化温度高 50~100°C，时间宜短，否则原子化器寿命缩短。本标准设定的清除温度为 2850°C，时间为 2s。

5.6.2.2 测定波长与通带宽度

以待测元素共振线为测定波长。若待测元素浓度低，选用最灵敏线；若待测元素浓度很高，选用次灵敏线。通带宽度的选择原则是避开光谱干扰，通常与测定波长相关联。本标准采用的测定波长与通带宽度见表 5-6-2.3。

5.6.2.3 光源

单元素空心阴极灯可减少光谱干扰。工作电流为最大电流的 40%~60%。单光束型仪器灯电源需预热 15min 以上。本标准采用的灯电流见表 5-6-2.3。

表 5-6-2.3 仪器参考测量条件

测定元素	Mo	Ti
光源	钼空心阴极灯	钛空心阴极灯
灯电流(mA)	7	20
测定波长(nm)	313.3	365.4
通带宽度(nm)	0.5	0.2
干燥温度(°C)/时间(s)	85~125/55	85~125/55
灰化温度(°C)/时间(s)	1200~1400/15~20	1400~1500/20
原子化温度(°C)/时间(s)	2800/3.0	2800/5.5
清除温度(°C)/时间(s)	2850/2	2850/2
氩气流速(ml/min)	300	300
进样量(μl)	20	20

背景校正方式	塞曼背景校正	塞曼背景校正
--------	--------	--------

5.6.2.4 载气

氩气作载气，流量 300ml/min，原子化阶段停气。

5.6.2.5 进样量

试验了 10 μ l、15 μ l、20 μ l 进样量，对比结果 20 μ l 进样量测定精度高。对于灵敏度高的仪器，吸光度过高会导致校准曲线线性下降，为此可减少进样量。

5.6.2.6 信号模式

试验了峰高和峰面积积分两种信号模式，结果峰高信号模式较好。

不同型号的仪器设计不同，无法给出详细的操作说明。分析者因按仪器说明书和厂家推荐意见自行优化设定测量条件。本标准研究结果只能作为参考。

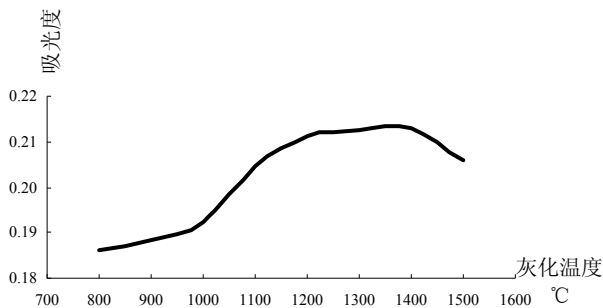


图5-6-2.1 钡灰化温度曲线

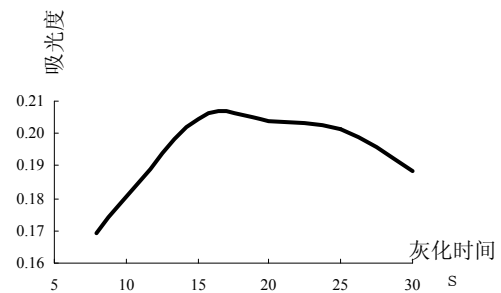


图5-6-2.2 钡灰化时间曲线

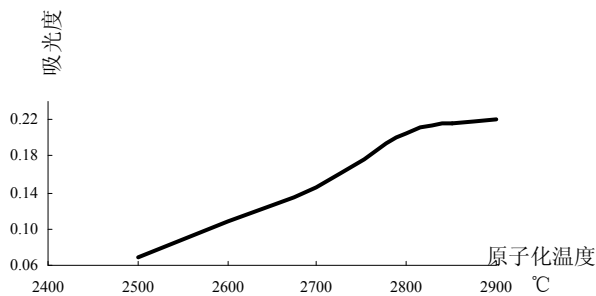


图5-6-2.3 钡原子化温度曲线

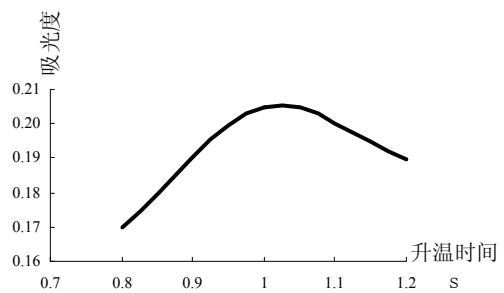


图5-6-2.4 钡原子化时间曲线

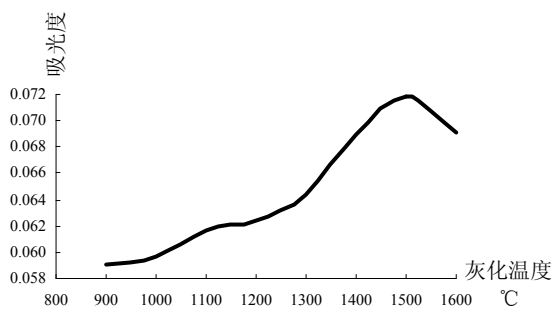


图5-6-2.5 钛灰化温度曲线

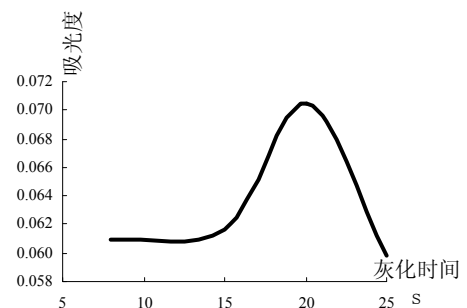


图5-6-2.6 钛灰化时间曲线

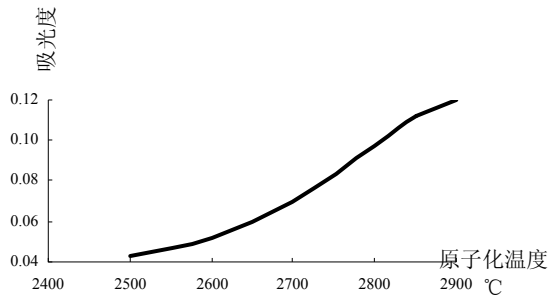


图5-6-2.7 钛原子化温度曲线

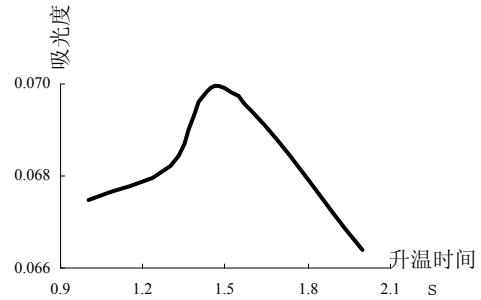


图5-6-2.8 钛原子化时间曲线

5.6.3 干扰与消除

5.6.3.1 共存元素干扰

在标准溶液($\rho(\text{Mo})=10\mu\text{g/L}$ 、 $\rho(\text{Ti})=100\mu\text{g/L}$)中分别加入浓度为 10mg/L 的 Ag、Al、As、B、Ba、Be、Bi、Ca、Cd、Co、Cr、Cs、Cu、Fe、Hg、K、Mg、Mn、Na、Ni、Pb、Sb、Se、Sn、Sr、Tl、Zn 等进行干扰试验。在所选定测定条件下，这些共存离子不产生干扰。干扰测试结果见图 5-6-3.1 和 5-6-3.2。

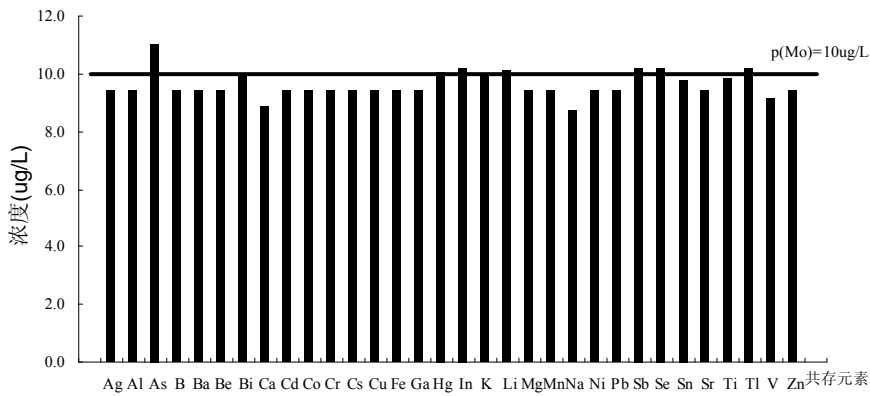


图5-6-3.1 钼共存元素干扰试验

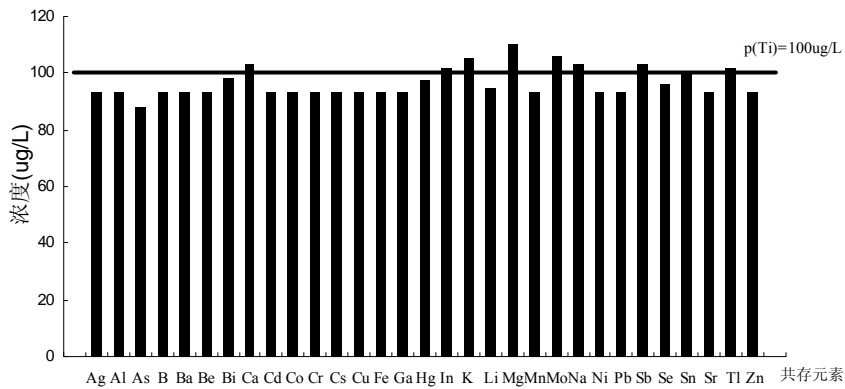


图5-6-3.2 钛共存元素干扰试验

5.6.3.2 基体干扰

不同基体的样品，其粘度、表面张力或组成难与标准溶液匹配，需要考虑干扰影响。用稀释法检查干扰是否存在，若无则用标准曲线法测定；若有则用稀释、基体改进剂或标准加入法消除。

5.6.3.2.1 干扰检查

取两份相同水样，其中一份稀释 5 倍(1+4)，稀释样品的测定值（不得小于检出限的 10 倍）乘以稀释倍数与未稀释样品测定值做比较，相对偏差在±10%范围内视为无干扰。否则，表明有干扰存在。此法适用于有一定浓度的样品。

5.6.3.2.2 干扰消除

a. 稀释法

样品用与配制校准曲线相同的溶剂稀释后重新分析，此法适用于有一定浓度的样品。

b. 基体改进剂

基体改进剂与待测元素生成难挥发的化合物，通过提高灰化温度，使基体成分先蒸发去除，从而降低干扰，提高灵敏度。根据文献，本标准选择硝酸镁、磷酸二氢铵-硝酸镁、氯化钯-硝酸镁、氯化钯-抗坏血酸四种基体改进剂（表 5.6.3.1）进行实际样品加标比对实验，结果见表 5-6-3.2。

结果表明，四种基体改进剂均能改善回收率，但硝酸镁和磷酸二氢铵-硝酸镁基改剂使灵敏度降低，氯化钯-抗坏血酸基改剂使测量稳定性变差，故本标准推荐氯化钯-硝酸镁作基体改进剂。

表 5-6-3.1 基体改进剂配制方法

基体改进剂	配制方法
Mg(NO ₃) ₂	2.5g Mg(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O 溶解于 100ml 水。
NH ₄ H ₂ PO ₄ - Mg(NO ₃) ₂	1.38g NH ₄ H ₂ PO ₄ +0.2g Mg(NO ₃) ₂ ，用水稀释至 100ml。
PdCl ₂ - Mg(NO ₃) ₂	0.25gPdCl ₂ +1mlHNO ₃ +0.3g Mg(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O，用水稀释至 100ml。
PdCl ₂ -抗坏血酸	25mgPdCl ₂ +1ml HNO ₃ (1+1)+0.5g 抗坏血酸，用水稀释至 100ml。

表 5-6-3.2 基体改进剂测试数据表

基体改进剂	Mo		Ti	
	无基体改进剂 加标回收率(%)	有基体改进剂 加标回收率(%)	无基体改进剂 加标回收率(%)	有基体改进剂 加标回收率(%)
Mg(NO ₃) ₂	38	72	66	82
NH ₄ H ₂ PO ₄ - Mg(NO ₃) ₂		71		79
PdCl ₂ - Mg(NO ₃) ₂		82		95
PdCl ₂ -Vc		78		96

c. 标准加入法

标准加入法有局限性，使用前必须判断其适用性：先绘制出标准溶液的校准曲线，然后测定待测样品，吸光度为 A，从校准曲线上查得浓度为 x。向待测样品中加入标准溶液，浓度为 S，

测定其吸光度为 B ，从校准曲线上查得浓度为 y 。则待测样品的含量 $c = \left(\frac{S}{y-x}\right) \times x$ 。当基体效应不存在时， $\frac{S}{y-x}$ 应为 1，即 $c=x$ ，此时可用标准溶液的校准曲线法。当存在基体效应时， $\frac{S}{y-x}$

不等于 1， $\frac{S}{y-x}$ 在 0.5~1.5 之间时，可用标准加入法。当基体效应非常明显时， $\frac{S}{y-x}$ 超出 0.5~

1.5 范围时，标准加入法也不适用，必须预先分离基体后才能进行测定。

标准加入法校准曲线的绘制：将等量待测样品分别加入相同体积的一个空白和三个已知不同浓度的标准系列中，假定样品浓度为 C_x ，加入标准的最小浓度为 C_0 ， $C_0 \approx 0.5C_x$ ，则四份试样的浓度分别为： C_x 、 C_x+C_0 、 C_x+2C_0 、 C_x+3C_0 。测定四份试样的吸光度，以吸光度为纵坐标，加入标准溶液的浓度为横坐标，绘制校准曲线，曲线反向延伸与横坐标的交点即为待测样品的浓度。

图 5-6-3.3 表示待测样品浓度与对应吸光度的关系。表 5-6-3.3 和 5-6-3.4 为标准加入法测试结果。

标准加入法只适用于待测样品浓度与吸光度呈线性的区域。加入标准溶液所引起的体积误差不应超过 0.5%。标准加入法只能消除基体效应造成的影响，不能消除背景吸收的影响。干扰效应须不随待测元素与基体的浓度比值的变化而变化。加入的标准与待测元素在所选测量条件下应有相同的分析响应。

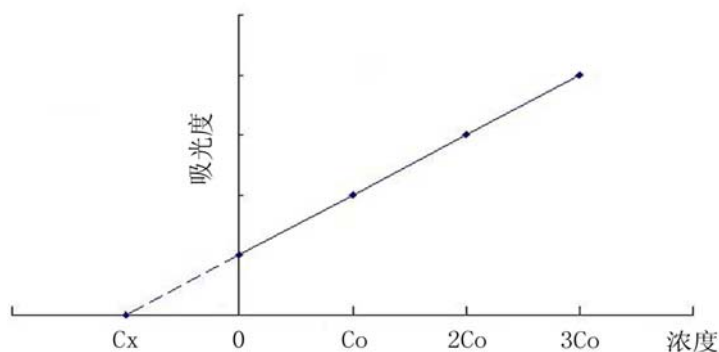


图 5-6-3.3 待测样品浓度与对应吸光度的关系

表 5-6-3.3 钼标准加入法测试数据 (样品进样量 10 μ l)

标准曲线法			标准加入法			
曲线斜率	样品测定值(μ g/L)	回收率(%)	C_0 (μ g/L)	曲线斜率	样品测定值(μ g/L)	回收率(%)
0.00732	16.4	69.0	10.0	0.00629	23.5	97.6

表 5-6-3.4 钛标准加入法测试数据 (样品进样量 10 μ l)

标准曲线法			标准加入法			
曲线斜率	样品测定值(μ g/L)	回收率(%)	C ₀ (μ g/L)	曲线斜率	样品测定值(μ g/L)	回收率(%)
0.000563	37.6	73.7	20.0	0.000528	57.3	107

5.6.3.2.3 背景校正器

文献报道, 350nm 以下测量, 背景校正很重要, 因为原子化时, 气态分子、盐粒或液雾会吸收或散射空心阴极灯发射的光, 引起信号增强。连续背景校正不能校正所有的背景干扰。推荐采用赛曼背景校正器。

5.6.4 分析

5.6.4.1 空白试验

以水代替样品, 按照试样制备和绘制校准曲线相同条件进行操作, 可溶性空白和总量空白分别测定。

5.6.4.2 校准曲线

配有自动进样器和自动稀释功能的石墨炉原子吸收分光光度仪可自动配制标准系列, 一般根据测量范围和进样量确定标准溶液母液浓度, 本标准采用的母液浓度 $\rho(\text{Mo})=50.0\mu\text{g/L}$ 、 $\rho(\text{Ti})=250\mu\text{g/L}$, 溶剂为 $\Phi(\text{HNO}_3)=0.5\%$ 。母液临时现配, 标准系列浓度见表 5-6-4.1 和表 5-6-4.2。

按照仪器选定的工作条件, 由低浓度到高浓度依次向石墨管注入 20 μ L 标准溶液 (需要时加入 5 μ L 基体改进剂), 测量标准系列的吸光度。以吸光度为纵坐标, 待测元素质量浓度为横坐标, 绘制校准曲线。钼和钛校准曲线测试结果见表 5-6-4.1 和表 5-6-4.2。

表 5-6-4.1 钼校准曲线测试数据表

标准溶液浓度(μ g/L)	0.00	5.00	10.0	20.0	30.0	40.0	50.0
吸光度	0.0059	0.0843	0.1591	0.2958	0.4288	0.5695	0.6953
标准曲线回归方程	$y=0.0137x+0.0154$						
相关系数	0.9996						

表 5-6-4.2 钛校准曲线测试数据表

标准溶液浓度(μ g/L)	0.00	50.0	100	150	200	250	300
吸光度	0.0091	0.0668	0.1296	0.1858	0.2391	0.2979	0.3552
标准曲线回归方程	$y=0.00115x+0.0108$						
相关系数	0.9998						

5.6.4.3 测定

将试样和空白按照与绘制校准曲线相同条件测定其吸光度。

5.6.5 方法特征性指标

5.6.5.1 方法检出限

根据《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168-2010)附录 A 中规定,按照样品分析的全部步骤,对钼浓度为 2.0 $\mu\text{g/L}$ 、钛浓度为 20.0 $\mu\text{g/L}$ 的样品进行 7 次平行测定,计算标准偏差,按公式(1)计算方法检出限 (MDL)。

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

式中: n——样品平行测定次数;

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

S——n 次平行测定的标准偏差。

本标准测得的方法检出限:钼为 0.6 $\mu\text{g/L}$ 、钛为 4.1 $\mu\text{g/L}$ 。

5.6.5.2 测定下限

《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168-2010)中规定以 4 倍检出限作为测定下限。本方法检出限、测定下限的测试结果见表 5-6-5.1。

表 5-6-5.1 方法检出限、测定下限测试数据表

平行样编号	试样测定结果($\mu\text{g/L}$)	
	Mo	Ti
1	2.1	20.5
2	1.8	17.8
3	2.2	21.5
4	2.0	19.7
5	1.8	18.8
6	2.0	20.6
7	2.1	22.2
平均值($\mu\text{g/L}$)	2.0	20.2
标准偏差($\mu\text{g/L}$)	0.2	1.5
t 值	3.143	3.143
检出限($\mu\text{g/L}$)	0.6	4.1
测定下限($\mu\text{g/L}$)	2.4	16.4

本标准测得的方法测定下限:钼为 2.4 $\mu\text{g/L}$ 、钛为 16.4 $\mu\text{g/L}$ 。

5.6.5.3 精密度

按《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168-2010)中规定,对钼浓度为 5.0 $\mu\text{g/L}$ 、10.0 $\mu\text{g/L}$ 和 20.0 $\mu\text{g/L}$ 的三种标准溶液平行测定 6 次,实验室内相对标准偏差分别为 8.2%、4.0% 和 1.5%;对可溶性钼浓度为 1.4 $\mu\text{g/L}$ 的地表水样品和总钼浓度为 2.4 $\mu\text{g/L}$ 的污水样品平行测定 6

次，实验室内相对标准偏差分别为 14.3%和 12.5%；对钛浓度为 50.0 $\mu\text{g/L}$ 、100 $\mu\text{g/L}$ 和 200 $\mu\text{g/L}$ 三种的标准溶液平行测定 6 次，实验室内相对标准偏差分别为 4.6%、3.9%和 2.5%；对可溶性钛浓度为 50.8 $\mu\text{g/L}$ 的地表水加标合成样品和总钛浓度为 29.6 $\mu\text{g/L}$ 的污水样品平行测定 6 次，实验室内相对标准偏差分别为 5.3%和 4.7%。精密度测试结果见表 5-6-5.2 和 5-6-5.3。

表 5-6-5.2 钼精密度测试数据表

平行样编号	测定结果($\mu\text{g/L}$)				
	标准溶液			样品 A	样品 B
	$\rho=5.00\mu\text{g/L}$	$\rho=10.0\mu\text{g/L}$	$\rho=20.0\mu\text{g/L}$	$\rho=1.4\mu\text{g/L}$	$\rho=2.4\mu\text{g/L}$
1	4.2	9.5	20.2	1.5	2.6
2	4.5	10.5	20.8	1.2	2.5
3	5.0	9.9	19.8	1.1	1.9
4	5.2	9.8	20.1	1.4	2.8
5	5.0	10.4	20.1	1.6	2.1
6	5.3	9.6	20.1	1.7	2.3
平均值($\mu\text{g/L}$)	4.9	10.0	20.2	1.4	2.4
标准偏差($\mu\text{g/L}$)	0.4	0.4	0.3	0.2	0.3
相对标准偏差(%)	8.2	4.0	1.5	14.3	12.5

表 5-6-5.3 钛精密度测试数据表

平行样编号	测定结果($\mu\text{g/L}$)				
	标准溶液			加标合成样 C	样品 B
	$\rho=50.0\mu\text{g/L}$	$\rho=100\mu\text{g/L}$	$\rho=200\mu\text{g/L}$	$\rho=50.8\mu\text{g/L}$	$\rho=29.6\mu\text{g/L}$
1	49.0	94.5	196	49.6	29.7
2	50.8	98.0	199	52.6	29.3
3	47.8	102	200	47.8	30.5
4	49.9	102	205	54.0	28.5
5	53.0	106	190	48.0	31.6
6	46.6	99.8	198	52.9	27.7
平均值($\mu\text{g/L}$)	49.5	100	198	50.8	29.6
标准偏差($\mu\text{g/L}$)	2.3	3.9	4.9	2.7	1.4
相对标准偏差(%)	4.6	3.9	2.5	5.3	4.7

5.6.5.4 准确度

5.6.5.4.1 有证标准物质测定

按《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168-2010)中规定，分别对钼和钛有证标准物质平行测定 6 次，相对误差分别为-0.6%和-0.2%。结果见表 5-6-5.4。

表 5-6-5.4 有证标准物质测试数据表

平行样编号	测定结果($\mu\text{g/L}$)
-------	-------------------------

	钼标准样品 GSBZ 50032-94 (批号 203804)	钛标准样品 GSB 07-1977-2005 (批号 206602)
1	162	502
2	156	495
3	160	509
4	168	515
5	159	491
6	155	496
平均值($\mu\text{g/L}$)	160	502
有证标准物质含量($\mu\text{g/L}$)	161 \pm 18	503 \pm 49
相对误差(%)	-0.6	-0.2

5.6.5.4.2 实际样品加标测定

按《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168-2010)中规定,对实际样品进行加标回收分析,钼的加标量分别为 5.0 $\mu\text{g/L}$ 、10.0 $\mu\text{g/L}$ 和 20.0 $\mu\text{g/L}$,回收率分别为 98.0%、105%和 100%;钛的加标量分别为 50.0 $\mu\text{g/L}$ 、100 $\mu\text{g/L}$ 和 200 $\mu\text{g/L}$,回收率分别为 102%、100%和 99.7%。实际样品加标回收测定结果见表 5-6-5.5 和表 5-6-5.6。

表 5-6-5.5 实际样品钼加标回收率测试数据表

平行样 编号	测定结果($\mu\text{g/L}$)					
	试样 1		试样 2		试样 3	
	样品 A	加标样 加标量 5.0	样品 A	加标样 加标量 10.0	样品 B	加标样 加标量 20.0
1	1.5	6.1	1.5	11.3	2.6	23.6
2	1.2	5.7	1.2	11.9	2.5	21.8
3	1.1	6.2	1.1	11.0	1.9	20.8
4	1.4	6.2	1.4	12.5	2.8	23.7
5	1.6	6.7	1.6	12.0	2.1	21.6
6	1.7	7.1	1.7	12.8	2.3	23.5
平均值($\mu\text{g/L}$)	1.4	6.3	1.4	11.9	2.4	22.5
回收率(%)	98.0		105		100	

表 5-6-5.6 实际样品钛加标回收率测试数据表

平行样 编号	测定结果($\mu\text{g/L}$)					
	试样 1		试样 2		试样 3	
	样品 A	加标样 加标量 50.0	样品 A	加标样 加标量 100	样品 B	加标样 加标量 200
1	ND	49.6	ND	98.0	29.7	221
2	ND	52.6	ND	105	29.3	236
3	ND	47.8	ND	97.2	30.5	228
4	ND	54.0	ND	104	28.5	235

5	ND	48.0	ND	96.2	31.6	230
6	ND	52.9	ND	99.6	27.7	225
平均值(µg/L)	ND	50.8	ND	100	29.6	229
回收率(%)	102		100		99.7	

5.6.6. 实验室内部质量控制

《地表水和污水监测技术规范》(HJ/T 91-2002)“11.6 监测分析实验室内部质量控制”、《水污染物总量排放监测技术规范》(HJ/T 92-2002)“9.3 实验室质量保证”和《固定污染源监测 质量保证与质量控制技术规范(试行)》(HJ/T 373-2007)“4.6.2 实验室内质量控制”均有实验室内质量控制的条文说明,但都不系统全面,且尚存相悖之处。U.S.EPA Method 200 虽有明确的质量控制方法,但并不符合我国国情。本标准在实验室及分析人员数量、样品代表性和测定数据量等方面均无法达到得出质量控制指标的要求,只能借鉴相应的技术规范,结合工作经验,提出以下质控指标和措施,以供参考。

5.6.6.1 石墨炉原子吸收分光光度计必须经计量检定合格并在有效检定周期内使用,以保证测量数据准确可靠。仪器工作的环境温度和湿度应符合仪器使用说明书中相关要求。

5.6.6.2 所用试剂应做空白检查。每批分析,样品消解、标准溶液配制和样品稀释各步骤所用试剂应保证同一来源。

5.6.6.3 根据需要选用合适的实验器皿。按《水质 样品的保存和管理技术规定》洗涤实验器具。

5.6.6.4 每批样品最少测定 2 个空白。空白测试结果应小于方法检出限。

5.6.6.5 每次测定应绘制校准曲线,当校准曲线相关系数 $\gamma \geq 0.999$ 时,可用回归方程处理数据;若 $\gamma < 0.999$,可用比例法计算结果。

5.6.6.6 每批样品至少测定 10%的平行样,样品数少于 10 时,应至少测定一个平行样。测定结果相对偏差的控制指标,视待测项目的含量范围及水样实际情况确定,一般地表水和地下水要求在 10%以内,污水可适当放宽要求。最终结果以平行样测定结果的平均值报出。如果检验结果超出偏差允许范围,在样品保存期内再加测一次,取相对偏差符合规定的两个测定值的平均值报出。

5.6.6.7 地表水和地下水监测中,每批样品带一个质控样品(国家标准物质或实验室自行配制的质控样)。一般在测试完一半样品或每测试 20 个样品后,进行质控样和校准空白检查。校准空白为校准曲线的零点。标准物质测试结果应控制在 95%~105%范围。自配质控样为来源于另一体系的标准溶液,浓度为校准曲线的中间点,测试结果应控制在 90%~110%范围。如果检验结果超出允许范围,则重做校准曲线和前 20 个样品。

5.6.6.8 污水监测中,每批样品至少测定 10%的加标样,样品数少于 10 时,应至少测定一个加标样。加标量一般为样品浓度的 0.5~2 倍,最多不超过 5 倍。加标后测定值不得超过方法测定上限

的 0.9 倍。测量结果的绝对误差和回收率应符合质控指标规定。一般清洁水样加标回收率控制在 80%~120%之间，污水加标回收率在 70%~130%之间。加标物和待测物应形态相同，并且加入同一样品的子样中，加标样与原样应同步处理和测定。

5.7 结果计算

水样中钼或钛的质量浓度 ρ 按公式(2)计算：

$$\rho = \rho_1 \times \frac{V_1}{V} \quad (2)$$

式中： ρ ——样品中待测元素的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

ρ_1 ——由校准曲线计算待测元素的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

V_1 ——试样定容体积，ml；

V ——取样体积，ml。

测定结果小于 $100\mu\text{g/L}$ 时，保留整数位；测定结果大于 $100\mu\text{g/L}$ 时，保留三位有效数字。

6 方法验证

6.1 方法验证方案

6.1.1 参与验证实验室及验证人员基本情况

六家参加方法验证的单位是：江苏省环境监测中心、江苏省理化测试中心、常州市环境监测中心、镇江市环境监测中心站、泰州市环境监测中心站、南京市自来水公司水质监测中心。

参与方法验证的实验室、验证人员基本情况见表 6-1-1。

表 6-1-1 参与方法验证的实验室、人员情况表

单位	姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	工作年限
江苏省环境监测中心	陈素兰	女	46	研究员级高工	岩矿测试	25
	陈波	男	31	助理工程师	环境监测	9
江苏省理化测试中心	李新丽	女	42	高级工程师	化学	20
	唐健	女	35	工程师	海洋生物学	9
	朱鸭梅	女	26	助理工程师	化学工程	1
常州市环境监测中心	毛志瑛	女	46	高级工程师	地球化学	24
	段雪梅	女	37	工程师	自然地理	10

	巢文军	男	30	工程师	化学工程与工艺	8
镇江市环境监测中心站	董铮	男	33	主任/工程师	化学工艺	8
	朱君	女	26	助理工程师	环境工程	2
泰州市环境监测中心站	倪刘健	男	31	工程师	环境工程	6
	程滢	女	39	高级工程师	环境工程	16
	陈军	男	45	高级工程师	水资源与环境	22
南京市自来水公司水质监测中心	赵啟天	女	34	技师 质控科副科长	给水净化	7

6.1.2 验证方案说明

按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168-2010)对方法验证的规定,编制方法验证作业指导书,内容包括方法原理、试剂配制、测试步骤、数据统计。向六家验证单位统一发放标准贮备液、标准样品和实际样品。六家实验室按作业指导书进行验证实验,统计整理测试数据,提交方法验证报告。

6.2 方法验证过程

通过甄选确定验证单位和分析人员。安排技术培训,使分析人员熟悉和掌握方法原理、操作步骤及方法验证的各项要求。确定验证时间和报告提交时间。验证过程中遇到问题及时沟通、交流和解决。

6.3 方法验证结论

经六家实验室验证,本标准的方法检出限、精密度和准确度统计结果能够满足方法特性指标要求。《方法验证报告》见附件。

7 与开题报告的差异

本标准的主要技术内容与开题论证报告中的计划之间无差异。

8 参考文献

- [1] 中华人民共和国国家标准《地表水环境质量标准》GB 3838-2002
- [2] 中华人民共和国国家标准《地下水环境质量标准》GB/T 14848-93
- [3] 中华人民共和国国家标准《生活饮用水卫生标准》GB 5749-2006

- [4] 中华人民共和国国家标准《生活饮用水标准检验方法 金属指标》GB/T 5750.6-2006
- [5] 中华人民共和国环境保护标准《地表水和污水监测技术规范》HJ/T 91-2002
- [6] 中华人民共和国环境保护标准《水污染物排放总量监测技术规范》HJ/T 92-2002
- [7] 中华人民共和国环境保护标准《地下水环境监测技术规范》HJ/T 164-2004
- [8] 中华人民共和国环境保护标准《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》HJ 168-2010
- [9] 中华人民共和国环境保护标准《固定污染源监测 质量保证与质量控制技术规范》(试行) HJ/T 373-2007
- [10] 中华人民共和国环境保护标准《水质 样品的保存和管理技术规定》HJ 493-2009
- [11] 中华人民共和国环境保护标准《水质 金属总量的消解方法 硝酸消解法》(征求意见稿)
- [12] 中华人民共和国环境保护标准《水质 金属总量的消解方法 微波酸溶法》(征求意见稿)
- [13] Z.Marczenko 著, 郑用熙译, 元素的分光光度测定[M], 北京: 地质出版社, 1983
- [14] 穆家鹏编译, 原子吸收分析方法手册[M], 北京: 原子能出版社, 1989
- [15] 蒋子刚 顾雪梅, 分析测试中的数理统计与质量保证 [M], 上海: 华东化工学院出版社, 1991
- [16] 中国环境监测总站, 环境水质监测质量保证手册(第二版) [M], 北京: 化学工业出版社, 1994
- [17] 叶家瑜 江宝林, 区域地球化学勘查样品分析方法 [M], 北京: 地质出版社, 2004
- [18] 国家环境保护总局, 水和废水监测分析方法(第四版) [M], 北京: 中国环境科学出版社, 2002
- [19] U.S. EPA Method 200: Metals- Atom Absorption,600/4-79-020,U.S.EPA, February 2007
- [20] U.S. EPA Method 246.1 Molybdenum (AA, Direct Aspiration),Approved for NPDES(Editorial Revision 1978)
- [21] U.S. EPA Method 246.2 Molybdenum (AA, Furnace Technique),Approved for NPDES(Issued 1978)
- [22] U.S. EPA Method 283.1 Titanium (AA, Direct Aspiration),Approved for NPDES(Issued 1974)
- [23] U.S. EPA Method 283.2 Titanium (AA, Direct Furnace Technique),Approved for NPDES(Issued 1978)
- [24] U.S. EPA Method 3015A: Microwave assisted acid digestion of aqueous samples and extracts
- [25] U.S. EPA Method 3020A: Acid digestion of aqueous samples and extracts for total metals for analysis by GFAA spectroscopy
- [26] U.S. EPA Method 7010 Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrophotometry, U.S.EPA, Dec.1996
- [27] U.S. ASTM D1971-11 Standard Practices for Digestion of Water Samples for Determination of Metals by Flame Atomic Absorption, Graphite Furnace Atomic Absorption, Plasma Emission Spectroscopy or Plasma Mass Spectrometry.
- [27] U.S.ASTM D3919-08 Standard practice for measuring trace elements in water by graphite furnace

atomic absorption spectrophotometry

[28] U.S.APHA Standard methods for the examination of water and wastewater Method 3113 Metals by electrothermal atomic absorption spectrometry

[29] U.S.APHA Standard methods for the examination of water and wastewater Method 3030G Nitric acid-sulfuric acid digestion

[30] NOISH manual of analytical methods (NMAM), fourth edition: Elements by ICP ($\text{HNO}_3/\text{HClO}_4$ digestion) Method 7300, issue 3, date 15 March 2003

[31] NOISH manual of analytical methods (NMAM), fourth edition: Elements by ICP (Hot block/ HCl/HNO_3 digestion) Method 7303, issue 1, date 15 March 2003

[32] U.S.EPA Standard Operating Procedures 1818 Determination of metals by graphite furnace atomic absorption, Jan. 2006

[33] National water quality management strategy, Australian drinking water guideline 6, 2011 volum1

[34] Methods of analysis by the U.S. geological survey national water quality laboratory-determination of molybdenum in water by graphite furnace atomic absorption spectrophotometry, Sandra R. Jones and Betty J. Mclain U.S.GEOLOGICAL Open-File Report 97-198 1997

[35] Determination of tin and titanium in soils, sediments and sludges using electrothermal atomic absorption spectrometry with slurry sample introduction, Ignacio López-García, Department of Analytical Chemistry, Faculty of Chemistry, University of Murcia, Murcia E-30071, Spain 16 October 2003

附件一

方法验证报告

方法名称：水质 钼和钛的测定

石墨炉原子吸收分光光度法

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

常州市环境监测中心 镇江市环境监测中心站

泰州市环境监测中心站 南京市自来水公司水质监测中心

项目负责人及职称：杜青 高级工程师

通讯地址：南京市虎踞路 175 号 电话：025-83336925

报告编写人及职称：杜青 高级工程师

报告日期：2012 年 3 月 1 日

1 原始测试数据

1.1 参加验证实验室基本情况

实验室名称、编号与验证时间见附表 1-1-1。

附表 1-1-1 验证实验室与验证时间登记表

实验室编号	实验室名称	验证时间
1	江苏省环境监测中心	2011.8
2	江苏省理化测试中心	2011.5~2011.7
3	常州市环境监测中心	2011.6
4	镇江市环境监测中心站	2011.6
5	泰州市环境监测中心站	2011.5~2011.6
6	南京自来水公司水质监测中心	2011.8

参加验证人员基本信息见附表 1-1-2。

附表 1-1-2 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
陈素兰	女	46	研究员级高工	岩矿测试	25	江苏省环境监测中心
陈波	男	31	助理工程师	环境监测	9	
李新丽	女	42	高级工程师	化学	20	江苏省理化测试中心
唐健	女	35	工程师	海洋生物学	9	
朱鸭梅	女	26	助理工程师	化学工程	1	
毛志瑛	女	46	高级工程师	地球化学	24	常州市环境监测中心
段雪梅	女	37	工程师	自然地理	10	
巢文军	男	30	工程师	化学工程与工艺	8	
董铮	男	33	主任/工程师	化学工艺	8	镇江市环境监测中心站
朱君	女	26	助理工程师	环境工程	2	
倪刘健	男	31	工程师	环境工程	6	泰州市环境监测中心站
程滢	女	39	高级工程师	环境工程	16	
陈军	男	45	高级工程师	水资源与环境	22	
赵啟天	女	34	技师	给水净化	7	南京自来水公司水质监测中心

验证实验室使用仪器信息见附表 1-1-3。

附表 1-1-3 使用仪器情况登记表

实验室编号	实验室名称	验证使用仪器名称	出厂编号
1	江苏省环境监测中心	石墨炉原子吸收分光光度仪 Vanrian220Z	03010202035
2	江苏省理化测试中心	石墨炉原子吸收分光光度仪 AA240-GTA120	EL05033855
3	常州市环境监测中心	石墨炉原子吸收分光光度仪 AA240Z	EL08084200
4	镇江市环境监测中心站	石墨炉原子吸收分光光度仪 AA-220Z	EL01034912
5	泰州市环境监测中心站	石墨炉原子吸收分光光度仪 PE 700	700S1100106
6	南京自来水公司水质监测中心	石墨炉原子吸收分光光度仪 AA-220Z	EL01023779

标准物质与化学试剂使用情况见附表 1-1-4。

附表 1-1-4 使用试剂及溶剂登记表

名称	生产厂家、规格	纯化处理方法	备注
钼标准溶液	环境保护部标准样品研究所、国家有证标准物质		
钼标准样品	环境保护部标准样品研究所、国家有证标准物质		
钛标准溶液	环境保护部标准样品研究所、国家有证标准物质		
钛标准样品	环境保护部标准样品研究所、国家有证标准物质		
盐酸	上海国药试剂一厂、国药集团化学试剂有限公司、南京化学试剂厂 GR	无	
硝酸	上海国药试剂一厂、国药集团化学试剂有限公司、南京化学试剂厂 GR	无	
过氧化氢	上海国药试剂一厂、国药集团化学试剂有限公司、南京化学试剂厂、上海中试化工总公司 AR	无	

1.2 方法检出限、测定下限

方法检出限、测定下限测试数据见附表 1-2-1。

附表 1-2-1 方法检出限、测定下限测试数据

元素	实验室 编号	测定值($\mu\text{g/L}$)							x_i ($\mu\text{g/L}$)	S_i ($\mu\text{g/L}$)	检出限 ($\mu\text{g/L}$)	测定下限 ($\mu\text{g/L}$)
		1	2	3	4	5	6	7				
Mo	1	1.9	2.1	2.2	2.0	1.7	2.0	2.0	2.0	0.2	0.6	2.4
	2	2.1	2.2	2.2	2.1	2.0	2.0	1.9	2.1	0.1	0.3	1.2
	3	2.6	2.5	2.4	2.2	2.3	2.3	2.0	2.3	0.2	0.6	2.4
	4	2.4	2.1	2.4	2.0	1.9	2.5	2.0	2.2	0.2	0.6	2.4
	5	2.3	2.1	2.5	2.3	2.3	1.8	2.3	2.2	0.2	0.6	2.4
	6	3.1	2.8	2.8	2.8	2.9	2.4	2.7	2.8	0.2	0.6	2.4
Ti	1	19.4	19.0	22.2	19.7	20.4	19.1	20.0	20.0	1.1	3.5	14.0
	2	17.7	19.9	19.8	18.1	19.2	17.6	17.0	18.5	1.2	3.8	15.2
	3	18.3	18.1	18.3	17.5	17.8	22.5	18.0	18.6	1.7	5.3	21.2
	4	23.0	23.0	19.4	21.1	19.7	18.1	19.9	20.6	1.9	6.0	24.0
	5	17.1	21.4	17.0	21.4	17.9	17.9	18.6	18.8	1.9	6.0	24.0
	6	18.8	19.4	24.5	18.6	19.6	18.5	18.3	19.7	2.2	6.9	27.6

1.3 方法精密度

对标准溶液和实际样品进行方法精密度测定，测试数据见附表 1-3-1、1-3-2、1-3-3、1-3-4。

附表 1-3-1 钼测量方法精密度数据（标准溶液）

测试样	实验室 编号	测定值($\mu\text{g/L}$)						\bar{x}_i ($\mu\text{g/L}$)	S_i ($\mu\text{g/L}$)	RSD_i (%)
		1	2	3	4	5	6			
标准溶液 A (5.0 $\mu\text{g/L}$)	1	4.7	4.8	5.2	5.4	4.7	4.7	4.9	0.3	6.1
	2	5.4	5.5	5.1	4.8	4.6	5.5	5.2	0.4	7.7
	3	5.6	5.6	4.7	5.5	4.8	5.4	5.3	0.4	7.5
	4	4.2	4.7	4.8	4.8	5.0	5.3	4.8	0.4	8.3
	5	5.3	4.9	4.5	4.3	4.8	5.0	4.8	0.4	8.3
	6	4.3	5.4	5.0	5.1	4.3	5.0	4.9	0.5	10.2
标准溶液 B (10.0 $\mu\text{g/L}$)	1	10.0	10.4	10.3	10.3	9.6	10.0	10.1	0.3	3.0
	2	11.2	10.6	10.9	10.7	10.7	10.1	10.7	0.4	3.7
	3	10.2	10.0	10.1	10.4	9.8	9.3	10.0	0.4	4.0

	4	10.6	9.8	10.2	10.2	9.6	10.7	10.2	0.4	3.9
	5	10.8	10.2	10.6	10.1	10.0	9.8	10.3	0.4	3.9
	6	9.2	9.2	9.4	9.7	9.9	10.1	9.6	0.4	4.2
标准溶液 C (20.0 $\mu\text{g/L}$)	1	20.1	19.8	19.6	20.2	20.2	20.2	20.0	0.3	1.5
	2	19.8	20.2	19.9	20.5	19.8	19.9	20.0	0.3	1.5
	3	20.1	19.8	19.8	19.3	19.5	20.0	19.8	0.3	1.5
	4	20.6	20.2	19.9	19.8	19.5	20.5	20.1	0.4	2.0
	5	20.4	20.4	20.0	19.7	19.7	19.4	19.9	0.4	2.0
	6	20.1	20.1	19.6	20.1	21.0	20.1	20.2	0.5	2.5

附表 1-3-2 钼测量方法精密度数据（实际样品）

测试样	实验室 编号	测定值($\mu\text{g/L}$)						\bar{x}_i ($\mu\text{g/L}$)	S_i ($\mu\text{g/L}$)	RSD_i (%)
		1	2	3	4	5	6			
地表水 样品	1	1.4	1.4	1.5	1.8	1.5	1.4	1.5	0.2	13.3
	2	1.0	1.2	1.0	1.1	1.5	1.3	1.2	0.2	16.7
	3	1.7	1.6	1.5	1.4	1.2	1.1	1.4	0.2	14.3
	4	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.4	1.2	0.1	8.3
	5	1.5	1.5	1.3	1.3	1.4	1.1	1.4	0.2	8.3
	6	1.4	2.2	1.5	1.6	1.3	1.4	1.6	0.3	18.8
污水 样品	1	2.7	2.9	2.2	2.3	2.2	2.5	2.5	0.3	12.0
	2	2.5	2.3	2.6	2.6	3.1	2.7	2.6	0.3	11.5
	3	2.4	2.2	2.1	2.0	1.8	1.8	2.1	0.2	9.5
	4	2.4	2.5	2.4	2.0	2.4	2.6	2.4	0.2	8.3
	5	2.8	2.7	2.3	2.3	2.2	2.1	2.4	0.3	12.5
	6	2.7	2.8	2.4	2.2	2.3	2.0	2.4	0.3	12.5

附表 1-3-3 钛测量方法精密度数据（标准溶液）

测试样	实验室 编号	测定值($\mu\text{g/L}$)						\bar{x}_i ($\mu\text{g/L}$)	S_i ($\mu\text{g/L}$)	RSD_i (%)
		1	2	3	4	5	6			
标准溶液 A (50.0 $\mu\text{g/L}$)	1	48.0	53.1	55.2	56.8	50.8	48.2	52.0	3.6	6.9
	2	48.3	45.9	46.6	53.0	42.5	45.6	47.0	3.5	7.4
	3	49.0	45.7	51.6	57.3	57.6	55.6	52.8	4.8	9.1
	4	56.4	50.0	55.5	55.5	57.9	56.9	55.4	2.8	5.1
	5	48.9	53.1	50.0	46.0	42.7	46.1	47.8	3.6	7.5
	6	41.7	42.3	45.0	47.2	48.6	51.2	46.0	3.7	8.0
标准溶液 B (100 $\mu\text{g/L}$)	1	105	98.0	95.8	99.9	96.8	94.8	98.4	3.7	3.9
	2	98.3	105	106	96.7	100	109	103	4.9	4.8
	3	110	102	103	99.2	102	95.6	102	4.8	4.7
	4	102	94.9	99.9	105	101	102	101	3.4	3.4
	5	99.9	111	107	103	106	105	105	3.8	3.6
	6	94.5	96.7	101	98.1	98.7	116	101	7.7	7.6
标准溶液 C (200 $\mu\text{g/L}$)	1	193	202	195	196	203	198	198	4.0	2.0
	2	198	202	192	195	188	196	195	4.8	2.5

	3	194	196	194	192	199	206	197	5.1	2.6
	4	195	192	199	192	203	205	198	5.6	2.8
	5	194	194	196	195	206	187	195	6.1	3.1
	6	191	198	200	203	199	188	197	5.8	2.9

附表 1-3-4 钛测量方法精密度数据（实际样品）

测试样	实验室 编号	测定值(μg/L)						\bar{x}_i (μg/L)	S_i (μg/L)	RSD_i (%)
		1	2	3	4	5	6			
地表水 加标合 成样品	1	45.2	49.9	50.5	50.2	52.3	49.2	49.6	2.4	4.8
	2	46.3	54.4	46.6	55.1	53.5	51.4	51.2	3.9	7.6
	3	52.7	44.8	48.1	49.3	48.2	48.2	48.6	2.5	5.1
	4	52.0	49.4	51.0	51.1	53.1	46.9	50.6	2.2	4.3
	5	47.9	51.5	53.6	53.4	53.9	55.2	52.6	2.6	4.9
	6	50.3	52.9	48.0	58.0	53.6	48.8	51.9	3.7	7.1
污水 样品	1	28.2	34.0	31.0	28.1	32.5	31.5	30.9	2.4	7.8
	2	28.0	27.5	28.0	38.0	23.5	26.6	28.6	2.5	8.7
	3	26.2	31.0	33.5	30.0	30.8	31.5	30.5	2.4	7.9
	4	30.6	28.2	33.2	32.6	30.7	30.3	30.9	1.8	5.8
	5	26.8	31.6	26.6	28.0	30.8	32.0	29.3	2.5	8.5
	6	27.8	26.1	26.0	26.4	27.0	31.6	27.5	2.1	7.6

1.4 方法准确度

1.4.1 有证标准物质测定

对 GSBZ50032—94 钼标准样品（批号 203804）和 GSB 07-1977-2005 钛标准样品（批号 206602）测试数据见附表 1-4-1。

附表 1-4-1 有证标准物质测试数据

有证标准物质	实验室 编号	测定值(μg/L)						\bar{x}_i (μg/L)	RE_i (%)
		1	2	3	4	5	6		
Mo 标准值 161μg/L±18μg/L	1	152	153	150	178	154	151	156	-3.1
	2	167	165	161	160	158	156	161	0
	3	158	149	149	166	153	148	154	-4.3
	4	157	159	156	152	166	169	160	-0.6
	5	158	150	154	152	159	150	154	-4.3
	6	152	153	150	148	154	149	151	-6.2
Ti 标准值 503μg/L±49μg/L	1	502	497	504	505	490	495	499	-0.8
	2	488	504	518	551	506	520	515	2.4
	3	512	504	455	458	520	523	495	-1.6
	4	491	498	501	480	516	517	501	-0.4
	5	498	493	500	500	482	476	492	-2.2
	6	462	476	490	520	478	491	486	-3.4

1.4.2 加标回收率测定

对实际样品加标回收测试数据见附表 1-4-2 和 1-4-3。

附表 1-4-2 钼实际样品加标回收率测试数据

实验室 编号	样品 名称	测定值($\mu\text{g/L}$)						平均值 \bar{x}_i, \bar{y}_i ($\mu\text{g/L}$)	加标量 μ ($\mu\text{g/L}$)	回收率 P_i (%)
		1	2	3	4	5	6			
1	样品 A	1.4	1.4	1.5	1.8	1.5	1.4	1.5	5.0	100
	加标样	6.8	6.1	6.8	6.6	6.0	6.6	6.5		
2	样品 A	1.0	1.2	1.0	1.1	1.5	1.3	1.3		106
	加标样	6.3	6.5	6.3	6.6	6.8	6.7	6.5		
3	样品 A	1.7	1.6	1.5	1.4	1.2	1.1	1.4		90.0
	加标样	6.7	6.0	5.9	5.6	5.5	5.9	5.9		
4	样品 A	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.4	1.2		96.0
	加标样	5.6	5.9	6.0	6.0	6.2	6.4	6.0		
5	样品 A	1.5	1.5	1.3	1.3	1.4	1.1	1.4		94.0
	加标样	6.2	6.2	5.8	6.1	6.4	5.7	6.1		
6	样品 A	1.4	2.2	1.5	1.6	1.3	1.4	1.6		100
	加标样	6.5	6.8	6.7	6.6	6.4	6.6	6.6		
1	样品 A	1.4	1.4	1.5	1.8	1.5	1.4	1.5	10.0	101
	加标样	11.4	12.0	11.8	12.0	10.7	11.4	11.6		
2	样品 A	1.0	1.2	1.0	1.1	1.5	1.3	1.3		108
	加标样	12.0	12.1	11.9	11.8	12.2	11.8	12.0		
3	样品 A	1.7	1.6	1.5	1.4	1.2	1.1	1.4		101
	加标样	12.1	12.1	12.2	11.4	10.4	10.6	11.5		
4	样品 A	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.4	1.2		102
	加标样	11.3	12.0	11.4	11.3	10.2	12.1	11.4		
5	样品 A	1.5	1.5	1.3	1.3	1.4	1.1	1.4		101
	加标样	12.1	12.5	11.4	11.3	10.9	10.7	11.5		
6	样品 A	1.4	2.2	1.5	1.6	1.3	1.4	1.6		95.0
	加标样	11.4	11.0	11.8	10.0	11.2	11.4	11.1		
1	污水	2.7	2.9	2.2	2.3	2.2	2.5	2.5	20.0	104
	加标样	24.0	24.2	22.8	24.9	22.2	22.0	23.4		
2	样品 B	2.5	2.3	2.6	2.6	3.1	2.7	2.6		100
	加标样	22.4	23.0	23.4	23.1	22.0	22.2	22.7		
3	样品 B	2.4	2.2	2.1	2.0	1.8	1.8	2.1		98.5
	加标样	23.8	22.0	21.9	21.3	21.2	20.7	21.8		
4	样品 B	2.4	2.5	2.4	2.0	2.4	2.6	2.4		100
	加标样	23.0	21.7	21.4	21.8	21.8	24.8	22.4		
5	样品 B	2.8	2.7	2.3	2.3	2.2	2.1	2.4		98.0
	加标样	23.8	23.5	21.8	20.3	20.8	21.9	22.0		
6	样品 B	2.7	2.8	2.4	2.2	2.3	2.0	2.4		105
	加标样	23.8	24.5	23.8	23.3	22.8	21.9	23.4		

附表 1-4-3 钛实际样品加标回收率测定数据

实验室	样品	测定值($\mu\text{g/L}$)						平均值	加标量	回收率
-----	----	------------------------	--	--	--	--	--	-----	-----	-----

		1	2	3	4	5	6			
1	样品 A	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	50.0	99.2
	加标样	45.2	49.9	50.5	50.2	52.3	49.2	49.6		
2	样品 A	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND		102
	加标样	46.3	54.4	46.6	55.1	53.5	51.4	51.2		
3	样品 A	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND		97.2
	加标样	52.7	44.8	48.1	49.3	48.2	48.2	48.6		
4	样品 A	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND		101
	加标样	52.0	49.4	51.0	51.1	53.1	46.9	50.6		
5	样品 A	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND		105
	加标样	47.9	51.5	53.6	53.4	53.9	55.2	52.6		
6	样品 A	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND		104
	加标样	50.3	52.9	48.0	58.0	53.6	48.8	51.9		
1	样品 A	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	100	95.0
	加标样	90.1	97.8	95.8	94.9	96.8	94.7	95.0		
2	样品 A	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND		101
	加标样	102	96.7	98.3	105	100	106	101		
3	样品 A	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND		100
	加标样	106	102	99.8	94.8	100	99.1	100		
4	样品 A	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND		97.8
	加标样	97.4	94.5	96.0	100	96.3	102	97.8		
5	样品 A	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND		99.2
	加标样	99.3	106	97.8	94.8	99.4	97.7	99.2		
6	样品 A	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND		100
	加标样	96.5	99.1	101	97.0	97.9	110	100		
1	样品 B	28.2	34.0	31.0	28.1	32.5	31.5	30.9	200	98.0
	加标样	222	236	223	224	236	221	227		
2	样品 B	28.0	27.5	28.0	33.5	28.5	26.1	28.6		97.7
	加标样	226	243	220	223	211	223	224		
3	样品 B	26.2	31.0	33.5	30.0	30.8	31.5	30.5		95.8
	加标样	220	217	238	232	200	227	222		
4	样品 B	30.6	28.2	33.2	32.6	30.7	30.3	30.9		99.0
	加标样	226	220	232	224	234	235	229		
5	样品 B	26.8	31.6	26.6	28.0	30.8	32.0	29.3		93.4
	加标样	215	238	202	206	212	223	216		
6	样品 B	27.8	26.1	26.0	26.4	27.0	31.6	27.5		98.8
	加标样	214	224	226	239	226	220	225		

2 方法验证数据汇总

2.1 方法的检出限、测定下限汇总

六家实验室方法检出限、测定下限汇总见附表 2-1-1。

附表 2-1-1 方法检出限、测定下限汇总表

实验室编号	Mo		Ti	
	检出限($\mu\text{g/L}$)	测定下限($\mu\text{g/L}$)	检出限($\mu\text{g/L}$)	测定下限($\mu\text{g/L}$)
1	0.6	2.4	3.5	14.0
2	0.3	1.2	3.8	15.2
3	0.6	2.4	5.3	21.2
4	0.6	2.4	6.0	24.0
5	0.6	2.4	6.0	24.0
6	0.6	2.4	6.9	27.6

小结：六家实验室测定的方法检出限钼 0.3 $\mu\text{g/L}$ ~0.6 $\mu\text{g/L}$ ，钛 3.5 $\mu\text{g/L}$ ~6.9 $\mu\text{g/L}$ ；测定下限钼 1.2 $\mu\text{g/L}$ ~2.4 $\mu\text{g/L}$ ，钛 14.0 $\mu\text{g/L}$ ~27.6 $\mu\text{g/L}$ 。

2.2 方法精密度数据汇总

六家实验室对标准溶液和实际样品测定的方法精密度数据汇总见附表 2-2-1、2-2-2、2-2-3、2-2-4。

附表 2-2-1 钼测量方法精密度数据汇总表（标准溶液）

实验室编号	标准溶液 A(5.0 $\mu\text{g/L}$)			标准溶液 B(10.0 $\mu\text{g/L}$)			标准溶液 C(20.0 $\mu\text{g/L}$)		
	\bar{x}_i ($\mu\text{g/L}$)	S_i ($\mu\text{g/L}$)	RSD_i (%)	\bar{x}_i ($\mu\text{g/L}$)	S_i ($\mu\text{g/L}$)	RSD_i (%)	\bar{x}_i ($\mu\text{g/L}$)	S_i ($\mu\text{g/L}$)	RSD_i (%)
1	4.9	0.3	6.1	10.1	0.3	3.0	20.0	0.3	1.5
2	5.2	0.4	7.7	10.7	0.4	3.7	20.0	0.3	1.5
3	5.3	0.4	7.5	10.0	0.4	4.0	19.8	0.3	1.5
4	4.8	0.4	8.3	10.2	0.4	3.9	20.1	0.4	2.0
5	4.8	0.4	8.3	10.3	0.4	3.9	19.9	0.4	2.0
6	4.9	0.5	10.2	9.6	0.4	4.2	20.2	0.5	2.5
\bar{x} ($\mu\text{g/L}$)	5.0			10.1			20.0		
S ($\mu\text{g/L}$)	0.2			0.4			0.2		
RSD (%)	4.0			4.0			1.0		
重复性限 r ($\mu\text{g/L}$)	1.2			1.1			1.1		
再现性限 R ($\mu\text{g/L}$)	1.2			1.4			1.1		

附表 2-2-2 钼测量方法精密度数据汇总表（实际样品）

实验室编号	地表水($\mu\text{g/L}$)			污水($\mu\text{g/L}$)		
	\bar{x}_i ($\mu\text{g/L}$)	S_i ($\mu\text{g/L}$)	RSD_i (%)	\bar{x}_i ($\mu\text{g/L}$)	S_i ($\mu\text{g/L}$)	RSD_i (%)
1	1.5	0.2	13.3	2.5	0.3	12.0
2	1.2	0.2	16.7	2.6	0.3	11.5
3	1.4	0.2	14.3	2.1	0.2	9.5
4	1.2	0.1	8.3	2.4	0.2	8.3
5	1.4	0.2	8.3	2.4	0.3	12.5
6	1.6	0.3	18.8	2.4	0.3	12.5
\bar{x} ($\mu\text{g/L}$)	1.4			2.4		

S ($\mu\text{g/L}$)	0.2	0.2
RSD (%)	14.3	8.3
重复性限 r ($\mu\text{g/L}$)	0.6	0.8
再现性限 R ($\mu\text{g/L}$)	0.8	0.9

附表 2-2-3 钛测量方法精密度数据汇总表（标准溶液）

实验室编号	标准溶液 A(50.0 $\mu\text{g/L}$)			标准溶液 B(100 $\mu\text{g/L}$)			标准溶液 C(200 $\mu\text{g/L}$)		
	x_i ($\mu\text{g/L}$)	S_i ($\mu\text{g/L}$)	RSD_i (%)	x_i ($\mu\text{g/L}$)	S_i ($\mu\text{g/L}$)	RSD_i (%)	x_i ($\mu\text{g/L}$)	S_i ($\mu\text{g/L}$)	RSD_i (%)
1	52.0	3.6	6.9	98.4	3.7	3.9	198	4.0	2.0
2	47.0	3.5	7.4	103	4.9	4.8	195	4.8	2.5
3	52.8	4.8	9.1	102	4.8	4.7	197	5.1	2.6
4	55.4	2.8	5.1	101	3.4	3.4	198	5.6	2.8
5	47.8	3.6	7.5	105	3.8	3.6	195	6.1	3.1
6	46.0	3.7	8.0	101	7.7	7.6	197	5.8	2.9
\bar{x} ($\mu\text{g/L}$)	50.2			102			197		
S ($\mu\text{g/L}$)	3.8			2.2			1.4		
RSD (%)	7.6			2.2			0.7		
重复性限 r ($\mu\text{g/L}$)	10.4			13.9			14.8		
再现性限 R ($\mu\text{g/L}$)	14.2			14.1			14.8		

附表 2-2-4 钛测量方法精密度数据汇总表(实际样品)

实验室编号	地表水加标合成样($\mu\text{g/L}$)			污水($\mu\text{g/L}$)		
	\bar{x}_i ($\mu\text{g/L}$)	S_i ($\mu\text{g/L}$)	RSD_i (%)	\bar{x}_i ($\mu\text{g/L}$)	S_i ($\mu\text{g/L}$)	RSD_i (%)
1	49.6	2.4	4.8	30.9	2.4	7.8
2	51.2	3.9	7.6	28.6	2.5	8.7
3	48.6	2.5	5.1	30.5	2.4	7.9
4	50.6	2.2	4.3	30.9	1.8	5.8
5	52.6	2.6	4.9	29.3	2.5	8.5
6	51.9	3.7	7.1	27.5	2.1	7.6
\bar{x} ($\mu\text{g/L}$)	50.8			29.6		
S ($\mu\text{g/L}$)	1.5			1.4		
RSD (%)	4.7			4.7		
重复性限 r ($\mu\text{g/L}$)	8.3			6.5		
再现性限 R ($\mu\text{g/L}$)	8.7			7.1		

小结：六家实验室对钼浓度为 5.0 $\mu\text{g/L}$ 、10.0 $\mu\text{g/L}$ 和 20.0 $\mu\text{g/L}$ 的标准溶液测定结果：实验室间相对标准偏差分别为 4.0%、4.0%和 1.0%，重复性限分别为 1.2 $\mu\text{g/L}$ 、1.1 $\mu\text{g/L}$ 和 1.1 $\mu\text{g/L}$ ，再现性限分别为 1.2 $\mu\text{g/L}$ 、1.4 $\mu\text{g/L}$ 和 1.1 $\mu\text{g/L}$ 。

对可溶性钼浓度为 1.4 $\mu\text{g/L}$ 的地表水样品和总钼浓度为 2.4 $\mu\text{g/L}$ 的污水样品测定结果：实验室间相对标准偏差分别为 14.3%和 8.3%，重复性限分别为 0.6 $\mu\text{g/L}$ 和 0.8 $\mu\text{g/L}$ ，再现性限分别为

0.8μg/L 和 0.9μg/L。

对钛浓度为 50.0μg/L、100μg/L 和 200μg/L 的标准溶液测定结果：实验室间相对标准偏差分别为 7.6%、2.2%和 0.7%，重复性限分别为 10.4μg/L、13.9μg/L 和 14.8μg/L，再现性限分别为 14.2μg/L、14.1μg/L 和 14.8μg/L。

对可溶性钛浓度为 50.8μg/L 的地表水加标合成样品和总钛浓度为 29.6μg/L 的污水样品测定结果：实验室间相对标准偏差均为 4.7%，重复性限分别为 8.3μg/L 和 6.5μg/L，再现性限分别为 8.7μg/L 和 7.1μg/L。

2.3 方法准确度数据汇总

2.3.1 有证标准物质测试数据汇总见附表 2-3-1。

附表 2-3-1 有证标准物质测定结果汇总表

实验室编号	Mo 标准物质		Ti 标准物质	
	$\bar{x}_i(\mu\text{g/L})$	$RE_i(\%)$	$\bar{x}_i(\mu\text{g/L})$	$RE_i(\%)$
1	156	-3.1	499	-0.8
2	161	0	515	2.4
3	154	-4.3	495	-1.6
4	160	-0.6	501	-0.4
5	154	-4.3	492	-2.2
6	151	-6.2	486	-3.4
$\overline{RE}(\%)$	-3.1		-1.0	
$S_{RE}^2(\%)$	2.4		2.0	

小结：六家实验室对 GSBZ50032-94 钼标准样品（批号 203804）和 GSB 07-1977-2005 钛标准样品（批号 206602）测定结果：相对误差分别为-6.2%~0%和-3.4%~2.4%，相对误差最终值分别为 -3.1%±4.8%和-1.0%±4.0%。

2.3.2 实际样品加标回收测试数据汇总见附表 2-3-2。

附表 2-3-2 加标回收率测定结果汇总表

实验室编号	Mo			Ti		
	加标 5.0μg/L $P_i(\%)$	加标 10.0μg/L $P_i(\%)$	加标 20.0μg/L $P_i(\%)$	加标 50.0μg/L $P_i(\%)$	加标 100μg/L $P_i(\%)$	加标 200μg/L $P_i(\%)$
1	100	101	104	99.2	95.0	98.0
2	106	108	100	102	101	97.7
3	90.0	101	98.5	97.2	100	95.8
4	96.0	102	100	101	97.8	99.0
5	94.0	101	98.0	105	99.2	93.4
6	100	95.0	105	104	100	98.8
$\bar{P}(\%)$	97.7	101	101	101	98.8	97.1
$S_P^2(\%)$	5.6	4.1	2.9	2.9	2.2	2.1

小结：六家实验室对实际样品进行加标回收测定，钼加标量分别为 5.0μg/L、10.0μg/L 和 20.0μg/L，

回收率分别为 90.0%~106%、95.0%~108%和 98.0%~105%，加标回收率最终值分别为 97.7%±11.2%、101%±8.2%和 101%±5.8%；钼加标量分别为 50.0μg/L、100μg/L 和 200μg/L，回收率分别为 97.2%~105%、95.0%~101%和 93.4%~99.0%，加标回收率最终值分别为 101%±5.8%、98.8%±4.4%和 97.1%±4.2%。

3 方法验证结论

3.1 方法的检出限、测定下限确定

六家实验室验证结果以测量数据的最高值为该方法的检出限和测定下限。

钼方法检出限：0.6μg/L，测定下限：2.4μg/L。

钛方法检出限：6.9μg/L，测定下限为 27.6μg/L。

3.2 方法精密度

六家实验室对低、中、高三种浓度钼标准溶液进行了测定，实验室间相对标准偏差不大于 4.0%，重复性限最大值为 1.2μg/L，再现性限最大值为 1.4μg/L。

六家实验室对统一实际样品进行了测定，实验室间相对标准偏差分别为 14.3%和 8.3%，重复性限分别为 0.6μg/L 和 0.8μg/L，再现性限分别为 0.8μg/L 和 0.9μg/L。

六家实验室对低、中、高三种浓度钛标准溶液进行了测定，实验室间相对标准偏差不大于 7.6%，重复性限和再现性限最大值均为 14.8μg/L。

六家实验室对统一样品进行了测定，实验室间相对标准偏差均为 4.7%，重复性限分别为 8.3μg/L 和 6.5μg/L，再现性限分别为 8.7μg/L 和 7.1μg/L。

3.3 方法准确度

六家实验室对钼（标准值 161μg/L±18μg/L）和钛（标准值 503μg/L±49μg/L）标准样品进行了测定，相对误差最终值分别为-3.1%±4.8%和-1.0%±4.0%。

六家实验室对实际样品进行低、中、高三种加标浓度回收测定，钼的回收率为 90.0%~108%，钛的回收率为 93.4%~105%。

验证结果表明，本方法各项特性指标均达到预期要求。