

附件3

《水质 铜、铅、镉、镍、铬的测定 石墨
炉原子吸收分光光度法（征求意见稿）》
编制说明

《水质 铜、铅、镉、镍、铬的测定 石墨炉原子吸收分光光度法》

标准编制组

二〇二三年三月

项目名称：水质 铜、铅、镉、镍、铬的测定 石墨炉原子吸收分光
光度法

项目统一编号：945

承担单位：辽宁省生态环境监测中心、辽宁省铁岭生态环境监测中心

编制组主要成员：刘 畅（男）、东 明、李 博、杨宏亮、孙 仓、

王 允、付友生、赵丽娟、刘 畅（女）、王 晗

环境标准研究所技术管理负责人：张虞、李旭华、余若祯

生态环境监测司项目负责人：楚宝临

目 次

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.....	3
2.1	目标元素的环境危害.....	3
2.2	相关生态环境标准和环境管理工作的需要.....	4
3	国内外相关分析方法研究.....	6
3.1	主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究.....	6
3.2	国内相关分析方法研究.....	7
4	标准制订的基本原则和技术路线.....	10
4.1	标准制订的基本原则.....	10
4.2	标准制订的技术路线.....	10
5	方法研究报告.....	12
5.1	方法研究的目标.....	12
5.2	方法原理.....	13
5.3	试剂和材料.....	13
5.4	仪器和设备.....	19
5.5	样品.....	20
5.6	分析步骤.....	24
5.7	结果计算.....	49
5.8	质量保证和控制.....	50
6	方法比对.....	52
6.1	方法比对方案.....	52
6.2	方法比对过程及结论.....	52
7	方法验证.....	54
7.1	方法验证方案.....	54
7.2	方法验证过程及结论.....	56
8	与开题报告的差异说明.....	60
9	标准征求意见稿技术审查情况.....	60
10	参考文献.....	61
	附件一：方法验证报告.....	65

《水质 铜、铅、镉、镍、铬的测定 石墨炉原子吸收分光光度法（征求意见稿）》

1 项目背景

1.1 任务来源

2008年1月原国家环境保护总局发布了《关于开展2008年度国家环境保护标准制修订项目工作的通知》（环办函〔2008〕44号文件），下达了制订《水质 镉、铜的测定 石墨炉原子吸收分光光度法》的国家环保标准制订计划，项目统一编号为：945。项目承担单位为辽宁省生态环境监测中心（原辽宁省环境监测中心站），协作单位为辽宁省铁岭生态环境监测中心（原铁岭市环境监测中心站）。

1.2 工作过程

1.2.1 成立标准编制组

2008年2月，接到标准制订任务后，成立了标准编制组。

1.2.2 查询国内外相关标准和文献

标准编制组根据《国家环境保护标准制修订工作管理办法》（2006年，第41号公告）的相关规定，通过查阅、整理、研究国内外相关标准和文献，根据我国现有环境监测仪器设备水平及监测技术能力，确定了本标准制订的原则和技术路线。

1.2.3 编写开题论证报告和标准草案

确定标准的主要工作内容，制定工作计划，开展了方法研究，编写标准开题论证报告和标准草案。

1.2.4 召开标准开题论证会情况

2009年12月7日，原环境保护部科技标准司主持召开了本标准的开题论证会，专家委员会听取了开题论证报告和标准草案内容介绍后，经质询、讨论，形成以下论证意见：

- （1）标准主编单位提供的材料齐全、内容较完整；
- （2）标准主编单位对国内外相关标准及文献进行了较为充分的调研；
- （3）本标准技术路线合理可行。

论证委员会通过了该标准的开题论证，同时提出了具体修改意见如下：

（1）按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）^[6]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）^[6]的要求开展实验、验证和标准草案的编制工作；

- （2）方法名称更改为“水质 铜、铅、镉、镍、铬的测定 石墨炉原子吸收分光光度

法”；

- (3) 方法的适用范围为“地表水和地下水中铜、铅、镉、镍、铬的测定”；
- (4) 前处理方法增加微波消解法；
- (5) 明确质量控制指标，细化质量保证措施。

经此次开题论证后，标准名称发生变化，增加了铅、镍和铬 3 项重金属的研究内容，前处理定为电热板和微波消解 2 种方式。

1.2.5 方法研究和方法验证工作

2009 年 3 月~2015 年 3 月，标准编制组根据开题论证会上专家委员会的意见和建议，开展了样品前处理方法、干扰实验、分析仪器条件等研究工作，并形成了方法验证方案。

2015 年 5 月，组织了 6 个有资质的实验室进行方法验证，统一派发了 3 种浓度标准样品和实际样品，2015 年 5 月回收数据；2017 年 6 月补发合成实际样品，补做可溶态镉的验证，2017 年 10 月回收数据。

1.2.6 召开专家研讨会

2015 年 11 月 23 日，受原环境保护部科技标准司委托，环境标准研究所组织专家在北京召开第一次研讨会，形成如下专家意见：

(1) 在文本中，检出限保留一位有效数字，参照已发布标准，完善可溶性金属定义及质量保证和质量控制要求的描述；

(2) 在编制说明中，补充近 5 年新发布的相关废水排放标准；补充实验室内工业废水的验证数据；补充方法验证中样品信息及验证报告；规范“样品”的内容描述；以多家实验室的验证结果确定质量保证和控制的要求；

(3) 按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）和《环境保护标准编制出版技术指南》（HJ 565-2010）^[6]及已发布的相关标准对文本进行编辑性修改。

2017 年 2 月 24 日，编制单位组织专家在沈阳召开第二次研讨会，形成三方面意见：

(1) 方法应该按照可溶性金属和金属总量两个方面补充方法检出限、精密度和准确度数据，重新核实校准曲线的范围和方法精密度、准确度实验的样品浓度；

(2) 参照已颁布的方法重新梳理编制说明，补充方法研究报告每一部分的依据；

(3) 完善方法验证方案，补充验证数据。

2018 年 2 月 3 日，编制单位组织专家在沈阳召开第三次研讨会，形成如下专家意见：

(1) 在编制说明中，补充新颁布地下水环境质量标准等相关环境保护标准，补充高氯水样的干扰及消除内容，核实仪器扣背景方式对测定结果的影响，核实样品的保存时间，补充地下水镉的检出限验证数据，完善工作过程、技术路线图、国内外标准与本标准的关系、方法研究等内容；

(2) 在标准文本中简化检出限、精密度、准确度和校准曲线绘制的表述，规范性引用文件中增加《水质 样品的保存和管理技术规定》（HJ 493-2009）^[67]，删除《水质 金属总量的消解 硝酸消解法》（HJ 677-2013）^[6]和《水质 金属总量的消解 微波消解法》（HJ 678-2013）^[6]，完善样品的制备内容将可溶性和总量分别描述；

(3) 按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）对标准文本进

行编辑性修改。

1.2.7 召开征求意见稿技术审查会

2020年4月22日，生态环境监测司组织专家召开征求意见稿技术审查会，形成如下专家意见：

- (1) 适用范围去掉工业废水；
- (2) 可溶性和总量的检出限合并，取消样品浓缩的检出限；
- (3) 增加有证标准物质质控措施，进一步核实实验室空白的控制值；
- (4) 进一步优化总量消解的前处理方法，基体改进剂改成磷酸氢二铵，金属标准溶液配制改为相应的盐类，适当提高标准储备液中硝酸浓度，优化仪器参考条件；
- (5) 按照 HJ 168-2010、HJ 565-2010 对标准文本及编制说明进行编辑性修改。

2020年4月~5月，结合审查委员会审查意见，对文本及编制说明进行修改后送标准所审查。

2020年6月~10月，收到标准所修改建议，同时根据《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2010）进一步修改完善标准征求意见稿。

2 标准制修订的必要性分析

2.1 目标元素的环境危害

铜（Cu）：铜是人体必需微量元素之一，在体内参与细胞的生长、繁殖和一些酶的活化过程。研究表明，当成年男子和女子每天摄入量分别超过 12 mg 和 10 mg 时，会对人体生物化学过程产生轻微的影响。主要污染来源是铜锌矿的开采和冶炼、金属加工、机械制造、钢铁生产等。熔点 1083.4 °C，沸点 2567 °C，密度 8.92 g/cm³。

铅（Pb）：铅及其化合物对人体有毒，摄取后主要贮存在骨骼内，部分取代磷酸钙中的钙，除部分通过粪便、汗液排泄外，其余在数小时后溶入血液中，阻碍血液的合成，导致人体贫血，出现头痛、眩晕、乏力、困倦、便秘和肢体酸痛等；有的口中有金属味，动脉硬化、消化道溃疡和眼底出血等症状也与铅污染有关。小孩铅中毒则出现发育迟缓、食欲不振、行走不便和便秘、失眠；按国家规定，允许的摄入量为 35.7 μg/天/人，儿童摄入量超过成人摄入量的 35%也是不安全的。熔点 327.502 °C，沸点 1749 °C，密度 11.34 g/cm³。

镉（Cd）：镉是人体非必需元素，在自然界中常以化合物状态存在，金属镉毒性很低，但其化合物毒性很大。人体的镉中毒主要是通过消化道与呼吸道摄取被镉污染的水、食物、空气而引起的。镉在人体积蓄作用，潜伏期可长达 10~30 年。据报道，当水中镉超过 0.2 mg/L 时，居民长期饮水和从食物中摄取含镉物质，可引起“骨痛病”。动物实验表明，小白鼠少致死量为 50 mg/kg，进入人体和温血动物的镉，主要累积在肝、肾、胰腺、甲状腺和骨骼中，使肾脏器官等发生病变，并影响人的正常活动，造成贫血、高血压、神经痛、骨质疏松、肾炎和分泌失调等病症。镉对鱼类和其他水生物也有强烈的毒性作用。其毒性大的为可溶性氯化镉，当质量浓度为 0.001 mg/L 时，对鱼类和水生物就能产生致死作用。氯化镉对农作物生长危害也很大，其临界质量浓度为 1.0 mg/L，灌溉水中含镉 0.04 mg/L 时可出现明显污染，

水中含镉 0.1 mg/L 时,就可抑制水体自净作用。熔点 320.9 °C,沸点 765 °C,密度 8.642 g/cm³。

镍 (Ni)：镍及其盐类虽然毒性较低,但作为一种具有生物学作用的元素,镍能激活或抑制一系列的酶,如精氨酸酶,羧化酶等,发生其毒性作用。动物吃了镍盐可引起口腔炎、牙龈炎和急性胃肠炎,并对心肌和肝脏有害。实验证明,镍对家兔的致死量为 7~8 mg/kg,镍及其化合物对人皮肤粘膜和呼吸道有刺激作用,在肾、脾、肝中积存最多,可诱发鼻咽癌和肺癌,对水生生物有明显毒害作用。熔点 1453 °C,沸点 2732 °C,密度 8.902 g/cm³。

铬 (Cr)：铬的毒性与其存在价态有关,三价铬是生物体所必需的微量元素,而六价铬具有强毒性,为致癌物质,并易被人体吸收而在体内蓄积,通常认为六价铬的毒性比三价铬高 100 倍。当水中六价铬浓度达 1 mg/L 时,水呈黄色并有涩味;三价铬浓度达 1 mg/L 时,水的浊度明显增加,三价铬化合物对鱼的毒性比六价铬为大。熔点 1453 °C,沸点 2732 °C,密度 8.902 g/cm³。

2.2 相关生态环境标准和环境管理工作的需要

目前,我国 7 个生态环境质量标准和 18 个污染物排放标准中规定了铜、铅、镉、镍、铬 5 种目标元素的浓度限值和排放限值。与铜、铅、镉、镍、铬相关的生态环境质量标准浓度限值见表 1,与铜、铅、镉、镍、铬相关的污染物排放标准浓度限值见表 2。

在生态环境质量标准中,除海水水质标准外的各生态环境质量标准各元素的最低限值分别是:铜 0.01 mg/L、铅 0.005 mg/L、镉 0.0001 mg/L、镍 0.002 mg/L、铬 0.05 mg/L。海水水质标准最低限值分别是:铜 0.005 mg/L、铅 0.001 mg/L、镉 0.001 mg/L、镍 0.005 mg/L、铬 0.05 mg/L。

表 1 相关的生态环境质量标准浓度最低限值

标准号	标准名称	最低限值 (mg/L)				
		铜	铅	镉	镍	铬
GB 3838-2002	地表水环境质量标准 ^[6]	0.01	0.01	0.001	0.02	0.01 (六价)
GB/T 14848-2017	地下水质量标准 ^[6]	0.01	0.005	0.0001	0.002	0.005 (六价)
GB 5749-2006	生活饮用水卫生标准 ^[7]	1.0	0.01	0.005	0.02	0.05 (六价)
GB 5084-2021	农田灌溉水质标准 ^[8]	0.5	0.2	0.01	0.2	0.1 (六 价)
GB 8537-2018	食品安全国家标准 饮用天然矿泉水 ^[9]	1.0	—	—	0.02	0.05
GB 11607-89	渔业水质标准 ^[10]	0.01	0.05	0.005	0.05	0.1
GB 3097-1997	海水水质标准 ^[11]	0.005	0.001	0.001	0.005	0.05

注：“—”表示无此项内容。

表 2 相关的污染物排放标准浓度最低限值

标准号	标准名称	最低限值 (mg/L)				
		铜	铅	镉	镍	铬
GB 8978-1996	污水综合排放标准 ^[13]	0.5	1.0	0.1	1.0	1.5
GB 18486-2001	污水海洋处置工程污染控制标准 ^[81]	1.0	1.0	0.1	1.0	1.5
GB 14470.1-2002	兵器工业水污染物排放标准 火炸药 ^[82]	—	1.0	—	—	—
GB 14470.2-2002	兵器工业水污染物排放标准 火工药剂 ^[83]	—	1.0	—	—	—
GB 18918-2002	城镇污水处理厂污染物排放标准 ^[12]	0.5	0.1	0.01	0.05	0.1
GB 18466-2005	医疗机构水污染物排放标准 ^[84]	—	1.0	0.1	—	1.5
GB 20426-2006	煤炭工业污染物排放标准 ^[85]	—	0.5	0.1	—	1.5
GB 21900-2008	电镀污染物排放标准 ^[15]	0.3	0.1	0.01	0.1	0.5
GB 21904-2008	化学合成类制药工业水污染物排放标准 ^[14]	0.5	1.0	0.1	1.0	—
GB 25463-2010	油墨工业水污染物排放标准 ^[87]	0.2	0.1	0.01	—	0.1
GB 25464-2010	陶瓷工业污染物排放标准 ^[88]	0.05	0.1	0.05	0.05	0.05
GB 25466-2010	铅、锌工业污染物排放标准 ^[16]	0.2	0.2	0.02	0.5	1.5
GB 25467-2010	铜、镍、钴工业污染物排放标准 ^[89]	0.2	0.2	0.02	0.5	—
GB 25468-2010	镁、钛工业污染物排放标准 ^[90]	0.2	—	—	—	1.0
GB 26132-2010	硫酸工业污染物排放标准 ^[91]	—	0.1	—	—	—
GB 26451-2011	稀土工业污染物排放标准 ^[17]	—	0.1	0.05	—	0.5
GB 26452-2011	钒工业污染物排放标准 ^[18]	0.2	0.1	0.1	—	1.5
GB 28661-2012	铁矿采选工业污染物排放标准 ^[19]	0.3	0.5	0.05	0.5	0.5
GB 28666-2012	铁合金工业污染物排放标准 ^[20]	—	—	—	—	1.0
GB 13456-2012	钢铁工业水污染排放标准 ^[21]	0.3	0.1	0.01	0.05	0.1
GB 30484-2013	电池工业污染物排放标准 ^[22]	—	0.1	0.01	0.05	—
GB 30486-2013	制革及毛皮加工工业污染物排放标准 ^[23]	—	—	—	—	0.5
GB 30770-2014	锡、锑、汞工业污染物排放标准 ^[24]	0.2	0.2	0.02	—	—
GB 31570-2015	石油炼制工业污染物排放标准 ^[25]	—	1.0	—	1.0	—
GB 31571-2015	石油化学工业污染物排放标准 ^[92]	0.5	1.0	0.1	1.0	1.5
GB 31572-2015	合成树脂工业污染物排放标准 ^[26]	—	1.0	0.1	1.0	1.5
GB 31573-2015	无机化学工业污染物排放标准 ^[27]	0.5	0.5	0.05	0.5	0.5
GB 31574-2015	再生铜铝铅锌工业污染物排放标准 ^[28]	0.2	0.2	0.01	0.1	0.5
GB 15581-2016	烧碱、聚氯乙烯工业污染物排放标准 ^[29]	—	—	—	0.05	—
GB 39731-2020	电子工业水污染物排放标准 ^[29]	0.5	0.2	0.05	0.5	1.0

注：“—”表示无此项内容。

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

通过检索，目前与铜、铅、镉、镍、铬相关的国外标准分析方法有：火焰原子吸收分光光度法（FAA）、石墨炉原子吸收分光光度法（GFAA）、电感耦合等离子体原子发射光谱法（ICP-AES）和电感耦合等离子体质谱法（ICP-MS）法等。与石墨炉原子吸收分光光度法相关的国外标准有美国环保标准 EPA Method 200.9^[30]、EPA method 220.1^[31]、EPA method 220.2^[32]、EPA method 239.1^[33]、EPA method 239.2^[34]、EPA method 213.1^[35]、EPA method 213.2^[36]、EPA method 249.1^[37]、EPA method 249.2^[38]、EPA method 218.1^[39]、EPA method 218.2^[40]、U.S.APHA 3113^[41]、EPA method 1639^[42]，国际标准化组织 ISO 15586-2003^[43]等，具体见表 3。

表 3 国外相关分析方法

方法编号	方法类型	适用范围	分析项目
EPA method 200.9	GFAA	地下水、地表水、饮用水、雨水、工业废水、生活污水；沉积物、底泥和土壤	铜、铅、镉、镍、铬
EPA method 220.1	FAA	水和废水	铜
EPA method 220.2	GFAA		
EPA method 239.1	FAA		铅
EPA method 239.2	GFAA		
EPA method 213.1	FAA		镉
EPA method 213.2	GFAA		
EPA method 249.1	FAA		镍
EPA method 249.2	GFAA		
EPA method 218.1	FAA		铬
EPA method 218.2	GFAA		
U.S.APHA 3113	GFAA	水和废水	铜、铅、镉、镍、铬
EPA method 1639	GFAA	环境水	镉、镍
ISO 15586-2003	GFAA	地下水、地表水、饮用水、废水和沉积物	铜、铅、镉、镍、铬

石墨炉原子吸收分光光度法测定铜、铅、镉、镍、铬相关的国外主要标准分析方法的相关参数见表 4。

表 4 国外主要标准分析方法相关参数

方法编号	分析项目	检出限 (µg/L)	波长 (nm)	通带宽度 (nm)	干燥 (°C)	灰化温度 (°C)	原子化温度 (°C)
EPA method 200.9	铜	0.7	324.8	0.7	—	1300	2600
	铅	0.7	283.3	0.7		1250	2000
	镉	0.05	228.8	0.7		800	1600
	镍	0.6	232.0	0.2		1400	2500

方法编号	分析项目	检出限 (µg/L)	波长 (nm)	通带宽度 (nm)	干燥 (°C)	灰化温度 (°C)	原子化温度 (°C)
	铬	0.1	357.9	0.7		1650	2600
EPA method 220.2	铜	1	324.7	—	125	900	2700
EPA method 239.2	铅	1	283.3	—	125	500	2700
EPA method 213.2	镉	0.1	228.8	—	125	500	1900
EPA method 249.2	镍	1	232.0	—	125	800	2700
EPA method 218.2	铬	1	357.9	—	125	1000	2700
ISO 15586-2003	铜	0.5	324.8	0.7	仪器条件根据各仪器说明书	1100 1100	2300 2600
	铅	1	283.3	0.7		600 1200/600	1500 2000/1900
	镉	0.1	228.8	0.7		300 900	1250 1100/1800
	镍	1	232.0	0.2		1100 1400	2400 2400
	铬	0.5	357.9	0.7		1050 1650	2300 2600
EPA method 1639	镉	0.023	228.8	0.7	—	800	1600
	镍	0.65	232.0	0.2		1400	2500
	三价铬	0.1	357.9	0.7		1650	2600
U.S.A PHA 3113	铜	1	324.8	—	—		
	铅	1	283.3	—			
	镉	0.1	228.8	—			
	镍	1	232.0	—			
	铬	1	357.9	—			

注：“—”表示无此项内容。

3.2 国内相关分析方法研究

目前,国内与铜、铅、镉、镍、铬有关的标准分析方法有:分光光度法、火焰原子吸收分光光度法、石墨炉原子吸收分光光度法、ICP-AES 和 ICP-MS 等,颁布的相关标准有 15 项和《水和废水监测分析方法》(第四版)^[58],具体见表 5。

表 5 与铜、铅、镉、镍、铬相关的国内标准分析方法一览表

标准名称与标准号	方法类型	适用范围	分析项目
《水质 铜、锌、铅、镉的测定 原子吸收分光光度法》(GB/T 7475-1987) ^[48]	FAA	地下水和清洁地面水	铜、铅、镉
《水和废水监测分析方法》(第四版)	FAA/GFAA/示波极谱法	地下水、地表水和废水	铜、铅、镉、镍、铬
《生活饮用水标准检验方法 金属指标》(GB/T 5750.6-2006) ^[46]	FAA/GFAA/示波极谱法	饮用水及水源水	铜、铅、镉、镍、铬

标准名称与标准号	方法类型	适用范围	分析项目
	/ICP-AES/ICP-MS		
《水质 镍的测定 火焰原子吸收分光光度法》(GB 11912-1989) ^[53]	FAA	工业废水	镍
《水质 铬的测定 火焰原子吸收分光光度法》(HJ 757-2015) ^[58]	FAA	水和废水中高浓度可溶性铬和总铬	铬
《食品安全国家标准 饮用天然矿泉水检验方法》(GB 8538-2022) ^[47]	FAA/GFAA/示波极谱法	饮用天然矿泉水	铜、铅、镉、镍、铬
《海洋监测规范 第4部分:海水分析》(GB 17378.4-2007) ^[46]	GFAA/FAA/阳极溶出伏安法	大洋、近海、河口及咸淡混合水域	铜、铅、镉、镍、铬
《水质 65种元素的测定 电感耦合等离子体质谱法》(HJ 700-2014) ^[50]	ICP-MS	地表水、地下水、生活污水和低浓度工业废水	铜、铅、镉、镍、铬
《水质 32种元素的测定 电感耦合等离子原子发射光谱法》(HJ 776-2015) ^[49]	ICP-AES	地表水、地下水、生活污水和工业废水	铜、铅、镉、镍、铬
《水质 铜的测定 二乙基二硫代氨基甲酸分光光度法》(HJ 485-2009) ^[45]	分光光度法	地表水、地下水、生活污水和工业废水	铜
《水质 铜的测定 2,9-二甲基-1,10-菲啉分光光度法》(HJ 486-2009) ^[44]	分光光度法	地表水、地下水、生活污水和工业废水	铜
《水质 铅的测定 双硫脲分光光度法》(GB/T 7470-1987) ^[51]	分光光度法	天然水和废水中的微量铅	铅
《水质 镉的测定 双硫脲分光光度法》(GB 7471-87) ^[52]	分光光度法	水和废水	镉
水质 镍的测定 丁二酮肟分光光度法(GB 11910-89) ^[54]	分光光度法	工业废水及收到镍污染的环境水	镍
《水质 总铬的测定》(GB 7466-87) ^[56]	分光光度法/滴定法	地表水和工业废水	铬
《水质 铅的测定 示波极谱法》(GB/T 13896-92) ^[56]	示波极谱法	硝化甘油系列火炸药工业废水	铅
《地下水水质分析方法 第18部分:总铬和六价铬量的测定 催化极谱法》(DZ/T 0064.18-2021) ^[57]	催化示波极谱法	地下水	铬
《水质 氰化物等的测定 真空检测管-电子比色法》(HJ 659-2013) ^[55]	真空检测管-电子比色法	地下水、地表水、生活污水和工业废水	镍

查阅相关生态环境质量标准、污染物排放标准、《地表水环境质量监测技术规范》(HJ 91.2-2022)、《污水监测技术规范》(HJ 91.1-2019)和《地下水环境监测技术规范》(HJ 164-2020),推荐方法多用石墨炉原子吸收分光光度法。与石墨炉原子吸收分光光度法相关的国内标准分析方法有:《生活饮用水标准检验方法 金属指标》(GB/T 5750.6-2006),建立了饮用水和水源水的铜、铅、镉、镍的石墨炉原子吸收分光光度法;《食品安全国家标

准《饮用天然矿泉水检验方法》（GB 8538-2022），建立了饮用天然矿泉水铜、铅、镉、镍、铬的石墨炉原子吸收分光光度法；《水和废水监测分析方法》（第四版）给出了地下水和清洁地表水中铜、铅、镉石墨炉原子吸收分光光度法，目前生态环境标准中无完全覆盖到地表水、地下水和生活污水的石墨炉原子吸收分析方法，本方法作为适用于地表水、地下水和生活污水的监测方法，能够满足相关生态环境质量标准和污染物排放标准的需要。具体见表 6。

表 6 石墨炉原子吸收分光光度法测定铜、铅、镉、镍、铬的国内标准分析方法

目标元素	标准名称与标准号	检出限 ($\mu\text{g/L}$)	波长 (nm)	干燥条件 ($^{\circ}\text{C/s}$)	灰化条件 ($^{\circ}\text{C/s}$)	原子化条件 ($^{\circ}\text{C/s}$)
铜	《生活饮用水标准检验方法 金属指标》(GB/T 5750.6-2006)	5	324.7	120/30	900/30	2300/5
	《食品安全国家标准 饮用天然矿泉水检验方法》(GB 8538-2022)	1.7	324.7	120/10	900/20	2300/5
	《水和废水监测分析方法》(第四版)	1	324.7	80~180/5	450~500/5	2500/5
铅	《生活饮用水标准检验方法 金属指标》(GB/T 5750.6-2006)	2.5	283.3	120/30	600/30	2100/5
	《食品安全国家标准 饮用天然矿泉水检验方法》(GB 8538-2022)	0.13	283.3	120/10	600/20	2100/5
	《水和废水监测分析方法》(第四版)	1	283.3	80~180/5	450~500/5	2500/5
镉	《生活饮用水标准检验方法 金属指标》(GB/T 5750.6-2006)	0.5	228.8	120/30	900/30	1800/5
	《食品安全国家标准 饮用天然矿泉水检验方法》(GB 8538-2022)	0.13	228.8	120/10	900/20	1800/5
	《水和废水监测分析方法》(第四版)	0.1	228.8	80~180/5	450~500/5	2500/5
镍	《生活饮用水标准检验方法 金属指标》(GB/T 5750.6-2006)	5	232.0	120/30	1400/30	2400/5
	《食品安全国家标准 饮用天然矿泉水检验方法》(GB 8538-2022)	2.48	232.0	120/30	1400/30	2400/5
铬	《食品安全国家标准 饮用天然矿泉水检验方法》(GB 8538-2022)	0.47	357.9	85~120/20	1000/7	2600/2

《生活饮用水标准检验方法 金属指标》（GB/T 5750.6-2006）和《食品安全国家标准 饮用天然矿泉水检验方法》（GB 8538-2022）的适用范围为饮用水及水源水、饮用天然矿泉水。《水和废水监测分析方法》（第四版）石墨炉原子吸收分光光度法测定铜、铅、镉适用

范围为地下水和清洁地表水。本方法适用范围增加了生活污水，因为高浓度目标元素对石墨管伤害极大，特别是镍和铬作为高温元素，很难通过高温除残消除其影响，在分析未知目标元素含量的生活污水样品或已知目标元素含量较高的的样品时，应优先选择火焰原子吸收法。

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

本标准依据《国家生态环境标准制修订工作规则》^[61]（国环法规〔2022〕4号）、《标准编写规则 第4部分：试验方法标准》（GB/T 20001.4-2015）^[61]、《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》（GB/T 1.1-2020）^[62]和《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）的要求，在参考国内外标准方法和技术研究的同时，结合我国监测工作实际情况和工作需要，对优选的技术开展研究和验证，确保本标准的适用性、可操作性和实用性，并满足以下条件：

（1）方法的检出限和测定范围满足《地表水环境质量标准》（GB 3838-2002）、《地下水质量标准》（GB/T 14848-2017）、《食品安全国家标准 饮用天然矿泉水》（GB 8537-2018）、《污水综合排放标准》（GB 8978-1996）、《城镇污水处理厂污染物排放标准》（GB 18918-2002）的限值要求；

（2）方法采用的分析设备、试剂和材料在国内环境监测行业非常普及，具有普遍适用性，易于推广使用；

（3）方法符合监测从业人员的技术水平，能被国内环境分析实验室所使用并达到所规定的要求。

4.2 标准制订的技术路线

本标准在对国内外的分析方法进行调研，分析标准建立的可行性，然后通过一系列的实验建立完善样品前处理方法、仪器分析条件，研究干扰及消除方法、完成方法性能指标参数及质量保证和质量控制等内容，并进行方法验证。

样品总量的前处理方法选用电加热消解法或微波消解法，消解液为硝酸和盐酸。基体改进剂、仪器分析条件和干扰的消除参考《水和废水监测分析方法》（第四版）、《生活饮用水标准检验方法 金属指标》（GB/T 5750.6-2006）、《Trace Elements in Water, Solids, and Biosolids by Stabilized Temperature Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry》（EPA Method 200.9）、《Water Quality - Determination of Trace Elements Using Atomic Absorption Spectrometry with Graphite Furnace》（ISO 15586-2003）以及文献资料，确定方法的适用性、可操作性和实用性，并按照工作流程叙述，力求条理清晰、文字简洁。

本标准制订的技术路线见图1。

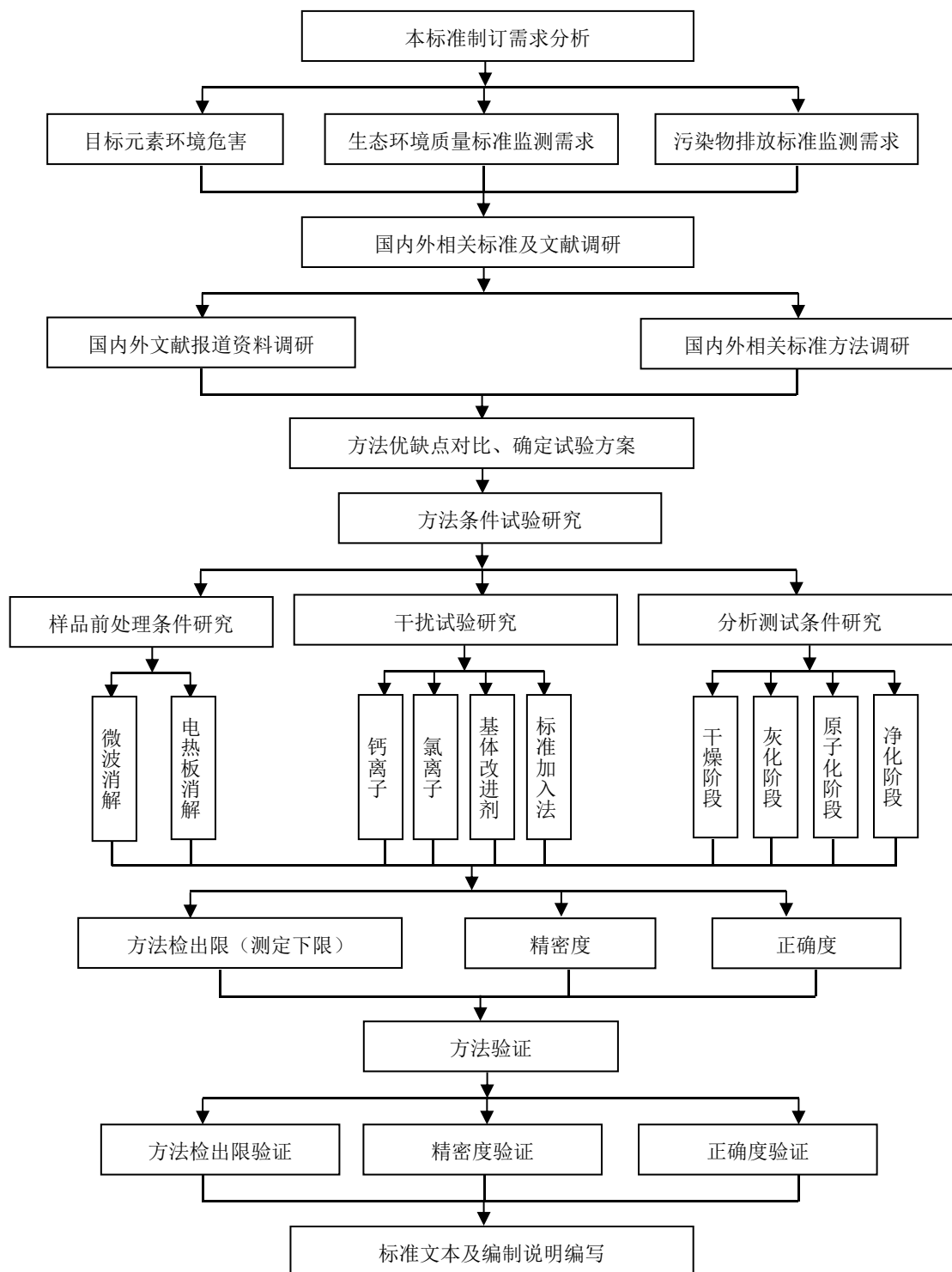


图 1 本标准制订的技术路线图

5 方法研究报告

5.1 方法研究的目标

5.1.1 方法适用范围

为满足《地表水环境质量标准》(GB 3838-2002)、《地下水质量标准》(GB/T 14848-2017)和《污水综合排放标准》(GB 8978-1996)等标准对铜、铅、镉、镍、铬的测定需求,本标准拟通过对实际水样的实验验证,确认本方法适用于地表水、地下水和生活污水中铜、铅、镉、镍、铬的测定。标准编制组查阅 ISO、EPA 标准分析及国内文献,氯离子对铜、铅、镉、镍有不同程度的干扰,经干扰试验验证以及测定感潮河流断面的实际样品进一步确定氯离子对 5 种元素存在干扰,因此本标准不适用于海水。由于排放限值远大于本方法的测定范围,根据征求意见稿技术审查会专家意见适用范围去掉工业废水。

5.1.2 方法标准拟达到的性能指标

通过本标准的制订,确定铜、铅、镉、镍和铬的检出限、测定下限、精密度、正确度等性能指标,能够满足地下水、地表水和生活污水环境质量标准的要求。国内外石墨炉原子吸收法测定水中铜、铅、铬、镉和镍的精密度、正确度数据见表 7。

表 7 国内外相关石墨炉原子吸收法测定水中铜、铅、铬、镉和镍的精密度、正确度

标准名称与标准号	目标元素	精密度	正确度
		RSD (%)	回收率 (%)
《食品安全国家标准 饮用天然矿泉水检验方法》(GB 8538-2022)	总铬	10	—
《食品安全国家标准 饮用天然矿泉水检验方法》(GB 8538-2022)	铅	10	—
《食品安全国家标准 饮用天然矿泉水检验方法》(GB 8538-2022)	镉	10	—
Water Quality - Determination of Trace Elements Using Atomic Absorption Spectrometry with Graphite Furnace (ISO 15586-2003)	铜	8.1	104
Water Quality - Determination of Trace Elements Using Atomic Absorption Spectrometry with Graphite Furnace (ISO 15586-2003)	铅	3.1	101
Water Quality - Determination of Trace Elements Using Atomic Absorption Spectrometry with Graphite Furnace (ISO 15586-2003)	镉	3.5	101
Water Quality - Determination of Trace Elements Using Atomic Absorption Spectrometry with Graphite Furnace (ISO 15586-2003)	镍	3.5	99
Water Quality - Determination of Trace Elements Using Atomic Absorption Spectrometry with Graphite Furnace (ISO 15586-2003)	铬	7.5	101
Determination of Trace Elements in Ambient Waters by Stabilized Temperature Graphite Furnance Atomic Absorption (EPA method 1639)	镉	—	64~145
Determination of Trace Elements in Ambient Waters by Stabilized Temperature Graphite Furnance Atomic Absorption (EPA method 1639)	镍	—	65~145

标准名称与标准号	目标元素	精密度	正确度
		RSD (%)	回收率 (%)
Trace Elements in Water, Solids, and Biosolids by Stabilized Temperature Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry (EPA method 200.9)	铜	1.2	90.2
Trace Elements in Water, Solids, and Biosolids by Stabilized Temperature Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry (EPA Method 200.9)	铅	—	102.2
Trace Elements in Water, Solids, and Biosolids by Stabilized Temperature Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry (EPA method 200.9)	镉	11.9	109.3
Trace Elements in Water, Solids, and Biosolids by Stabilized Temperature Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry (EPA method 200.9)	镍	3.2	105.7
Trace Elements in Water, Solids, and Biosolids by Stabilized Temperature Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry (EPA method 200.9)	铬	—	102.6
注：“—”表示无此项内容。			

根据文献资料，拟定本方法各元素实验室内的3种浓度水平平行测试结果（≥6次）的相对标准偏差≤12%，加标回收率在70%~130%之间。

5.2 方法原理

样品经过滤或消解后注入石墨炉原子化器，经干燥、灰化和原子化，形成目标元素的基态原子蒸气，对相应元素空心阴极灯或其他光源发射的特征谱线产生选择性吸收，在一定范围内其吸光度与目标元素的质量浓度成正比。

5.3 试剂和材料

为避免消解用酸等的杂质影响，实验用硝酸、盐酸均选用优级纯试剂。实验用水为新制备的去离子水或同等纯度的水。

- 5.3.1 硝酸（HNO₃）： $\rho=1.42\text{ g/ml}$ ， $w\in[65\%, 69\%]$ 。
- 5.3.2 盐酸（HCl）： $\rho=1.19\text{ g/ml}$ ， $w\in[36\%, 38\%]$ 。
- 5.3.3 硫酸铜（CuSO₄）。
- 5.3.4 硫酸铅（PbSO₄）。
- 5.3.5 硫酸镉（CdSO₄）。
- 5.3.6 硫酸镍（NiSO₄）。
- 5.3.7 九水合硝酸铬[Cr(NO₃)₃·9H₂O]。
- 5.3.8 硝酸溶液I。硝酸（5.3.1）和水以1:99的体积比混合。
- 5.3.9 硝酸溶液II。硝酸（5.3.1）和水以1:19的体积比混合。
- 5.3.10 硝酸溶液III。硝酸（5.3.1）和水以1:5的体积比混合。

国内外采用石墨炉原子吸收分光光度法测定铜、铅、镉、镍和铬的标准方法中，各元素标准贮备液的配制方法不尽相同，基本上是购买有证标液或自配，具体配制方法见表8。

表 8 相关标准方法中各标准溶液的配制方法

标准名称与标准号	目标元素	标准贮备液配制方法	标准使用液配制方法
《生活饮用水标准检验方法 金属指标》(GB/T 5750.6-2006)	铜	称取 0.5000 g 纯铜溶于 10 ml 硝酸溶液 (1+1) 中, 用纯水定容至 500 ml。	50 µg/ml (标准中间溶液): 取铜标准储备液 (1 mg/ml) 5.00 ml 于 100 ml 容量瓶中, 用硝酸溶液 (1+99) 稀释至刻度, 摇匀。 1 µg/L: 取铜标准中间溶液 (50 µg/ml) 2.00 ml 于 100 ml 容量瓶中, 用硝酸溶液 (1+99) 稀释至刻度, 摇匀。
《生活饮用水标准检验方法 金属指标》(GB/T 5750.6-2006)	镉	称取 0.5000 g 镉 (99.9% 以上) 溶于 5ml 硝酸溶液 (1+1) 中, 用纯水定容至 500 ml。	1 µg/ml (标准中间溶液): 取镉标准储备液 (1 mg/ml) 5.00 ml 于 100 ml 容量瓶中, 用硝酸溶液 (1+99) 稀释至刻度, 摇匀, 再取此溶液 2.00 ml 于 100 ml 容量瓶中, 用硝酸溶液 (1+99) 定容。 100 ng/ml: 取镉标准中间溶液 (1 µg/ml) 10.00 ml 于 100 ml 容量瓶中, 用硝酸溶液 (1+99) 稀释至刻度, 摇匀。
《生活饮用水标准检验方法 金属指标》(GB/T 5750.6-2006)	铅	称取 0.7990 g 硝酸铅, 溶于 100 ml 纯水中, 加入硝酸溶液 ($\rho=1.42$ g/ml) 1 ml, 用纯水定容至 500 ml。	50 µg/ml (标准中间溶液): 取铅标准储备液 (1 mg/ml) 5.00 ml 于 100 ml 容量瓶中, 用硝酸溶液 (1+99) 稀释至刻度, 摇匀。 1 µg/ml: 取铅标准中间溶液 (50 µg/ml) 2.00 ml 于 100 ml 容量瓶中, 用硝酸溶液 (1+99) 稀释至刻度, 摇匀。
《生活饮用水标准检验方法 金属指标》(GB/T 5750.6-2006)	镍	称取 1.0000 g 金属镍 (高纯或光谱纯), 溶于 10 ml 硝酸溶液 (1+1) 中, 加热驱除氮氧化物, 用水定容至 1000 ml。	50 µg/ml (标准中间溶液): 取镍标准储备液 (1.00 mg/ml) 5.00 ml 于 100 ml 容量瓶中, 用硝酸溶液 (1+99) 稀释至刻度, 摇匀。 1 µg/ml: 取镍标准中间溶液 (50 µg/ml) 2.00 ml 于 100 ml 容量瓶中, 用硝酸溶液 (1+99) 稀释至刻度, 摇匀。
《食品安全国家标准 饮用天然矿泉水检验方法 铜-石墨炉原子吸收光谱法》(GB 8538-2022)	铜	称取 0.5000 g 纯铜粉溶于 10 ml 硝酸溶液 (1+1) 中, 用纯水定容至 500 ml。	50 µg/ml (标准中间溶液): 取铜标准储备液 (1 mg/ml) 5.00 ml 于 100 ml 容量瓶中, 用硝酸溶液 (1+99) 稀释至刻度, 摇匀。 1 µg/ml: 取铜标准中间溶液 (50 µg/ml) 2.00 ml 于 100 ml 容量瓶中, 用硝酸溶液 (1+99) 稀释至刻度, 摇匀。
《食品安全国家标准 饮用天然矿泉水检验方法》(GB 8538-2022)	总铬	称取 1.4135 g 经 110 °C 烘 2 h 的重铬酸钾 (优级纯) 溶于水中, 用定容至 500 ml。	100 µg/ml (标准中间溶液 I): 取铬标准储备液 (1.0 mg/ml) 10.00 ml 于 100 ml 容量瓶中, 用硝酸溶液 (1+99) 稀释至刻度, 摇匀。 1 µg/ml (标准中间溶液 II): 取铬标准中间溶液 I (100 µg/ml) 1.00 ml 于 100 ml 容量瓶中, 用硝酸溶液 (1+99) 稀释至刻度, 摇匀。

标准名称与标准号	目标元素	标准贮备液配制方法	标准使用液配制方法
			100 ng/ml: 取铬标准中间溶液II (1 µg/ml) 10.0 ml 于 100 ml 容量瓶中, 用硝酸溶液 (1+99) 稀释至刻度, 摇匀。
《食品安全国家标准 饮用天然矿泉水检验方法》(GB 8538-2022)	铅	称取 0.7990 g 硝酸铅, 溶于 100 ml 纯水中, 加入硝酸溶液 ($\rho=1.42$ g/ml) 1 ml, 用纯水定容至 500 ml。	50 µg/ml (标准中间溶液): 取铅标准储备液 (1 mg/ml) 5.00 ml 于 100 ml 容量瓶中, 用硝酸溶液 (1+99) 稀释至刻度, 摇匀。 1 µg/ml: 取铅标准中间溶液 (50 µg/ml) 2.00 ml 于 100 ml 容量瓶中, 用硝酸溶液 (1+99) 稀释至刻度, 摇匀。
《食品安全国家标准 饮用天然矿泉水检验方法》(GB 8538-2022)	镉	称取 0.5000 g 镉, 溶于 5 ml 硝酸溶液 (1+1) 中, 用纯水定容至 500 ml。	1 µg/ml (标准中间溶液): 取镉标准储备液 (1 mg/ml) 5.00 ml 于 100 ml 容量瓶中, 用硝酸溶液 (1+99) 稀释至刻度, 摇匀, 再取此溶液 2.00 ml 于 100 ml 容量瓶中, 用硝酸溶液 (1+99) 定容。 100 ng/ml: 取镉标准中间溶液 (1 µg/ml) 10.00 ml 于 100 ml 容量瓶中, 用硝酸溶液 (1+99) 稀释至刻度, 摇匀。
《食品安全国家标准 饮用天然矿泉水检验方法》(GB 8538-2022)	镍	称取 1.0000 g 金属镍 (高纯或光谱纯), 溶于 10 ml 硝酸溶液 (1+1) 中, 加热驱除氮氧化物, 用水定容至 1000 ml。	50 µg/ml (标准中间溶液): 取镍标准储备液 (1.00 mg/ml) 5.00 ml 于 100 ml 容量瓶中, 用硝酸溶液 (1+99) 稀释至刻度, 摇匀。 1 µg/ml: 取镍标准中间溶液 (50 µg/ml) 2.00 ml 于 100 ml 容量瓶中, 用硝酸溶液 (1+99) 稀释至刻度, 摇匀。
《固体废物 铍 镍 铜和钼的测定 石墨炉原子吸收分光光度法》(HJ 752-2015)	铜	使用市售有证标准溶液 (铜单元素或含铜的多元素混合标准溶液); 或准确称取 1.000 g 金属铜溶解于 10 ml 硝酸中, 转移入 1000 ml 容量瓶中, 用水定容至标线。	使用硝酸溶液逐级稀释铜标准贮备液配制而成。
《固体废物 铍 镍 铜和钼的测定 石墨炉原子吸收分光光度法》(HJ 752-2015)	镍	使用市售有证标准溶液 (镍单元素或含镍的多元素混合标准溶液); 或准确称取 1.000 g 金属铜溶解于 10 ml 硝酸中, 转移入 1000 ml 容量瓶中, 用水定容至标线。	使用硝酸溶液逐级稀释镍标准贮备液配制而成。
Water Quality - Determination of Trace Elements Using Atomic	铜	称取 1.000 g 纯铜溶于 50 ml 硝酸溶液 (1+1) 中, 用纯水定容至 1000	10 µg/ml (标准中间溶液): 取铜标准储备液 (1 mg/ml) 1.00 ml 于 100 ml 容量瓶中, 用硝酸溶液 (1+99) 稀释至刻度, 摇匀。

标准名称与标准号	目标元素	标准贮备液配制方法	标准使用液配制方法
Absorption Spectrometry with Graphite Furnace (ISO 15586-2003)		ml。	100 µg/l: 取铜标准中间溶液(10 µg/ml)1.00 ml 于 100 ml 容量瓶中,用硝酸溶液(1+99)稀释至刻度,摇匀。
Water Quality - Determination of Trace Elements Using Atomic Absorption Spectrometry with Graphite Furnace (ISO 15586-2003)	镉	称取 1.000 g 镉(99.9%以上)溶于 50 ml 硝酸溶液(1+1)中,用纯水定容至 1000 ml。	10 µg/ml (标准中间溶液): 取镉标准储备液(1 mg/ml)1.00 ml 于 100 ml 容量瓶中,用硝酸溶液(1+99)稀释至刻度,摇匀。 100 µg/L: 取镉标准中间溶液(10 µg/ml)1.00 ml 于 100 ml 容量瓶中,用硝酸溶液(1+99)稀释至刻度,摇匀
Water Quality - Determination of Trace Elements Using Atomic Absorption Spectrometry with Graphite Furnace (ISO 15586-2003)	铅	称取 1.599 g 硝酸铅,溶于 100 ml 纯水中,加入硝酸溶液($\rho=1.42$ g/ml) 20 ml,用纯水定容至 1000 ml。	10 µg/ml (标准中间溶液): 取铅标准储备液(1 mg/ml)1.00 ml 于 100 ml 容量瓶中,用硝酸溶液(1+99)稀释至刻度,摇匀。 100 µg/L: 取铅标准中间溶液(10 µg/ml)1.00 ml 于 100 ml 容量瓶中,用硝酸溶液(1+99)稀释至刻度,摇匀
Water Quality - Determination of Trace Elements Using Atomic Absorption Spectrometry with Graphite Furnace (ISO 15586-2003)	镍	称取 1.0000 g 金属镍(高纯或光谱纯),溶于 20 ml 硝酸溶液中,加热驱除氮氧化物,用水定容至 1000 ml。	10 µg/ml (标准中间溶液): 取镍标准储备液(1 mg/ml)1.00 ml 于 100 ml 容量瓶中,用硝酸溶液(1+99)稀释至刻度,摇匀。 100 µg/L: 取镍标准中间溶液(10 µg/ml)1.00 ml 于 100 ml 容量瓶中,用硝酸溶液(1+99)稀释至刻度,摇匀。
Water Quality - Determination of Trace Elements Using Atomic Absorption Spectrometry with Graphite Furnace (ISO 15586-2003)	总铬	称取 1.923 g 三氧化铬)溶于 120 ml 硝酸(1+5)溶液中,用定容至 1000 ml。	10 µg/ml (标准中间溶液): 取铬标准储备液(1 mg/ml)1.00 ml 于 100 ml 容量瓶中,用硝酸溶液(1+99)稀释至刻度,摇匀。 100 µg/L: 取铬标准中间溶液(10 µg/ml)1.00 ml 于 100 ml 容量瓶中,用硝酸溶液(1+99)稀释至刻度,摇匀
Determination of Trace Elements in Ambient Waters by Stabilized Temperature Graphite Furnance Atomic Absorption (EPA method 1639)	镉	称取 1.000 g 镉(99.9%以上)溶于 50 ml 硝酸溶液(1+1)中,用纯水定容至 1000 ml。	1 µg/ml (标准中间溶液): 取镉标准储备液(1 mg/ml)5.00 ml 于 100 ml 容量瓶中,用硝酸溶液(1+99)稀释至刻度,摇匀,再取此溶液 2.00 ml 于 100 ml 容量瓶中,用硝酸溶液(1+99)定容。 100 ng/ml: 取镉标准中间溶液(1 µg/ml)10.00 ml 于 100 ml 容量瓶中,用硝酸溶液(1+99)稀释至刻度,摇匀。
Determination of Trace Elements in Ambient Waters by Stabilized Temperature Graphite Furnance Atomic Absorption (EPA method 1639)	镍	取 1.0000 g 金属镍(高纯或光谱纯),溶于 20 ml 硝酸溶液中,加热驱除氮氧化物,用水定容至 1000 ml。	50.00 µg/ml (标准中间溶液): 取镍标准储备液(1.00 mg/ml)5.00 ml 于 100 ml 容量瓶中,用硝酸溶液(1+99)稀释至刻度,摇匀。 1.00 µg/ml: 取镍标准中间溶液(50.00 µg/ml)2.00 ml 于 100 ml 容量瓶中,用硝酸溶液(1+99)稀释至刻度,摇匀。

标准名称与标准号	目标元素	标准贮备液配制方法	标准使用液配制方法
Trace Elements in Water, Solids, and Biosolids by Stabilized Temperature Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry (EPA method 200.9)	镉	称取 1.000 g 镉 (99.9% 以上) 溶于 50 ml 硝酸溶液 (1+1) 中, 用纯水定容至 1000 ml。	10 µg/ml (标准中间溶液): 取镉标准储备液 (1 mg/ml) 1.00 ml 于 100 ml 容量瓶中, 用硝酸溶液 (1+99) 稀释至刻度, 摇匀。 100 µg/L: 取镉标准中间溶液 (10 µg/ml) 1.00 ml 于 100 ml 容量瓶中, 用硝酸溶液 (1+99) 稀释至刻度, 摇匀
Trace Elements in Water, Solids, and Biosolids by Stabilized Temperature Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry (EPA method 200.9)	铜	称取 1.000 g 纯铜溶于 50 ml 硝酸溶液 (1+1) 中, 用纯水定容至 1000 ml。	10 µg/ml (标准中间溶液): 取铜标准储备液 (1 mg/ml) 1.00 ml 于 100 ml 容量瓶中, 用硝酸溶液 (1+99) 稀释至刻度, 摇匀。 100 µg/L: 取铜标准中间溶液 (10 µg/ml) 1.00 ml 于 100 ml 容量瓶中, 用硝酸溶液 (1+99) 稀释至刻度, 摇匀。
Trace Elements in Water, Solids, and Biosolids by Stabilized Temperature Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry (EPA method 200.9)	铅	称取 1.599 g 硝酸铅, 溶于 100 ml 纯水中, 加入硝酸溶液 ($\rho=1.42$ g/ml) 20 ml, 用纯水定容至 1000 ml。	10 µg/ml (标准中间溶液): 取铅标准储备液 (1 mg/ml) 1.00 ml 于 100 ml 容量瓶中, 用硝酸溶液 (1+99) 稀释至刻度, 摇匀。 100 µg/L: 取铅标准中间溶液 (10 µg/ml) 1.00 ml 于 100 ml 容量瓶中, 用硝酸溶液 (1+99) 稀释至刻度, 摇匀
Trace Elements in Water, Solids, and Biosolids by Stabilized Temperature Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry (EPA method 200.9)	镍	取 1.0000 g 金属镍 (高纯或光谱纯), 溶于 20 ml 硝酸溶液中, 加热驱除氮氧化物, 用水定容至 1000 ml。	50.00 µg/ml (标准中间溶液): 取镍标准储备液 (1.00 mg/ml) 5.00 ml 于 100 ml 容量瓶中, 用硝酸溶液 (1+99) 稀释至刻度, 摇匀。 1.00 µg/ml: 取镍标准中间溶液 (50.00 µg/ml) 2.00 ml 于 100 ml 容量瓶中, 用硝酸溶液 (1+99) 稀释至刻度, 摇匀。
Trace Elements in Water, Solids, and Biosolids by Stabilized Temperature Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry (EPA method 200.9)	铬	称取 1.923 g 三氧化铬溶于 120 ml 硝酸 (1+5) 溶液中, 用定容至 1000 ml。	10 µg/ml (标准中间溶液): 取铬标准储备液 (1 mg/ml) 1.00 ml 于 100 ml 容量瓶中, 用硝酸溶液 (1+99) 稀释至刻度, 摇匀。 100 µg/L: 取铬标准中间溶液 (10 µg/ml) 1.00 ml 于 100 ml 容量瓶中, 用硝酸溶液 (1+99) 稀释至刻度, 摇匀

本标准使用铜、铅、镉、镍和铬的市售有证标准溶液或使用金属盐类 (基准或高纯试剂) 配制贮备液; 标准中间液和标准使用液配制方法参照《生活饮用水标准检验方法 金属指标》(GB/T 5750.6-2006)。对于标准贮备液盛装容器和保存时间《土壤和沉积物 铜、锌、铅、镍、铬的测定 火焰原子吸收分光光度法》(HJ 491-2019)^[93]中规定: 转入聚乙烯瓶中密封, 于 4 °C 以下冷藏, 可保存 1 a。《水质 钴的测定 石墨炉原子吸收分光光度法》(HJ 958-2018)^[94]中规定: 转入聚乙烯瓶中密封, 于 4 °C 以下冷藏, 可保存 1 a。《水质 钼和钛的测定 石墨炉原子吸收分光光度法》(HJ 807-2016)^[95]中规定: 转入聚乙烯瓶中密封, 于 4 °C 以下冷藏, 可保存 2 a。《水质 铬的测定 火焰原子吸收分光光度法》(HJ 757-2015)

[76]中规定：转入聚乙烯瓶中密封，于 4 °C 以下冷藏，可保存 1 a。因此本标准参考上述标准的规定并通过保存实验验证，于标准中间液配制当天、第 7 天、第 14 天、第 21 天、第 30 天、第 40 天分别配制目标元素标准使用液并绘制标准曲线，对有证标准样品进行测试。标准贮备液、标准中间液、标准使用液转入聚乙烯瓶密封，于 4 °C 以下冷藏保存。保存实验结果表明，历次有证标准样品测定值均在保证值范围内，保存期内目标元素标准中间液及目标元素标准溶液含量无显著差异。

5.3.11 铜标准贮备液： $\rho(\text{Cu})=1000 \text{ mg/L}$ 。

使用市售有证标准溶液，也可使用硫酸铜（5.3.3）配制，介质为硝酸溶液 II（5.3.9），转入样品瓶中，于 4 °C 以下冷藏可保存 1 a。

5.3.12 铜标准中间液： $\rho(\text{Cu})=50 \text{ mg/L}$ 。

移取 5.00 ml 铜标准贮备液（5.3.11）于 100 ml 容量瓶中，用硝酸溶液 II（5.3.9）定容至标线，摇匀，转入样品瓶中，于 4 °C 以下冷藏可保存 30 d。

5.3.13 铜标准使用液： $\rho(\text{Cu})=1.00 \text{ mg/L}$ 。

移取 5.00 ml 铜标准中间液（5.3.12）于 250 ml 容量瓶中，用硝酸溶液 I（5.3.8）定容至标线，摇匀，转入样品瓶中，临用现配。

5.3.14 铅标准贮备液： $\rho(\text{Pb})=1000 \text{ mg/L}$ 。

使用市售有证标准溶液，也可使用硫酸铅（5.3.4）配制，介质为硝酸溶液 II（5.3.9），转入样品瓶中，于 4 °C 以下冷藏可保存 1 a。

5.3.15 铅标准中间液： $\rho(\text{Pb})=50 \text{ mg/L}$ 。

移取 5.00 ml 铅标准贮备液（5.3.14）于 100 ml 容量瓶中，用硝酸溶液 II（5.3.9）定容至标线，摇匀，转入样品瓶中，于 4 °C 以下冷藏可保存 30 d。

5.3.16 铅标准使用液： $\rho(\text{Pb})=0.50 \text{ mg/L}$ 。

移取 1.00 ml 铅标准中间液（5.3.15）于 100 ml 容量瓶中，用硝酸溶液 I（5.3.8）定容至标线，摇匀，转入样品瓶中，临用现配。

5.3.17 镉标准贮备液： $\rho(\text{Cd})=100 \text{ mg/L}$ 。

使用市售有证标准溶液，也可使用硫酸镉（5.3.5）配制，介质为硝酸溶液 II（5.3.9），转入样品瓶中，于 4 °C 以下冷藏可保存 1 a。

5.3.18 镉标准中间液： $\rho(\text{Cd})=1.00 \text{ mg/L}$ 。

移取 1.00 ml 镉标准贮备液（5.3.17）于 100 ml 容量瓶中，用硝酸溶液 II（5.3.9）定容至标线，摇匀，转入样品瓶中，于 4 °C 以下冷藏可保存 30 d。

5.3.19 镉标准使用液： $\rho(\text{Cd})=100 \text{ } \mu\text{g/L}$ 。

移取 10.00 ml 镉标准中间液（5.3.18）于 100 ml 容量瓶中，用硝酸溶液 I（5.3.8）定容至标线，摇匀，转入样品瓶中，临用现配。

5.3.20 镍标准贮备液： $\rho(\text{Ni})=1000 \text{ mg/L}$ 。

使用市售有证标准溶液，也可使用硫酸镍（5.3.6）配制，介质为硝酸溶液 II（5.3.9），转入样品瓶中，于 4 °C 以下冷藏可保存 1 a。

5.3.21 镍标准中间液： $\rho(\text{Ni})=50 \text{ mg/L}$ 。

移取 5.00 ml 镍标准贮备液（5.3.20）于 100 ml 容量瓶中，用硝酸溶液 II（5.3.9）定容

至标线，摇匀，转入样品瓶中，于 4 °C 以下冷藏可保存 30 d。

5.3.22 镍标准使用液： $\rho(\text{Cu})=0.50 \text{ mg/L}$ 。

移取 1.00 ml 镍标准中间液（5.3.21）于 100 ml 容量瓶中，用硝酸溶液 I（5.3.8）定容至标线，摇匀，转入样品瓶中，临用现配。

5.3.23 铬标准贮备液： $\rho(\text{Cr})=1000 \text{ mg/L}$ 。

使用市售有证标准溶液，也可使用九水合硝酸铬（5.3.7）配制，介质为硝酸溶液 II（5.3.9），转入样品瓶中，于 4 °C 以下冷藏可保存 1 a。

5.3.24 铬标准中间液： $\rho(\text{Cr})=20.0 \text{ mg/L}$ 。

移取 5.00 ml 镍标准贮备液（5.3.23）于 250 ml 容量瓶中，用硝酸溶液 II（5.3.9）定容至标线，摇匀，转入样品瓶中，于 4 °C 以下冷藏可保存 30 d。

5.3.25 铬标准使用液： $\rho(\text{Cr})=0.10 \text{ mg/L}$ 。

移取 0.50 ml 镍标准中间液（5.3.24）于 100 ml 容量瓶中，用硝酸溶液 I（5.3.8）定容至标线，摇匀，转入样品瓶中，临用现配。

5.3.26 氩气：纯度 $\geq 99.99\%$ 。

5.3.27 滤膜：孔径为 0.45 μm 的水系微孔滤膜。

5.3.28 磷酸氢二铵 $[(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4]$ ：。

5.3.29 硝酸镁 $[\text{Mg}(\text{NO}_3)_2]$ ：。

5.3.30 磷酸氢二铵溶液 I： $\rho[(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4]=10 \text{ g/L}$ 。

称取 1.00 g（精确至 0.01 g）磷酸氢二铵（5.3.28），用适量水溶解后，转移至 100 ml 容量瓶中，用水定容至标线。

5.3.31 磷酸氢二铵溶液 II： $\rho[(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4]=20 \text{ g/L}$ 。

称取 2.00 g（精确至 0.01 g）磷酸氢二铵（5.3.28），用适量水溶解后，转移至 100 ml 容量瓶中，用水定容至标线。

5.3.32 硝酸镁溶液： $\rho[\text{Mg}(\text{NO}_3)_2]=50 \text{ g/L}$ 。

称取 5.00 g（精确至 0.01 g）硝酸镁（5.3.29），用适量水溶解后，转移至 100 ml 容量瓶中，用水定容至标线。

5.4 仪器和设备

5.4.1 样品瓶：100 ml、250 ml、500 ml，聚乙烯或相当材质。

5.4.2 石墨炉原子吸收分光光度计：具有背景校正功能。

5.4.3 光源：根据仪器配置不同可以选择铜、铅、镉、镍、铬空心阴极灯或连续光源，本方法选择铜、铅、镉、镍、铬空心阴极灯进行测定。

5.4.4 电加热设备：具有温控功能，温控范围 90 °C~200 °C，温控精度优于 ± 5 °C。

5.4.5 微波消解仪：微波功率大于 600 W；温控精度优于 ± 2.5 °C；配备具有自动泄压功能的微波消解罐。

5.4.6 烧杯：150 ml，聚四氟乙烯。

5.4.7 一般常用实验室仪器和设备。

实验所用的玻璃器皿、聚四氟乙烯容器等需先用洗涤剂洗净，再用硝酸溶液 III（5.3.10）

浸泡 24 h 以上，使用前再依次用自来水和实验用水洗净。

5.5 样品

5.5.1 样品采集

地表水样品采集执行《地表水环境监测技术规范》（HJ 91.2-2022）^[65]，地下水样品采集执行《地下水监测技术规范》（HJ 164-2020）^[66]，生活污水样品采集执行《污水监测技术规范》（HJ 91.1-2019）^[79]，可溶性元素样品和元素总量样品应分别采集。

5.5.2 样品保存

选择地表水、地下水、生活污水样品进行保存实验测试，即采集环保科学园（地表水）、东陵公园内井水（地下水）、满堂污水处理厂出口（生活污水）3 个实际样品，分别加入待测元素配制得到 3 个测试样品。每个测试样品用 0.45 μm 孔径滤膜过滤后分装 6 份，每 100 ml 滤液加入 1 ml 硝酸（5.3.1）酸化。分别测定采样当天、第 7 天、第 14 天、第 21 天、第 30 天、第 40 天铜、铅、镉、镍和铬的浓度，对采样当天测定数据和后续测定数据分别进行配对 *t* 检验，根据统计学意义上是否有显著性差异来确定样品保存时间，具体测定结果见表 9。

表 9 各元素实际样品保存时间实验数据汇总表

元素	水样	0 d		7 d			14 d		21 d		30 d		40 d	
		浓度 (μg/L)	浓度 (μg/L)	<i>t</i> 检验 <i>P</i> 值	浓度 (μg/L)	<i>t</i> 检验 <i>P</i> 值	浓度 (μg/L)	<i>t</i> 检验 <i>P</i> 值	浓度 (μg/L)	<i>t</i> 检验 <i>P</i> 值	浓度 (μg/L)	<i>t</i> 检验 <i>P</i> 值		
Cu	地表水	24.5	24.5	0.08	25.4	0.85	24.7	0.29	24.4	0.14	24.8	0.38		
		25.0	24.9		23.6		25.0		25.0		24.9			
		24.9	25.2		25.4		25.1		25.1		24.9			
		25.0	25.2		24.7		25.3		25.3		24.9			
		24.9	25.4		25.4		26.0		25.4		24.9			
		25.1	25.4		25.3		24.7		25.2		24.0			
	地下水	22.0	21.2	0.28	21.5	0.63	20.8	0.11	21.1	0.09	20.7	0.06		
		22.0	22.3		21.6		20.9		21.3		21.2			
		22.3	22.5		21.4		20.9		21.4		20.7			
		21.1	22.2		21.7		21.5		21.1		21.1			
		22.4	22.5		21.8		21.4		21.5		21.1			
		21.0	22.6		21.9		21.4		21.4		21.3			
	生活污水	17.6	17.2	0.23	17.3	0.14	16.9	0.13	17.0	0.42	16.8	0.05		
		16.8	17.1		17.0		16.5		17.1		16.6			
		16.8	18.1		17.3		16.7		17.1		16.8			
		17.3	18.0		17.4		16.8		17.2		16.9			
		16.9	18.0		17.2		17.2		16.8		16.9			
		17.5	17.0		18.3		17.2		16.9		16.9			
Pb	地表水	18.4	18.3	0.14	18.2	0.09	18.4	0.77	18.5	0.86	18.4	0.05		
		18.9	18.4		18.2		18.6		18.4					
		18.7	18.7		18.6		18.8		18.4					

元素	水样	0 d		7 d		14 d		21 d		30 d		40 d	
		浓度 ($\mu\text{g/L}$)	浓度 ($\mu\text{g/L}$)	t 检验 P 值	浓度 ($\mu\text{g/L}$)	t 检验 P 值	浓度 ($\mu\text{g/L}$)	t 检验 P 值	浓度 ($\mu\text{g/L}$)	t 检验 P 值	浓度 ($\mu\text{g/L}$)	t 检验 P 值	
		18.8	18.7		18.7		18.7		18.8		18.3		
		18.6	18.6		18.6		20.2		18.8		18.3		
		18.7	18.6		18.5		18.0		18.6		17.2		
	地下水	12.8	13.3	0.81	13.2	0.41	13.7	0.93	13.5	0.92	13.0	0.13	
		13.7	13.5		13.3		14.2		13.5		13.0		
		13.7	13.5		13.0		13.2		13.6		12.9		
		12.6	13.3		13.3		13.4		13.3		12.9		
		13.6	13.5		13.3		13.2		13.5		12.9		
		14.6	13.5		13.3		13.1		13.4		12.9		
	生活污水	9.76	9.91	0.39	9.45	0.17	10.1	0.11	9.90	0.24	9.60	0.12	
		9.47	10		9.59		9.99		10.0		9.46		
		9.77	9.78		9.59		9.94		9.30		9.59		
		9.87	9.52		9.48		9.6		10.1		9.54		
		9.48	9.43		9.43		9.68		9.87		9.52		
		9.48	9.97		9.51		9.79		9.76		9.47		
	Cd	地表水	0.333	0.326	0.87	0.325	0.17	0.313	0.09	0.339	0.29	0.332	0.12
			0.337	0.327		0.313		0.317		0.327		0.303	
			0.328	0.331		0.309		0.321		0.345		0.329	
0.327			0.320	0.305		0.317		0.327		0.326			
0.33			0.318	0.349		0.342		0.355		0.313			
0.327			0.354	0.318		0.305		0.326		0.318			
地下水		0.211	0.218	0.06	0.213	0.08	0.215	0.40	0.226	0.68	0.208	0.05	
		0.219	0.235		0.212		0.223		0.234		0.192		
		0.22	0.232		0.220		0.219		0.214		0.207		
		0.227	0.222		0.209		0.213		0.225		0.202		
		0.223	0.226		0.217		0.222		0.219		0.219		
		0.221	0.240		0.201		0.213		0.214		0.221		
生活污水		0.193	0.190	0.84	0.178	0.78	0.172	0.09	0.188	0.10	0.173	0.06	
		0.175	0.181		0.167		0.168		0.184		0.173		
		0.185	0.181		0.188		0.18		0.195		0.173		
		0.180	0.175		0.184		0.164		0.199		0.184		
		0.186	0.173		0.178		0.181		0.185		0.161		
		0.172	0.186		0.188		0.178		0.182		0.163		
Ni	地表水	22.3	21.9	0.27	22.1	0.24	22.1	1.00	21.8	0.27	22.3	0.20	
		22.4	22.0		20.5		22.3		22.3		22.2		
		22.5	22.4		22.2		22.4		22.5		22.4		
		22.6	22.4		23.1		22.5		22.5		22.3		
		22.3	22.6		22.2		23.4		22.5		22.4		
		22.6	22.6		22.0		22.0		22.4		21.6		
	地	15.7	15.2	0.22	15.1	0.21	15.0	0.09	15.3	0.28	15.1	0.18	

元素	水样	0 d	7 d		14 d		21 d		30 d		40 d	
		浓度 ($\mu\text{g/L}$)	浓度 ($\mu\text{g/L}$)	t 检验 P 值	浓度 ($\mu\text{g/L}$)	t 检验 P 值	浓度 ($\mu\text{g/L}$)	t 检验 P 值	浓度 ($\mu\text{g/L}$)	t 检验 P 值	浓度 ($\mu\text{g/L}$)	t 检验 P 值
	下水	15.3	16.0		15.2		15.7		15.2		15.3	
		15.5	16.0		15.1		14.8		15.5		15.2	
		16.1	15.9		15.2		15.0		15.1		15.3	
		15.6	16.0		15.4		14.9		15.5		15.2	
		14.9	16.1		15.4		14.9		15.2		15.3	
	生活污水	12.0	11.9	0.20	11.6	0.54	11.5	0.11	11.7	0.16	11.8	0.72
		12.0	11.8		11.5		11.2		11.9		11.7	
		11.7	12.5		11.7		0.8511. 7		11.8		11.5	
		11.6	12.4		11.7		11.5		11.7		11.9	
		11.7	12.5		11.4		11.7		11.6		11.8	
		11.9	11.7		12.4		11.8		11.6		12.0	
Cr	地表水	9.34	9.33	0.09	9.41	0.54	9.40	0.33	9.15	0.29	9.49	0.16
		9.33	9.28		9.28		9.44		9.25		9.34	
		9.30	9.31		9.47		9.50		9.32		9.66	
		9.31	9.28		9.34		9.27		9.35		9.38	
		9.31	9.22		9.34		9.36		9.35		9.48	
		9.42	9.24		9.32		9.33		9.33		9.31	
	地下水	5.35	5.20	0.51	5.31	0.14	5.22	0.88	5.34	0.05	5.25	0.15
		5.24	5.14		5.44		5.47		5.39		5.37	
		5.26	5.26		5.18		5.05		5.35		5.30	
		5.03	5.40		5.18		5.13		5.29		5.35	
		5.28	5.24		5.38		5.20		5.43		5.29	
		5.04	5.34		5.37		5.21		5.57		5.32	
	生活污水	9.64	9.61	0.92	9.76	0.07	9.90	0.52	9.81	0.08	9.79	0.07
		9.76	9.66		9.88		9.81		9.94		9.79	
		9.4	9.46		10.1		9.75		9.84		9.70	
		9.89	9.73		9.87		9.60		9.90		9.98	
		9.36	9.71		9.88		9.57		9.72		9.95	
		9.81	9.74		9.97		9.67		9.73		9.86	

注：样品 1 为环保科学园样品，样品 2 为东陵公园内井水样品，样品 3 为满堂污水处理厂出口样品。

由测定结果可知，在 40 d 内的 t 检验 P 值检验结果为：

铜：环保科学园样品 t 检验 P 值为 0.08~0.85、东陵公园内井水样品 t 检验 P 值为 0.06~0.63、满堂污水处理厂出口样品 t 检验 P 值为 0.05~0.42。

铅：环保科学园样品 t 检验 P 值为 0.05~0.86、东陵公园内井水样品 t 检验 P 值为 0.13~0.93、满堂污水处理厂出口样品 t 检验 P 值为 0.11~0.39。

镉：环保科学园样品 t 检验 P 值为 0.09~0.87、东陵公园内井水样品 t 检验 P 值为 0.05~0.68、满堂污水处理厂出口样品 t 检验 P 值为 0.06~0.84。

镍：环保科学园样品 t 检验 P 值为 0.20~1.00、东陵公园内井水样品 t 检验 P 值为 0.09~0.28、满堂污水处理厂出口样品 t 检验 P 值为 0.11~0.72。

铬：环保科学园样品 t 检验 P 值为 0.09~0.54、东陵公园内井水样品 t 检验 P 值为 0.05~0.51、满堂污水处理厂出口样品 t 检验 P 值为 0.07~0.92。

5 种元素在 40 d 内的配对 t 检验 P 值均大于等于 0.05，在统计学意义上没有显著性差异，因此可以判定样品至少可以保存至 40 d。

《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》（HJ 164-2020）、《地表水环境质量监测技术规范》（HJ 91.2-2022）、《污水监测技术规范》（HJ 91.1-2019）规定 1 L 水样中加浓硝酸 10 ml 酸化，铜、铅、镉、镍可保存时间为 14 d，铬可保存时间为 30 d。《水质 铬的测定 火焰原子吸收分光光度法》（HJ 757-2015）中指出可溶性铬和总铬样品的保存时间为 14 d。

因此，本标准建议可溶性样品采集后应尽快用 0.45 μm 孔径滤膜（5.3.27）过滤，过滤装置材质为玻璃或塑料。过滤时弃去初始滤液 50 ml~100 ml，用少量滤液清洗采样瓶，收集滤液于采样瓶中，每 100 ml 水样中加 1 ml 硝酸（5.3.1）酸化，14 d 内测定。金属总量样品采集后，每 100 ml 水样中加 1 ml 硝酸（5.3.1）酸化，14 d 内测定。

5.5.3 试样的制备

5.5.3.1 可溶性目标元素试样的制备

铜、铅、镉、镍和铬的分析分为可溶性和总量分析，其中，可溶性分析仅地表水样品分析测试中应用，因为《水质基准与水质标准》^[68]对《地表水环境质量标准》（GB 3838-2002）的部分金属项目涵义进行了具体说明，其中，铜、镉和铅在水质基准中的涵义是指他们在水中的可溶性金属含量，即指可溶性铜、可溶性镉和可溶性铅，未对镍在水质基准中的涵义做出说明。《地表水环境质量标准》（GB 3838-2002）中规定的项目标准值，要求水样采集后自然沉降 30 min，取上层非沉降部分按规定方法进行分析。其他标准中无此类说明。

样品采集时已完成过滤，直接上机测定即可。

5.5.3.2 目标元素总量试样的制备

（1）电加热消解法

移取 50.0 ml 混合均匀的目标元素总量样品于 150 ml 聚四氟乙烯烧杯中，加入 9 ml 硝酸和 3 ml 盐酸，置于温控电加热设备上，盖上表面皿，保持微沸状态，蒸至 10 ml 左右。若溶液浑浊且颜色较深时，补加 5 ml 硝酸，继续消解，待溶液均匀清澈，将溶液蒸发至近干，取下，待溶液冷却后，用水淋洗烧杯内壁至少 3 次，全量移入 50 ml 容量瓶中，用水定容至标线，摇匀，待测。

可根据实际样品浓度适当调整取样体积和样品定容体积。不同种类水质样品基体差异较大，在消解时各种酸的用量、消解温度和时间可视消解情况酌情增减。

（2）微波消解法

移取 50.0 ml 混合均匀的目标元素总量样品于微波消解罐中，加入 9 ml 硝酸和 3 ml 盐酸。置于微波消解仪中，10 min 由室温升至 180 $^{\circ}\text{C}$ ，保持 15 min。消解完毕，置于通风橱

内冷却至室温后，将消解液移至烧杯中，用少许水洗涤消解罐和盖子后一并倒入烧杯中，置于电加热设备上，将溶液蒸发至近干，冷却后，用水淋洗烧杯内壁至少 3 次，全量移入 50 ml 容量瓶中，用水定容至标线，摇匀待测。

若试样中有不溶颗粒，可静置或经滤膜过滤后，取澄清液贮存于样品瓶中。

可根据消解罐的体积适当调整取样体积和酸的加入量。。

为验证 2 种预处理方法，选取沈阳东陵公园内井水（地下水）、沈阳鸟岛处浑河水（地表水）和满堂污水处理厂出口（生活污水）的实际样品，按照低、中、高 3 个浓度进行加标。

经验证：电加热消解制备金属总量样品加标回收率为铜元素 99.0%~112%、铅元素 94.5%~96.0%、镉元素 105%~109%、镍元素 89.4%~94.8%、铬元素 93.8%~109%；微波消解制备金属总量样品加标回收率为铜元素 87.8%~103%、铅元素 92.8%~102%、镉元素 84.0%~92.5%、镍元素 84.8%~94.0%、铬元素 103%~109%。回收率效果较好，满足监测要求，具体结果见表 10。

表 10 各元素实际样品加标回收率汇总表

元素	类型	铜 (%)	铅 (%)	镉 (%)	镍 (%)	铬 (%)
电加热消解	地下水样品	112	96.0	105	94.8	102
	地表水样品	103	95.6	108	94.7	109
	生活污水样品	99.0	94.5	107	89.4	93.8
微波消解	地下水样品	103	102	84.0	94.0	109
	地表水样品	102	98.4	86.0	84.8	103
	生活污水样品	87.8	92.8	92.5	87.2	104

(3) 空白试样的制备

用实验用水代替样品，按照与试样的制备相同的步骤进行实验室空白试样的制备。

5.6 分析步骤

5.6.1 测量条件的优化

(1) 石墨炉升温程序的优化

升温程序包括干燥、灰化、原子化和净化 4 个阶段，其中灰化、原子化最为关键，温度和时间的设定需要通过试验优化选择。

a. 干燥阶段

干燥目的是去除试样中的溶剂和水分。干燥温度应根据溶剂沸点和含水情况而定，过高会使试样在石墨管内爆沸、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→120℃/50 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。设定石墨炉原子化温度，使用同一浓度试样，改变灰化温度，确定最佳灰化温度。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。

在原子化温度和时间为铜元素 2000 °C/3 s、铅元素 2300 °C/4 s、镉元素 1800 °C/3 s、镍元素 2100 °C/5 s、铬元素 2400 °C/6 s，除残温度和时间为铜元素 2200 °C/4 s、铅元素 2400 °C/4 s、镉元素 2300 °C/4 s、镍元素 2400 °C/4 s、铬元素 2500 °C/4 s 的条件下。各元素的最佳灰化温度分别为铜元素 700 °C、铅元素 1000 °C、镉元素 1000 °C、镍元素 1100 °C、铬元素 1650 °C。最佳灰化时间分别为铜元素 8 s、铅元素 10 s、镉元素 7 s、镍元素 5 s、铬元素 30 s。灰化温度对目标元素的测定影响见图 2，灰化时间对目标元素的测定影响见图 3。

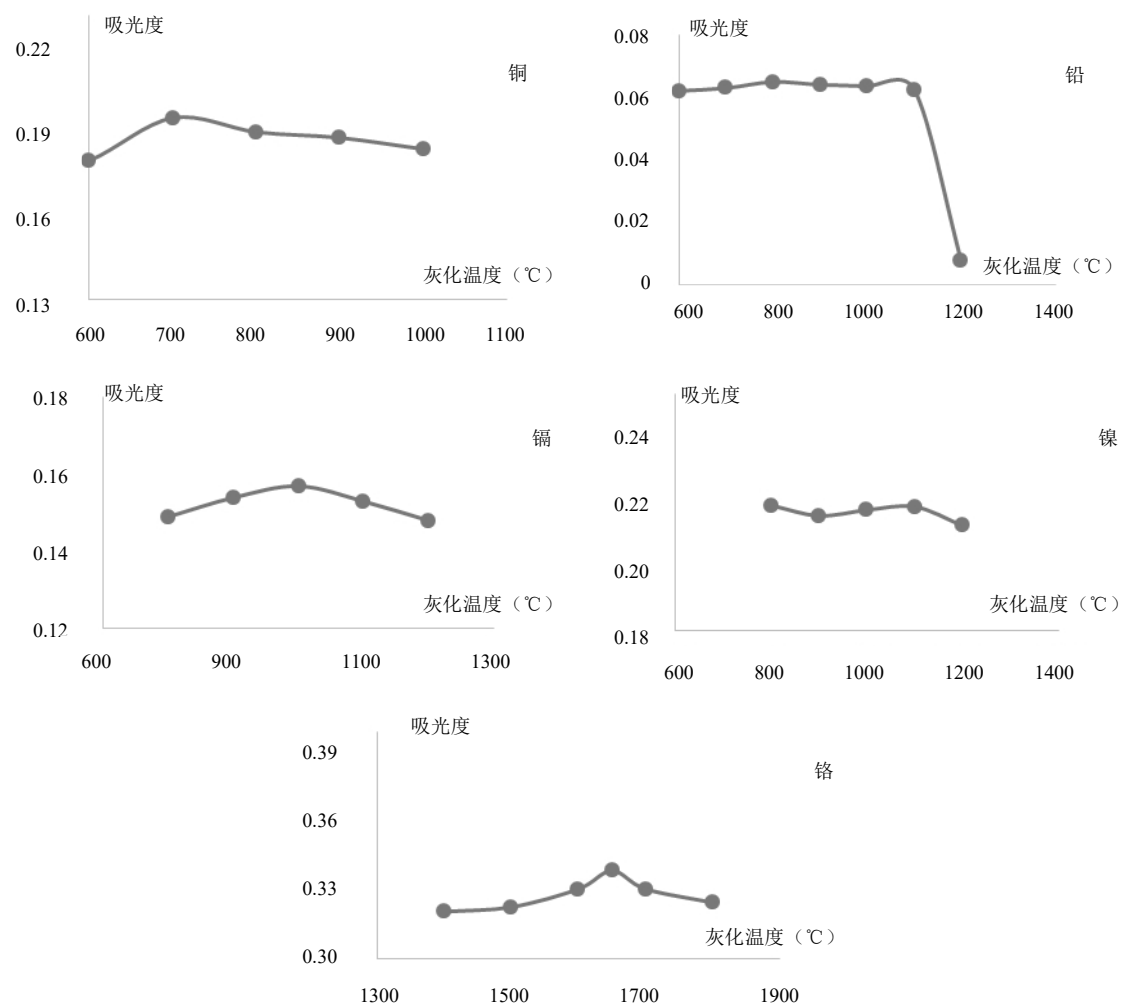


图 2 灰化温度对铜、铅、镉、镍、铬等 5 种元素的测定影响

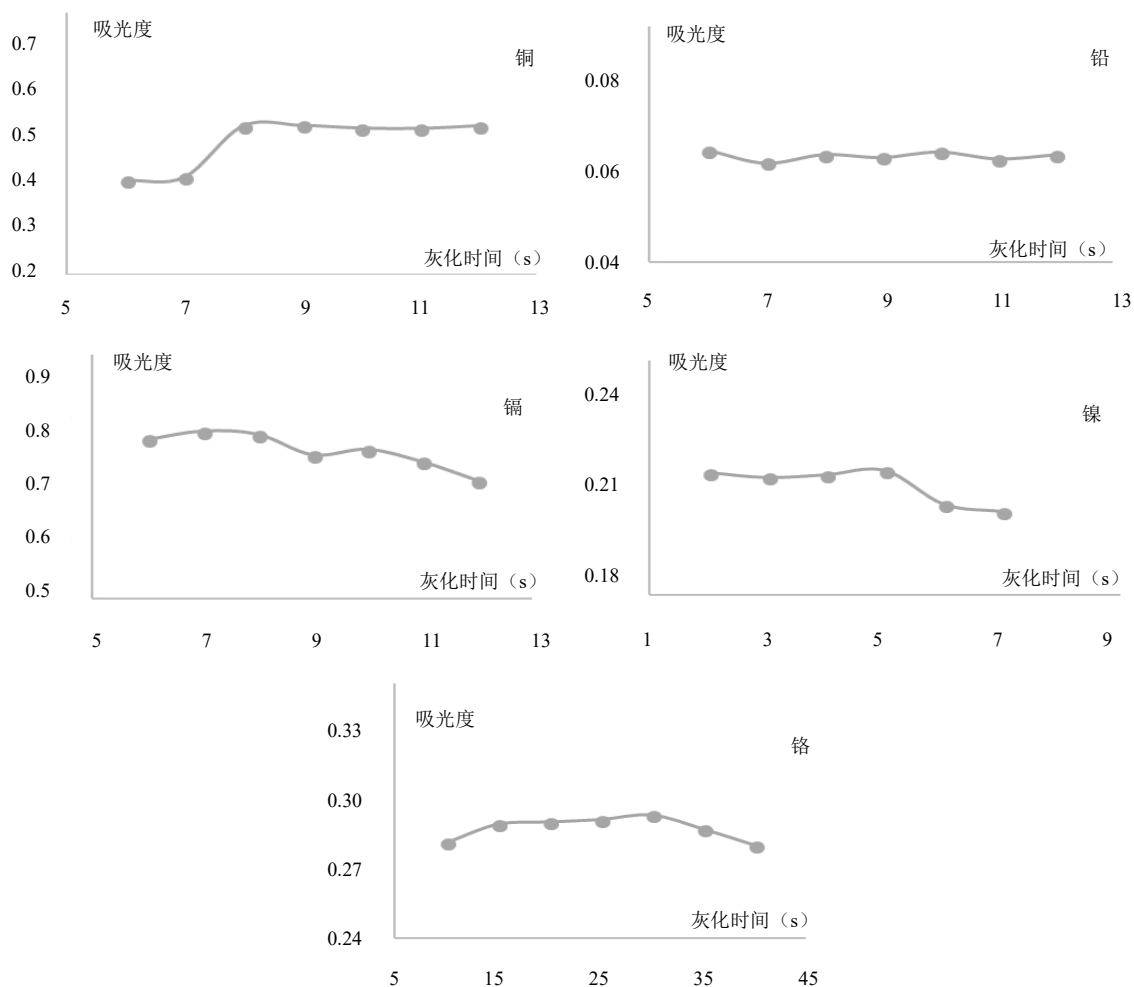


图3 灰化时间对铜、铅、镉、镍、铬等5种元素的测定影响

c. 原子化阶段

原子化温度和时间取决于待测目标元素的性质。温度过低则信号降低，峰形变宽，记忆效应增大；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 s~2 s，保持2 s~4 s。时间过短则原子化不完全，过长则原子化器寿命缩短。确定灰化温度后，改变原子化温度和原子化时间，测定结果表明，在灰化温度和时间分别为铜元素 700 °C/8 s、铅元素 1000 °C/10 s、镉元素 1000 °C/7 s、镍元素 1100 °C/5 s、铬元素 1650 °C/30 s，除残温度和时间分别为铜元素 2200 °C/4 s、铅元素 2400 °C/4 s、镉元素 2300 °C/4 s、镍元素 2400 °C/4 s、铬元素 2500 °C/4 s的条件下，各元素的最佳原子化温度分别为铜元素 2000 °C、铅元素 2300 °C、镉元素 1850 °C、镍元素 2200 °C、铬元素 2500 °C，各元素最佳原子化时间分别为铜元素 3 s、铅元素 4 s、镉元素 2 s、镍元素 5 s、铬元素 7 s。原子化温度对铜、铅、镉、镍、铬元素的测定影响见图4。原子化时间对铜、铅、镉、镍、铬元素的测定影响见图5。

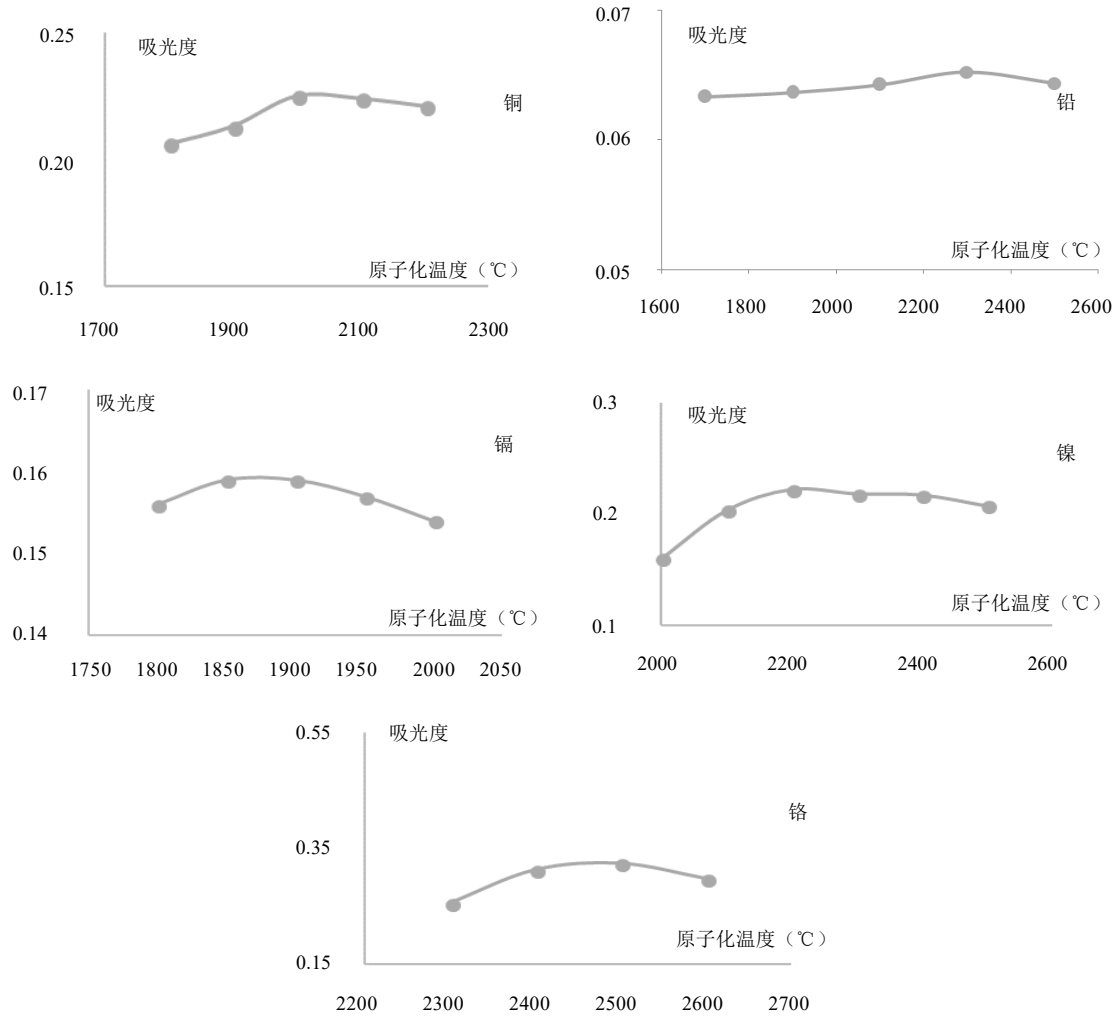


图4 原子化温度对铜、铅、镉、镍、铬等5种元素的测定影响

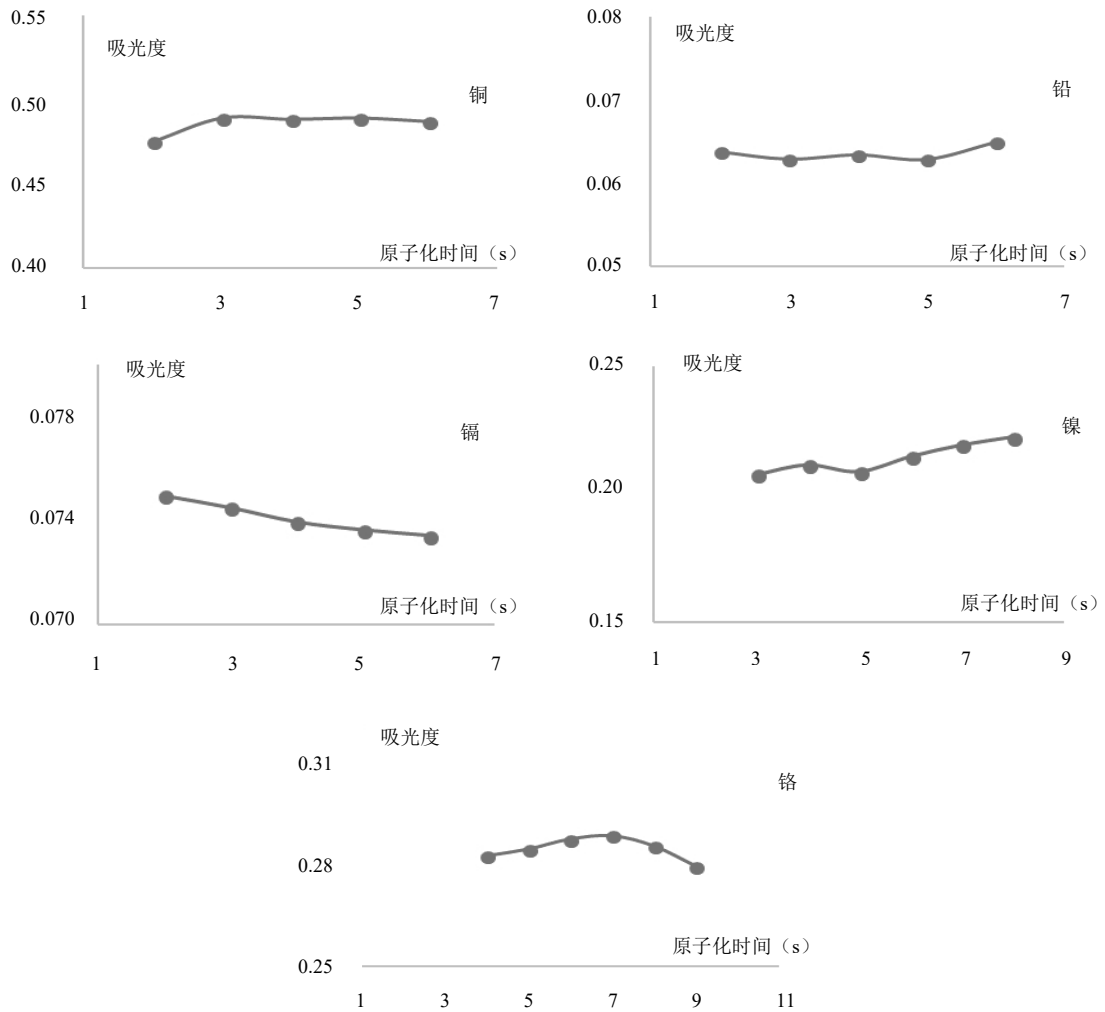


图5 原子化时间对铜、铅、镉、镍、铬等5种元素的测定影响

d. 净化阶段

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 °C~100 °C，时间宜短，否则原子化器寿命缩短。本标准设定的除残温度分别为铜元素 2200 °C、铅元素 2400 °C、镉元素 2300 °C、镍元素 2400 °C、铬元素 2600 °C，时间为 4 s。

(2) 通带宽度的选择

以同一浓度标准溶液为测试对象，在不同光谱通带下测定吸光度。测试结果表明，在灰化温度和时间分别为铜元素 700 °C/8 s、铅元素 1000 °C/10 s、镉元素 1000 °C/7 s、镍元素 1100 °C/5 s、铬元素 1650 °C/30 s，原子化温度和时间为铜元素 2000 °C/3 s、铅元素 2300 °C/4 s、镉元素 1850 °C/2 s、镍元素 2200 °C/5 s、铬元素 2500 °C/7 s，除残温度和时间为铜元素 2200 °C/4 s、铅元素 2400 °C/4 s、镉元素 2300 °C/4 s、镍元素 2400 °C/4 s、铬元素 2500 °C/4 s 的条件下各元素分别在铜元素 0.4 nm、铅元素 0.8 nm、镉元素 0.4 nm、镍元素 0.2 nm、铬元素 0.7 nm 下测得的吸光度最大，灵敏度最高。具体见图 6。

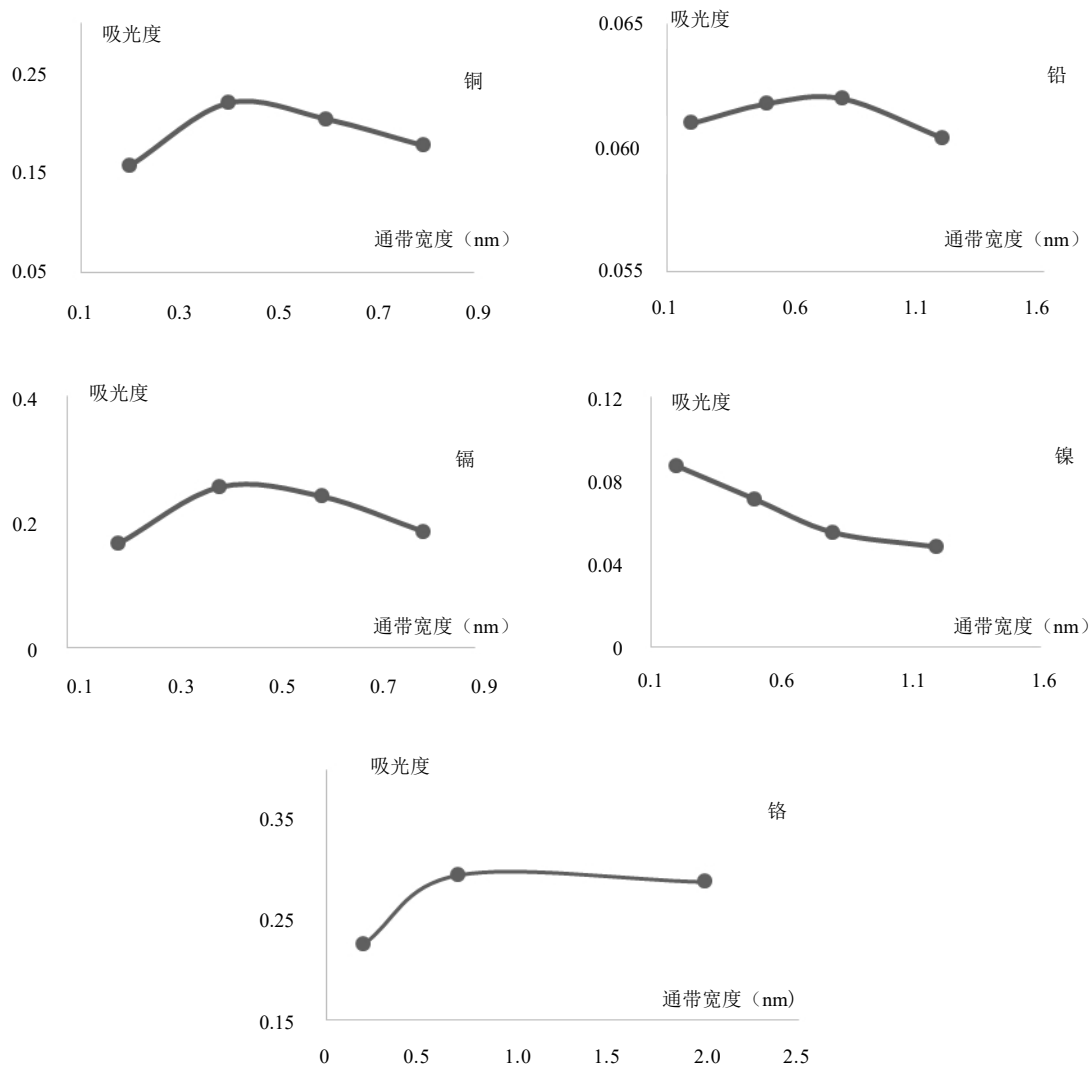


图 6 光谱通带宽度对铜、铅、镉、镍、铬等 5 种元素吸光度的影响

不同仪器厂家、不同型号，最佳升温程序条件有所差异，需根据不同仪器调整至最优条件。本标准采用的仪器参考测量条件见表 11。

表 11 仪器参考测量条件

目标元素	铜	铅	镉	镍	铬
干燥温度 (°C)/时间 (s)	室温至 120/50				
灰化温度 (°C)/时间 (s)	700/8	1000/10	1000/7	1100/5	1650/30
原子化温度 (°C)/时间 (s)	2000/3	2300/4	1850/4	2200/5	2500/7
除残温度 (°C)/时间 (s)	2200/4	2400/4	2300/4	2400/4	2600/4
波长 (nm)	324.7	283.3	228.8	232.0	357.9
光谱通带 (nm)	0.4	0.8	0.4	0.2	0.7
背景扣除方式	纵向塞曼	纵向塞曼	纵向塞曼	纵向塞曼	纵向塞曼

5.6.2 干扰和消除

(1) 共存离子干扰

通过查阅 ISO、EPA 标准分析方法及国内文献，有报道^{[69][72]}氯离子对铜、铅、镉、镍有不同程度的干扰，钙离子对铅产生负干扰，见表 12。在不加入推荐基体改进剂的条件下，向地表水样品中加入 200 mg/L 的氯离子后对各元素进行测定，铅、镉、铬由于背景干扰过大，仪器报错，无法分析。在加入推荐基体改进剂的条件下，计算向地表水样品中加入不同浓度的氯离子时各元素的测定值与未加入氯离子时的各元素的测定值之间的相对误差，以相对误差为±5%作为干扰判断的依据，当相对误差在±5%以内时，认为对测定结果没有影响，当相对误差超过±5%时，认为此物质对测定结果有影响，试验结果表明 200 mg/L 的氯离子对铜、铅、铬产生负干扰，300 mg/L 的氯离子对镉产生正干扰，1000 mg/L 的氯离子对镍产生负干扰。综上所述，通过加入基体改进剂，低于 300 mg/L 的氯离子对镉不产生干扰，低于 200 mg/L 的氯离子对铜、铅、铬不产生干扰，低于 1000 mg/L 的氯离子对镍不产生干扰。具体见表 13。

由于部分城市地表水存在海水倒灌的情况，需要明确此类水体是否可采用本方法进行分析。分别采集大辽河入海口辽河公园涨潮（氯离子浓度为 3783 mg/L）和落潮（氯离子浓度为 443 mg/L）时的样品，分别测定样品中 5 种目标元素的浓度，其中，铜、铅、镉和铬无论涨潮还是落潮样品均出现由于背景干扰过大，仪器报错，无响应值，镍落潮时使用塞曼扣背景可正常测定，测定值与 ICP-OES 法测定值比对相对误差为 8.7%。通过测定感潮河流断面的实际样品可以进一步验证氯离子对 5 种目标元素存在干扰。因此，当氯离子浓度低于 200 mg/L 时，对铜、铅和铬无干扰，氯离子浓度低于 300 mg/L 时对镉无干扰，氯离子浓度低于 1000 mg/L 时对镍无干扰。当样品中氯离子含量较高时推荐使用《海洋监测规范 第 4 部分：海水分析》（GB 17378.4-2007）测定。

表 12 干扰相关资料汇总

文献资料	结论或观点
Water Quality - Determination of Trace Elements Using Atomic Absorption Spectrometry with Graphite Furnace (ISO 15586-2003)	高氯会使结果偏低。
Determination of Trace Elements in Ambient Waters by Stabilized Temperature Graphite Furnance Atomic Absorption (EPA method 1639)	1%盐酸溶液会导致镉的灵敏度降低 80%。
Trace Elements in Water, Solids, and Biosolids by	分析中最好使用硝酸，当使用盐酸时，必须使用适当的基体改进剂降低氯离子的干扰。硝化过程中存在的盐酸会影响镉和铅的灵敏度，1%盐酸溶液会导

文献资料	结论或观点
Stabilized Temperature Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry (EPA method 200.9)	致镉的灵敏度降低 80%，铅的灵敏度降低 75%。
《氯化钠在石墨炉原子吸收法测定铜、铅、镉时的干扰分析》	当氯化钠含量达到 800 mg/L 时可对铅的测定产生干扰；当氯化钠含量达到 800 mg/L 时可对铅产生干扰。
《石墨炉原子吸收法测铅与消除干扰的探索》	氯化钠、氯化钙、氯化钴对铅产生负干扰。
《石墨炉原子吸收法测定铅、镉的干扰及消除》	氯离子对测定存在干扰。
《石墨炉原子化器中过渡金属氯化物对铅和镉的干扰及其消除的初步研究》	CuCl ₂ 、FeCl ₃ 对测定产生负干扰。
《GFAAS 法测定高钙食品中铅的基体干扰及消除试验研究》	钙离子对测定产生负干扰。

表 13 氯离子对各目标元素干扰情况

氯离子浓度(mg/L)	铜		铅		镉		镍		铬	
	测定浓度(μg/L)	相对误差(%)	测定浓度(μg/L)	相对误差(%)	测定浓度(μg/L)	相对误差(%)	测定浓度(μg/L)	相对误差(%)	测定浓度(μg/L)	相对误差(%)
0	52.1	—	20.6	—	2.0	—	20.2	—	9.1	—
200	47.7	-8.4	17.2	-16.5	2.1	4.8	19.4	-4.0	6.78	-25.5
300	47.4	-9.0	16.7	-18.9	2.2	9.1	19.4	-4.0	7.04	-22.6
800	41.1	-21.1	16.8	-18.4	2.0	0	19.9	-1.5	5.68	-37.6
1000	41.9	-19.6	16.1	-21.8	1.5	25	19.2	-5.0	4.3	-52.7
2000	39.8	-23.6	1.0	-95.1	0	-100	18.8	-6.9	3.0	-67.0
5000	28.1	-46.1	0	-100	背景干扰过大仪器报错		背景干扰过大仪器报错		1.23	-86.5

注：“—”表示无此项数据。

向地表水样品中加入不同浓度的钙离子时，铅的测定值与未加入钙离子的铅的测定值之间无明显差异，说明钙对铅的测定基本没有干扰，具体见表 14。

表 14 钙离子对铅的干扰情况

钙离子含量(mg/L)	不加基体改进剂		加入基体改进剂	
	测定浓度(μg/L)	相对误差(%)	测定浓度(μg/L)	相对误差(%)
0	19.0	—	21.2	—
100	19.9	4.7	21.5	1.4
300	20.5	7.9	21.1	-0.5

钙离子含量(mg/L)	不加基体改进剂		加入基体改进剂	
	测定浓度(μg/L)	相对误差(%)	测定浓度(μg/L)	相对误差(%)
500	20.1	5.8	21.3	0.5
700	18.8	-1.1	21.5	1.4
1000	19.1	0.5	21.0	-0.9

注：“—”表示无此项数据。

在标准溶液($\rho(\text{Cu})=50 \mu\text{g/L}$ 、 $\rho(\text{Pb})=20 \mu\text{g/L}$ 、 $\rho(\text{Ni})=20 \mu\text{g/L}$ 、 $\rho(\text{Cd})=1 \mu\text{g/L}$ 、 $\rho(\text{Cr})=10 \mu\text{g/L}$)中分别加入浓度为 500 mg/L 的钾、100 mg/L 的钙、500 mg/L 的钠、100 mg/L 的镁、1 mg/L 的铁和 1 mg/L 的锌进行阳离子干扰试验。以相对误差为 $\pm 5\%$ 作为干扰判断的依据,当相对误差在 $\pm 5\%$ 以内时,认为对测定结果没有影响,当相对误差超过 $\pm 5\%$ 时,认为此物质对测定结果有影响,结果表明各阳离子均对铜有负干扰;100 mg/L 的镁对镍有正干扰,500 mg/L 的钾、100 mg/L 的钙、500 mg/L 的钠、1 mg/L 的铁和 1 mg/L 的锌对镍有负干扰;100 mg/L 的钙、1 mg/L 的铁和 1 mg/L 的锌对镉有正干扰;各阳离子均对铅和铬无干扰。综上所述,500 mg/L 的钾、100 mg/L 的钙、500 mg/L 的钠、100 mg/L 的镁、1 mg/L 的铁和 1 mg/L 的锌对铜、镍、镉产生干扰,对铅、铬不产生干扰。以加入的干扰元素为横坐标,目标元素的测定值为纵坐标作图,干扰测试结果见图 7。

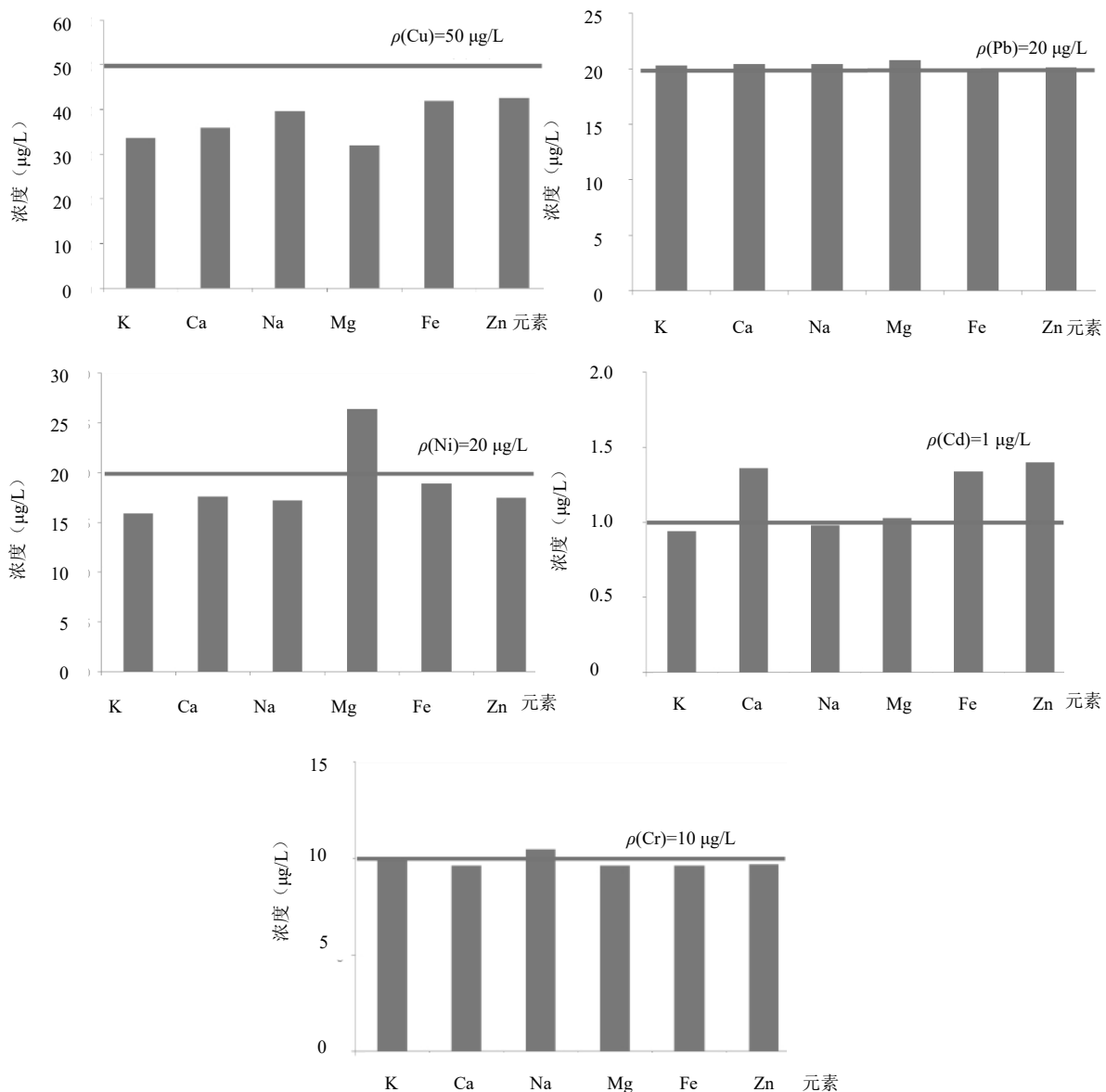


图7 阳离子干扰试验

(2) 干扰消除

a. 稀释法

样品用与配制标准曲线相同的溶剂稀释后重新分析,此法适用于待测目标元素浓度较高的样品。

b. 基体改进

基体改进剂与待测目标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。通过查找文献,并参考国内外标准分析方法(表15)和环境监测系统内常用的6种品牌石墨炉原子吸收分光光度计推荐的基体改进剂和浓度,本标准针对5种目标元素分别选择不同的基体改进剂(表16)进行基体复杂实际样品加标回收比对实验。

实验设计为:在测定铜时选用 $0.1\% \text{Pd}(\text{NO}_3)_3$ - $1\% \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 作为基体改进剂和不加入基体

改进剂，在测定铅时选用浓度为 2%(NH₄)₂HPO₄、1.38%NH₄H₂PO₄-0.2%Mg(NO₃)₂、0.1%Pd(NO₃)₃-1%Mg(NO₃)₂ 和不加入基体改进剂，在测定镉时选用 1%(NH₄)₂HPO₄、1.38%NH₄H₂PO₄-0.2%Mg(NO₃)₂、0.1%Pd(NO₃)₃-1%Mg(NO₃)₂ 和不加入基体改进剂，在测定镍时选用 2.5%Mg(NO₃)₂ 和不加入基体改进剂，在测定铬时选用 5%Mg(NO₃)₂、1%(NH₄)₂HPO₄ 和不加入基体改进剂。根据基体改进剂的不同调整仪器升温条件，保证仪器处于最佳分析状态，对实际样品及实际样品加标样品分别进行测定，通过加标回收率数据进行判定。

结果表明，在测定 Cu 和 Ni 时，使用基体改进剂测定的结果与未使用基体改进剂的测定结果并无显著差异，故本标准建议在测定这两种元素时可以不使用基体改进剂或根据所配备仪器及实际样品选择适合的基体改进剂；测定 Pb 和 Cd 时使用的基体改进剂均能改善回收率，再比较不同基体改进剂引入的背景干扰，选择背景干扰更低的基体改进剂，故本标准推荐测定 Pb 和 Cd 使用磷酸氢二铵作为基体改进剂。通过对不同浓度磷酸氢二铵对吸光度的影响结果的总结，确定测定 Pb 时使用 2%的磷酸氢二铵，测定 Cd 时使用 1%的磷酸氢二铵；测定 Cr 时，使用磷酸氢二铵作为基体改进剂使稳定性变差，本标准推荐硝酸镁作为基体改进剂，结果见表 17。在实际工作中，也可以根据不同品牌的石墨炉原子吸收分光光度计推荐的基体改进剂降低干扰。

表 15 国内外相关方法基体改进剂使用情况

目标元素	方法名称	基体改进剂
Cu	Trace Elements in Water, Solids, and Biosolids by Stabilized Temperature Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry (EPA method 200.9)	钯+硝酸镁
	Water Quality- Determination of Trace Elements Using Atomic Absorption Spectrometry with Graphite Furnace (ISO 15586-2003)	钯+硝酸镁或磷酸二氢铵+硝酸镁
	《水和废水监测分析方法》(第四版)	硝酸铵
	《生活饮用水标准检验方法》(GB/T 5750.6-2006)	无
	《危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别》(GB 5085.3-2007)	无
Pb	Trace Elements in Water, Solids, and Biosolids by Stabilized Temperature Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry (EPA method 200.9)	钯+硝酸镁
	Water Quality- Determination of Trace Elements Using Atomic Absorption Spectrometry with Graphite Furnace (ISO 15586-2003)	钯+硝酸镁或磷酸二氢铵+硝酸镁
	《水和废水监测分析方法》(第四版)	钼酸铵
	《生活饮用水标准检验方法 金属指标》(GB/T 5750.6-2006)	磷酸二氢铵+硝酸镁
Cd	Trace Elements in Water, Solids, and Biosolids by Stabilized Temperature Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry (EPA method 200.9)	钯+硝酸镁
	Determination of Trace Elements in Ambient Waters by Off-Line Chelation Preconcentration and Stabilized	钯+硝酸镁

目标元素	方法名称	基体改进剂
	Temperature Graphite Furnace Atomic Absorption (EPA method 1637)	
	Determination of Trace Elements in Ambient Water by Off-Line Chelation Preconcentration and Stabilized Temperature Graphite Furnace Atomic Absorption (EPA method 1639)	钼+硝酸镁
	Water Quality- Determination of Trace Elements Using Atomic Absorption Spectrometry with Graphite Furnace (ISO 15586-2003)	钼+硝酸镁或磷酸二氢铵+硝酸镁
	《水和废水监测分析方法(第四版)》	磷酸钠
	《生活饮用水标准检验方法 金属指标》(GB/T 5750.6-2006)	磷酸二氢铵
	《危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别》(GB 5085.3-2007)	磷酸铵
	《土壤质量 铅镉的测定 石墨炉原子吸收分光光度法》(GB/T 17141-1997)	磷酸氢二铵或氯化铵
Ni	《Trace Elements in Water, Solids, and Biosolids by Stabilized Temperature Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry》(EPA method 200.9)	钼+硝酸镁
	Determination of Trace Elements in Ambient Water by Off-Line Chelation Preconcentration and Stabilized Temperature Graphite Furnace Atomic Absorption (EPA method 1639)	钼+硝酸镁
	Water Quality- Determination of Trace Elements Using Atomic Absorption Spectrometry with Graphite Furnace (ISO 15586-2003)	硝酸镁
	《生活饮用水标准检验方法 金属指标》(GB/T 5750.6-2006)	硝酸镁
Cr	Trace Elements in Water, Solids, and Biosolids by Stabilized Temperature Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry (EPA method 200.9)	钼+硝酸镁
	Water Quality- Determination of Trace Elements Using Atomic Absorption Spectrometry with Graphite Furnace (ISO 15586-2003)	硝酸镁
	《水质 总铬的测定 石墨炉原子吸收分光光度法》(DBJ440100/T43-2009)	硝酸钙

表 16 基体改进剂实验数据结果

目标元素	无基体改进剂加标回收率 (%)	基体改进剂	有基体改进剂加标回收率 (%)
Cu	89.5	0.1%Pd(NO ₃) ₃ -1%Mg(NO ₃) ₂	81.1
Pb	0	2%(NH ₄) ₂ HPO ₄	108

目标元素	无基体改进剂加标回收率 (%)	基体改进剂	有基体改进剂加标回收率 (%)
		1.38%NH ₄ H ₂ PO ₄ -0.2%Mg(NO ₃) ₂	82.0
		0.1%Pd(NO) ₃ -1%Mg(NO ₃) ₂	118
Cd	63.2	1%(NH ₄) ₂ HPO ₄	103
		1.38%NH ₄ H ₂ PO ₄ -0.2%Mg(NO ₃) ₂	95.4
		0.1%Pd(NO) ₃ -1%Mg(NO ₃) ₂	76.7
Cr	103	5%Mg(NO ₃) ₂	93.2
		1%(NH ₄) ₂ HPO ₄	109
Ni	95.0	2.5%Mg(NO ₃) ₂	110

表 17 本方法推荐添加基体改进剂情况表

目标元素	基体改进剂	配制方法
Cu	不加	—
Pb	2% (NH ₄) ₂ HPO ₄	2.00 g (NH ₄) ₂ HPO ₄ 溶解于 100 ml 水。
Cd	1% (NH ₄) ₂ HPO ₄	1.00 g (NH ₄) ₂ HPO ₄ 溶解于 100 ml 水。
Ni	不加	—
Cr	5% Mg(NO ₃) ₂	5.00 g Mg(NO ₃) ₂ 溶解于 100 ml 水。

注：“—”表示无此项内容。

c.标准加入法

对于基体复杂的水样,通过测定加标回收率来判断基体干扰的程序。如果存在基体干扰,则用标准加入法进行试样测定并计算结果。

标准加入法的具体操作如下:

分别等量量取待测样品 4 份 (浓度为 ρ), 配制总体积相同的 4 份溶液。1 份不加标准溶液, 其余 3 份分别按比例加入不同浓度标准溶液, 溶液中目标元素浓度通常分别为: ρ 、 $\rho + \rho_0$ 、 $\rho + 2\rho_0$ 、 $\rho + 3\rho_0$; 选择合适浓度的标准溶液, 使 ρ_0 的浓度约等于待测样品中目标元素浓度的 0.5 倍, 即 $\rho_0 \approx 0.5\rho$ 。

用空白溶液调零, 在相同条件下依次测定 4 份溶液的吸光度, 以加入标准溶液的浓度为横坐标, 吸光度为纵坐标, 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中目标元素的浓度。待测样品中目标元素浓度与对应吸光度的关系见图 8。

使用标准加入法应注意以下几点:

- 本方法只适用于待测样品中目标元素浓度与吸光度呈线性的区域。
- 加入标准溶液后所引起的体积变化不应超过 0.5%。
- 本方法只能消除基体效应带来的影响, 不能消除背景吸收的影响。

标准加入法的适用性判断:

按照公式 (1) 计算待测样品中目标元素的质量浓度:

$$\rho = \rho_3 / (\rho_2 - \rho_1) \times \rho_1 \quad (1)$$

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

ρ_3 ——试样中加入的目标元素标准溶液的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

ρ_2 ——由标准曲线查得加标浓度为 ρ_3 的试样中目标元素的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

ρ_1 ——由标准曲线查得试样中目标元素的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ 。

当基体效应存在时， $\rho_3/(\rho_2-\rho_1)$ 在 0.5~1.5 之间，可用标准加入法；当 $\rho_3/(\rho_2-\rho_1)$ 超出此范围时，标准加入法不适用。

根据标准加入法的适用性，测定合成地表水样品，结果见表 18，可见加标回收率均有普遍提高。

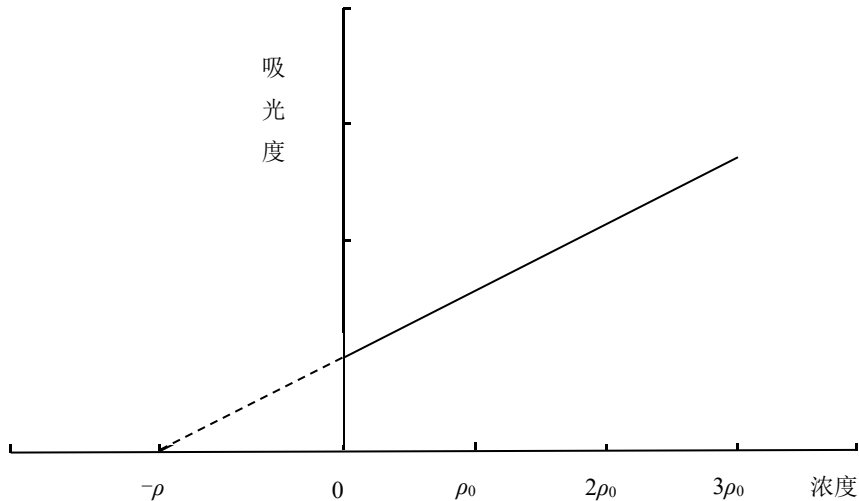


图 8 待测样品中目标元素浓度与对应吸光度的关系

表 18 标准加入法测试数据

元素	标准曲线法			标准加入法			
	曲线	测定值 ($\mu\text{g/L}$)	回收率 (%)	C_0 ($\mu\text{g/L}$)	曲线斜 率	测定值 ($\mu\text{g/L}$)	回收率 (%)
铜	$y=0.0087x+0.0006$	12.4	75.6	5.0	0.0070	13.8	102
铅	$y=0.0031x+0.0011$	13.1	96.3	5.0	0.0030	14.1	109
镉	$y=0.0519x+0.0034$	1.32	88.6	0.5	0.0473	1.22	104
镍	$y=0.0072x+0.0012$	10.0	96.7	5.0	0.0058	14.1	108
铬	$y=0.982x+0.0003$	3.8	76.7	10.0	0.930	3.6	82.1

d.背景校正

文献报道，350 nm 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。

5.6.3 分析

(1) 标准曲线

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使用液浓度，使用液临用现配。本标准编制单位采用的是手工配制，分别移取 0 ml、1.00 ml、3.00 ml、5.00 ml、7.00 ml、9.00 ml 和 10.0 ml 铜标准使用液（1.00 mg/L）于 1 组 100 ml 容量瓶中，用硝酸溶液 I（5.3.8）定容至标线，摇匀；分别移取 0 ml、0.50 ml、1.00 ml、2.00 ml、4.00 ml、6.00 ml 和 10.0 ml 铅标准使用液（500 μg/L）于 1 组 100 ml 容量瓶中，用硝酸溶液 I（5.3.8）定容至标线，摇匀；分别移取 0 ml、0.50 ml、1.00 ml、1.50 ml、2.00 ml、2.50 ml 和 3.00 ml 镉标准使用液（100 μg/L）于 1 组 100 ml 容量瓶中，用硝酸溶液 I（5.3.8）定容至标线，摇匀；分别移取 0 ml、1.00 ml、2.00 ml、4.00 ml、6.00 ml、8.00 ml 和 10.0 ml 镍标准使用液（500 μg/L）于 1 组 100 ml 容量瓶中，用硝酸溶液 I（5.3.8）定容至标线，摇匀；分别移取 0 ml、2.00 ml、5.00 ml、10.0 ml、15.0 ml 和 20.0 ml 铬标准使用液（100 μg/L）于 1 组 100 ml 容量瓶中，用硝酸溶液 I（5.3.8）定容至标线，摇匀。所得标准系列浓度见表 19（或根据不同仪器的灵敏度自行设定，且待测目标元素的浓度应落在这一标准系列范围内）。

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 μl 标准溶液（需要时加入 5 μl 基体改进剂），测量标准系列的吸光度。以吸光度为纵坐标，待测目标元素质量浓度为横坐标，建立标准曲线，结果见表 19，可以根据实际情况确定标准曲线的拟合方式。

表 19 各元素标准曲线浓度推荐表

目标元素	标准溶液浓度值（μg/L）	标准曲线回归方程	相关系数
铜	0、10.00、30.0、50.0、70.0、90.0、100	$y=0.00830x+0.0069$	0.9995
铅	0、2.50、5.00、10.0、20.0、30.0、50.0	$y=0.000299x+0.000251$	0.9997
镉	0、0.50、1.00、1.50、2.00、2.50、3.00	$y=0.0521x+0.00243$	0.9991
镍	0、5.00、10.0、20.0、30.0、40.0、50.0	$y=0.00712x+0.00766$	0.9999
铬	0、2.00、5.00、10.0、15.0、20.0	$y=0.00146x-0.0032$	0.9997

（2）空白试验

以实验用水代替样品，按照试样制备和建立标准曲线相同条件进行操作，可溶性空白和目标元素总量空白分别测定。

5.6.4 方法检出限

根据《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）附录 A 中规定，分别配制 7 个目标元素浓度值或含量为估计方法检出限值 3~5 倍的样品，过滤得 7 个可溶性目标元素平行试样；分别配制 7 个目标元素浓度值或含量为估计方法检出限值 3~5 倍的样品，按照目标元素总量试样的制备全程序制备试样，得 7 个目标元素总量平行试样，分别测定 2 组平行试样。计算测定的标准偏差 S ，按公式（2）计算方法检出限 MDL。

$$MDL = t_{(n-1,0.99)} \times S \quad (2)$$

式中：MDL——方法检出限；

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

n ——试样平行测定次数；

S —— n 次平行测定的标准偏差。

标准编制组的目标元素总量方法检出限：铜元素为 0.5 $\mu\text{g/L}$ 、铅元素为 0.6 $\mu\text{g/L}$ 、镉元素为 0.03 $\mu\text{g/L}$ 、镍元素为 1 $\mu\text{g/L}$ 、铬元素为 0.2 $\mu\text{g/L}$ ；可溶性目标元素的方法检出限：铜元素为 0.4 $\mu\text{g/L}$ 、铅元素为 0.7 $\mu\text{g/L}$ 、镉元素为 0.05 $\mu\text{g/L}$ 、镍元素为 0.8 $\mu\text{g/L}$ 、铬元素为 0.3 $\mu\text{g/L}$ 。根据《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）附录 A 中规定：方法检出限值计算出来后，应判断其合理性。对于针对单一组分的分析方法，如果样品浓度不在计算出的方法检出限 3~5 倍，则应该调整样品浓度重新进行测定。标准编制组验证目标元素方法检出限所用样品浓度均在计算出的方法检出限 3~5 倍，满足《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）附录 A 的要求。根据技术审查会专家意见将目标元素总量和可溶性检出限合并表示：铜元素为 0.5 $\mu\text{g/L}$ 、铅元素为 0.7 $\mu\text{g/L}$ 、镉元素为 0.05 $\mu\text{g/L}$ 、镍元素为 1 $\mu\text{g/L}$ 、铬元素为 0.3 $\mu\text{g/L}$ 。

《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）中规定以 4 倍检出限作为测定下限。标准编制组的目标元素测定下限为：铜元素 2.0 $\mu\text{g/L}$ 、铅元素 2.8 $\mu\text{g/L}$ 、镉元素 0.20 $\mu\text{g/L}$ 、镍元素 4 $\mu\text{g/L}$ 、铬元素 1.2 $\mu\text{g/L}$ 。标准编制组的检出限、测定下限的测试结果见表 20 和表 21。

表 20 目标元素总量检出限、测定下限的测试结果

平行号		测定结果				
		铜	铅	镉	镍	铬
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	1.95	2.60	0.103	5.23	0.74
	2	1.88	2.36	0.098	5.26	0.81
	3	1.79	2.42	0.104	4.87	0.82
	4	1.68	2.48	0.105	4.75	0.80
	5	1.61	2.62	0.111	4.42	0.83
	6	1.91	2.28	0.089	4.68	0.85
	7	1.62	2.54	0.108	4.68	0.74
测定平均值 ($\mu\text{g/L}$)		1.78	2.47	0.103	4.84	0.80
标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)		0.14	0.15	0.0072	0.31	0.043
t 值		3.143				
检出限 ($\mu\text{g/L}$)		0.5	0.5	0.03	1	0.2
测定下限 ($\mu\text{g/L}$)		2.0	2.0	0.12	4	0.8

表 21 可溶性目标元素检出限、测定下限的测试结果

平行号		测定结果				
		铜	铅	镉	镍	铬
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	1.66	2.25	0.164	3.93	1.49
	2	1.83	2.35	0.155	3.97	1.59
	3	1.63	2.56	0.156	4.51	1.45
	4	1.77	2.62	0.146	4.00	1.60
	5	1.69	2.42	0.185	4.00	1.42

平行号		测定结果				
		铜	铅	镉	镍	铬
	6	1.94	2.49	0.169	3.86	1.48
	7	1.74	2.56	0.156	3.79	1.47
测定平均值 (µg/L)		1.75	2.46	0.162	3.99	1.50
标准偏差 (µg/L)		0.11	0.13	0.013	0.25	0.069
<i>t</i> 值		3.143				
检出限 (µg/L)		0.4	0.5	0.05	0.8	0.3
测定下限 (µg/L)		1.6	2.0	0.20	3.2	1.2

5.6.5 精密度和正确度

(1) 精密度

a. 标准溶液的精密度试验

按《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ 168-2020)中规定,分别对低、中、高3种浓度的标准溶液平行测定6次,各目标元素的相对标准偏差分别为:铜元素2.2%、1.1%、0.70%,铅元素1.9%、3.3%、1.8%,镉元素7.5%、1.3%、1.5%,镍元素8.0%、1.4%、1.5%,铬元素4.3%、3.6%、3.1%,具体结果见表22~表26。

表22 铜标准溶液的精密度试验结果

平行号		浓度1 (5.00 µg/L)	浓度2 (50.0 µg/L)	浓度3 (90.0 µg/L)
测定结果 (µg/L)	1	4.8	49.4	86.3
	2	4.9	50.9	87.7
	3	5.1	49.9	86.6
	4	4.9	50.4	87.3
	5	4.9	50.4	87.1
	6	4.8	49.6	86.2
测定平均值 (µg/L)		4.9	50.1	86.9
标准偏差 (µg/L)		0.1	0.6	0.6
相对标准偏差 (%)		2.2	1.1	0.7

表23 铅标准溶液的精密度试验结果

平行号		浓度1 (5.00 µg/L)	浓度2 (25.0 µg/L)	浓度3 (45.0 µg/L)
测定结果 (µg/L)	1	5.3	25.9	45.7
	2	5.3	26.4	46.2
	3	5.3	25.1	45.8
	4	5.1	24.2	44.4
	5	5.2	26.3	44.5
	6	5.1	25.9	44.5
测定平均值 (µg/L)		5.2	25.6	45.2
标准偏差 (µg/L)		0.1	0.84	0.80

平行号	浓度 1 (5.00 µg/L)	浓度 2 (25.0 µg/L)	浓度 3 (45.0 µg/L)
相对标准偏差 (%)	1.9	3.3	1.8

表 24 镉标准溶液的精密度试验结果

平行号	浓度 1 (0.30 µg/L)	浓度 2 (1.50 µg/L)	浓度 3 (2.70 µg/L)	
测定结果 (µg/L)	1	0.30	1.5	2.81
	2	0.28	1.47	2.86
	3	0.29	1.49	2.87
	4	0.28	1.5	2.85
	5	0.25	1.51	2.94
	6	0.25	1.46	2.86
测定平均值 (µg/L)	0.28	1.49	2.87	
标准偏差 (µg/L)	0.02	0.02	0.04	
相对标准偏差 (%)	7.5	1.3	1.5	

表 25 镍标准溶液的精密度试验结果

平行号	浓度 1 (5.00 µg/L)	浓度 2 (25.0 µg/L)	浓度 3 (45.0 µg/L)	
测定结果 (µg/L)	1	4.7	25.3	45.4
	2	4.2	24.7	43.9
	3	4.8	25.2	44.1
	4	5.5	25.6	43.7
	5	4.7	24.9	44.8
	6	4.9	24.7	43.8
测定平均值 (µg/L)	4.8	25.1	44.3	
标准偏差 (µg/L)	0.4	0.36	0.67	
相对标准偏差 (%)	8.0	1.4	1.5	

表 26 铬标准溶液的精密度试验结果

平行号	浓度 1 (2.00 µg/L)	浓度 2 (10.0 µg/L)	浓度 3 (18.0 µg/L)	
测定结果 (µg/L)	1	2.0	10.8	18.1
	2	2.1	10.1	17.8
	3	2.1	10.4	18.3
	4	2.1	10.7	18.6
	5	2.1	9.8	18.4
	6	2.0	10.3	18.4
测定平均值 (µg/L)	2.1	10.4	18.3	
标准偏差 (µg/L)	0.05	0.37	0.28	
相对标准偏差 (%)	2.5	3.6	1.5	

b. 可溶性目标元素的精密度试验

按《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）中规定，分别对 3 个不同含量水平的实际样品进行精密度分析，分别选取沈阳东陵公园内井水（地下水）、沈阳鸟岛处浑河水（地表水）和满堂污水处理厂出口（生活污水），测得可溶态各目标元素的相对标准偏差分别为：铜元素 11%、2.0%、3.4%，铅元素 8.9%、2.7%、2.3%，镉元素 1.4%、2.2%、4.5%，镍元素 4.7%、2.2%、2.2%，铬 2.5%、1.6%、1.0%，具体结果见表 27。

表 27 可溶性目标元素实际样品的精密度试验结果

目标元素	平行号	地下水	地表水	生活污水	
铜	测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	7.7	21.4	46.2
		2	6.4	21.1	50.5
		3	5.7	20.3	46.8
		4	6.1	20.6	47.2
		5	6.0	21.0	46.9
		6	6.7	21.2	48.8
	测定平均值 ($\mu\text{g/L}$)		6.4	20.9	47.7
	标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)		0.71	0.41	1.61
	相对标准偏差 (%)		11	2.0	3.4
	铅	测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	3.1	11.3
2			3.7	11.7	23.0
3			2.9	11.7	22.6
4			3.3	11.2	23.8
5			3.3	10.9	23.5
6			3.0	11.5	22.5
测定平均值 ($\mu\text{g/L}$)		3.2	11.4	23.2	
标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)		0.29	0.31	0.53	
相对标准偏差 (%)		8.9	2.7	2.3	
镉		测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	0.37	1.04
	2		0.38	0.99	2.33
	3		0.38	1.05	2.38
	4		0.37	1.01	2.26
	5		0.38	1.04	2.08
	6		0.38	1.03	2.30
	测定平均值 ($\mu\text{g/L}$)		0.38	1.03	2.28
	标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)		0.005	0.023	0.103
	相对标准偏差 (%)		1.4	2.2	4.5
	镍	测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	6.2	18.6
2			5.8	18.6	23.2
3			5.4	18.5	22.0
4			5.8	18.2	22.5
5			5.7	17.8	22.3

目标元素	平行号		地下水	地表水	生活污水
		6	6.0	17.7	21.8
	测定平均值 (μg/L)		5.8	18.2	22.4
	标准偏差 (μg/L)		0.27	0.40	0.49
	相对标准偏差 (%)		4.7	2.2	2.2
铬	测定结果 (μg/L)	1	1.86	6.14	9.92
		2	1.90	6.04	9.96
		3	1.76	6.06	10.1
		4	1.85	6.07	10.0
		5	1.85	6.11	10.0
		6	1.85	6.30	10.2
	测定平均值 (μg/L)		1.84	6.12	10.0
	标准偏差 (μg/L)		0.046	0.095	0.103
	相对标准偏差 (%)		2.5	1.6	1.0

c. 目标元素总量的精密度试验

按《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ 168-2020)中规定,对实际样品进行加标回收分析,分别选取沈阳东陵公园内井水(地下水)、沈阳鸟岛处浑河水(地表水)和满堂污水处理厂出口(生活污水),按照低、中、高3个浓度进行加标测定。各目标元素总量电加热消解相对标准偏差分别为:铜元素 5.4%、2.0%、1.9%,铅元素 8.0%、2.4%、2.3%,镉元素 4.0%、1.1%、3.7%,镍元素 3.7%、2.7%、3.1%,铬元素 3.0%、1.4%、1.0%;微波消解目标元素总量精密度分别为:铜元素 6.5%、6.1%、2.0%,铅元素 12%、4.9%、1.1%,镉元素 3.8%、1.4%、0.8%,镍元素 6.6%、3.6%、1.7%,铬元素 3.0%、1.4%、1.0%。具体测试数据见表 28、表 29。

表 28 电加热消解目标元素总量实际样品精密度试验结果

目标元素	平行号		地下水	地表水	污水
铜	测定结果 (μg/L)	1	5.9	22.2	50.9
		2	5.8	21.2	49.8
		3	6.7	21.0	49.6
		4	6.1	21.6	49.9
		5	6.2	21.7	48.6
		6	6.4	22.1	47.7
	测定平均值 (μg/L)		6.2	21.6	49.4
	标准偏差 (μg/L)		0.34	0.43	0.95
	相对标准偏差 (%)		5.4	2.0	1.9
铅	测定结果 (μg/L)	1	2.6	9.9	21.4
		2	2.9	10.4	21.4
		3	3.0	10.0	22.5
		4	2.8	10.0	22.4
		5	3.3	10.5	21.6

目标元素	平行号		地下水	地表水	污水
		6	2.9	10.2	21.6
	测定平均值 (µg/L)		2.9	10.2	21.8
	标准偏差 (µg/L)		0.23	0.24	0.50
	相对标准偏差 (%)		8.0	2.4	2.3
镉	测定结果 (µg/L)	1	0.39	0.92	2.06
		2	0.39	0.92	1.91
		3	0.43	0.94	1.89
		4	0.40	0.92	1.90
		5	0.42	0.94	1.92
		6	0.41	0.92	2.02
	测定平均值 (µg/L)		0.41	0.93	1.95
	标准偏差 (µg/L)		0.016	0.010	0.072
	相对标准偏差 (%)		4.0	1.1	3.7
镍	测定结果 (µg/L)	1	7.6	18.1	23.3
		2	7.7	17.3	24.9
		3	7.3	17.0	23.7
		4	7.4	17.2	23.9
		5	7.2	17.5	23.1
		6	7.6	17.0	23.2
	测定平均值 (µg/L)		7.5	17.4	23.7
	标准偏差 (µg/L)		0.2	0.4	0.7
	相对标准偏差 (%)		2.6	2.4	2.8
铬	测定结果 (µg/L)	1	3.5	7.3	23.0
		2	3.5	7.4	22.9
		3	3.3	7.3	22.7
		4	3.6	7.1	22.5
		5	3.4	7.2	23.1
		6	3.5	7.2	22.6
	测定平均值 (µg/L)		3.5	7.2	22.8
	标准偏差 (µg/L)		0.10	0.10	0.23
	相对标准偏差 (%)		3.0	1.4	1.0

表 29 微波消解目标元素总量实际样品精密度试验结果

目标元素	平行号		地下水	地表水	污水
铜	测定结果 (µg/L)	1	5.4	22.6	46.0
		2	6.4	20.4	48.1
		3	5.5	18.9	47.4
		4	6.0	21.2	47.0
		5	5.6	20.6	48.7
		6	5.6	19.9	47.7

目标元素	平行号	地下水	地表水	污水	
	测定平均值 (µg/L)	5.8	20.6	47.5	
	标准偏差 (µg/L)	0.38	1.2	0.93	
	相对标准偏差 (%)	6.5	6.1	2.0	
铅	测定结果 (µg/L)	1	3.6	11.0	21.8
		2	4.0	9.8	21.6
		3	3.0	10.1	22.0
		4	3.3	10.3	22.2
		5	3.1	9.53	22.2
		6	3.0	10.1	21.8
	测定平均值 (µg/L)	3.3	10.1	21.9	
	标准偏差 (µg/L)	0.4	0.5	0.24	
	相对标准偏差 (%)	12	5.0	1.1	
镉	测定结果 (µg/L)	1	0.35	0.87	1.65
		2	0.38	0.87	1.62
		3	0.35	0.84	1.65
		4	0.38	0.85	1.64
		5	0.37	0.86	1.65
		6	0.36	0.85	1.63
		均值	0.36	0.86	1.64
	标准偏差 (µg/L)	0.014	0.012	0.013	
	相对标准偏差 (%)	3.8	1.4	0.8	
镍	测定结果 (µg/L)	1	5.9	16.1	21.3
		2	5.0	15.6	21.2
		3	5.3	17.1	20.6
		4	5.1	17.1	20.9
		5	5.2	16.5	20.4
		6	5.7	16.2	21.1
	测定平均值 (µg/L)	5.4	16.4	20.9	
	标准偏差 (µg/L)	0.36	0.59	0.35	
	相对标准偏差 (%)	6.6	3.6	1.7	
铬	测定结果 (µg/L)	1	3.5	7.3	23.0
		2	3.5	7.4	22.9
		3	3.3	7.3	22.7
		4	3.6	7.1	22.5
		5	3.4	7.2	23.1
		6	3.5	7.2	22.6
	测定平均值 (µg/L)	3.5	7.2	22.8	
	标准偏差 (µg/L)	0.10	0.10	0.24	
	相对标准偏差 (%)	3.0	1.4	1.0	

(2) 正确度

a. 标准样品的正确度试验

按《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）中规定，对有证标准样品平行测定 6 次，结果均在标准保证值范围内，具体结果见表 30~表 34。

表 30 铜标准样品测试结果

平行号		GSB Z 50009-88 (200923)	GSB Z 50009-88 (200928)	GSB 07-1185-2000 (201125)
测定 结果 (mg/L)	1	1.51	0.995	0.202
	2	1.45	0.985	0.199
	3	1.53	0.999	0.194
	4	1.52	1.01	0.200
	5	1.45	0.999	0.196
	6	1.53	1.00	0.199
测定平均值 (mg/L)		1.50	0.999	0.198
有证标准样品的标准值 (mg/L)		1.49±0.04	1.02±0.04	0.198±0.014
相对误差 (%)		0.7	-0.1	0

表 31 铅标准样品测试结果

平行号		GSB 07-1183-2000 (201227)	GSB 07-1183-2000 (201228)	GSB 07-1183-2000 (201229)
测定 结果 (mg/L)	1	0.375	46.3	0.125
	2	0.365	45.4	0.122
	3	0.381	45.2	0.116
	4	0.371	44.8	0.114
	5	0.379	45.6	0.124
	6	0.373	44.1	0.115
测定平均值 (mg/L)		0.374	45.2	0.119
有证标准样品的标准值 (mg/L)		0.378±0.017	44.8±2.5	0.118±0.008
相对误差 (%)		-1.1	0.9	0.8

表 32 镉标准样品测试结果

平行号		GSB Z 50009-88(4) (0400110)	GSB Z 50009-88(4) (0400109)	GSB 07-1185-2000 (201414)
测定 结果 (μg/L)	1	0.0762	0.1839	0.0665
	2	0.0790	0.1816	0.0630
	3	0.0788	0.1786	0.0675
	4	0.0771	0.1795	0.0655
	5	0.0773	0.1782	0.0660

平行号		GSB Z 50009-88(4) (0400110)	GSB Z 50009-88(4) (0400109)	GSB 07-1185-2000 (201414)
	6	0.0762	0.1796	0.0645
测定平均值(mg/L)		0.0774	0.180	0.0655
有证标准样品的标准值 (mg/L)		0.079±0.005	0.180±0.006	0.0648±0.0056
相对误差 (%)		-2.0	0	1.1

表 33 镍标准样品测试结果

平行号		GSB 07-1186-2000 (201513)	GSB 07-1186-2000 (201514)	GSB 07-1186-2000 (201515)
测定结果 (µg/L)	1	1.18	0.755	0.505
	2	1.23	0.762	0.488
	3	1.24	0.766	0.497
	4	1.22	0.771	0.512
	5	1.19	0.768	0.506
	6	1.22	0.781	0.505
测定平均值 (mg/L)		1.21	0.767	0.501
有证标准样品的标准值 (mg/L)		1.20±0.05	0.778±0.030	0.511±0.031
相对误差 (%)		0.8	-1.4	-2.0

表 34 铬标准样品测试结果

平行号		GSB 07-1187-2000 (201617)	GSB 07-1187-2000 (201618)	GSB 07-1187-2000 (201616)
测定结果 (mg/L)	1	0.645	1.65	1.81
	2	0.618	1.61	1.84
	3	0.610	1.63	1.85
	4	0.618	1.64	1.80
	5	0.623	1.61	1.84
	6	0.619	1.65	1.84
测定平均值 (mg/L)		0.62	1.63	1.83
有证标准样品的标准值 (mg/L)		0.597±0.030	1.60±0.07	1.81±0.08
相对误差 (%)		3.9	1.9	1.1

b. 实际样品加标回收率试验

①可溶性目标元素的正确度

按《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）中规定，对实际样品进行

加标回收分析，分别选取沈阳东陵公园内井水（地下水）、沈阳鸟岛处浑河水（地表水）和满堂污水处理厂出口（生活污水），测得可溶态各目标元素的加标回收率分别为：铜元素 102%、106%、103%，铅元素 101%、109%、98.1%，镉元素 114%、110%、89.1%，镍元素 94.0%、92.1%、89.4%，铬元素 105%、100%、94.9%，具体结果见表 35。

表 35 可溶性目标元素实际样品加标回收率测试结果

目标元素	平行号	地下水		地表水		生活污水	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
铜	测定平均值 (µg/L)	6.4	16.6	20.9	47.4	47.7	98.9
	加标量 (µg/L)	10.0		25.0		50.0	
	加标回收率 (%)	102		106		103	
铅	测定平均值 (µg/L)	3.2	8.3	11.4	25.0	23.2	47.7
	加标量 (µg/L)	5.00		12.5		25.0	
	加标回收率 (%)	101		109		98.1	
镉	测定平均值 (µg/L)	0.38	0.95	1.03	2.13	2.28	4.06
	加标量 (µg/L)	0.50		1.00		2.00	
	加标回收率 (%)	114		110		89.1	
镍	测定平均值 (µg/L)	5.8	10.5	18.2	29.8	22.4	44.8
	加标量 (µg/L)	5.00		12.5		25.0	
	加标回收率 (%)	94.0		92.1		89.4	
铬	测定平均值 (µg/L)	1.84	3.94	6.12	11.1	10.0	19.5
	加标量 (µg/L)	2.00		5.00		10.0	
	加标回收率 (%)	105		100		94.9	

②目标元素总量的正确度

按《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）中规定，对实际样品进行加标回收分析，分别选取沈阳东陵公园内井水（地下水）、沈阳鸟岛处浑河水（地表水）和满堂污水处理厂出口（生活污水），按照低、中、高 3 个浓度进行加标测定。

各元素电加热消解目标元素总量加标回收率为铜元素 99.0%~112%、铅元素 94.5%~96.0%、镉元素 105%~108%、镍元素 89.2%~94.4%、铬元素 93.8%~109%；微波消解目标元素总量加标回收率为铜元素 87.8%~103%、铅元素 92.8%~102%、镉元素 84.0%~92.5%、镍元素 84.8%~94.0%、铬元素 103%~109%。回收率效果较好，满足监测要求。具体加标测试数据见表 36、表 37。

表 36 电加热消解目标元素总量实际样品加标回收率测试结果

目标元素	平行号	地下水		地表水		生活污水	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
铜	测定平均值 (µg/L)	6.2	17.4	21.6	47.3	49.4	98.9
	加标量 (µg/L)	10.0		25.0		50.0	
	加标回收率 (%)	112		103		99.0	
铅	测定平均值 (µg/L)	2.9	7.7	10.2	22.1	21.8	45.4
	加标量 (µg/L)	5.00		12.5		25.0	
	加标回收率 (%)	96.0		95.6		94.5	
镉	测定平均值 (µg/L)	0.41	0.93	0.93	2.01	1.95	4.09

目标元素	平行号	地下水		地表水		生活污水	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
	加标量 (µg/L)	0.50		1.00		2.00	
	加标回收率 (%)	105		108		107	
	测定平均值 (µg/L)	7.5	12.2	17.4	29.2	23.7	46.0
镍	加标量 (µg/L)	5.00		12.5		25.0	
	加标回收率 (%)	94.0		94.4		89.2	
铬	测定平均值 (µg/L)	3.5	13.7	7.2	23.6	22.8	41.6
	加标量 (µg/L)	10.0		15.0		20.0	
	加标回收率 (%)	102		109		93.8	

表 37 微波消解目标元素总量实际样品加标回收率测试结果

目标元素	平行号	地下水		地表水		生活污水	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
铜	测定平均值 (µg/L)	5.8	16.1	20.6	46.0	47.5	91.4
	加标量 (µg/L)	10.0		25.0		50.0	
	加标回收率 (%)	103		102		87.8	
铅	测定平均值 (µg/L)	3.3	8.4	10.1	22.4	21.9	45.1
	加标量 (µg/L)	5.0		12.5		25.0	
	加标回收率 (%)	102		98.4		92.8	
镉	测定平均值 (µg/L)	0.36	0.78	0.86	1.72	1.64	3.49
	加标量 (µg/L)	0.50		1.00		2.00	
	加标回收率 (%)	84.0		86.0		92.5	
镍	测定平均值 (µg/L)	5.4	10.1	16.4	27.0	20.9	42.7
	加标量 (µg/L)	5.0		12.5		25.0	
	加标回收率 (%)	94.0		84.8		87.2	
铬	测定平均值 (µg/L)	3.5	14.4	7.2	22.6	22.8	43.5
	加标量 (µg/L)	10.0		15.0		20.0	
	加标回收率 (%)	109		103		104	

实验结果表明,对于3种不同类型的样品,电加热消解方式与微波消解方式的加标回收率均得到满意结果。

5.7 结果计算

样品中目标元素的质量浓度 (µg/L),按照公式(3)计算。

$$\rho_i = (\rho_{1i} - \rho_{0i}) \times D \quad (3)$$

式中: ρ_i ——样品中可溶性目标元素或目标元素总量 i 的质量浓度, µg/L;

ρ_{1i} ——由标准曲线上查得的试样中可溶性目标元素或目标元素总量 i 的质量浓度, µg/L;

ρ_{0i} ——由标准曲线上查得的空白试样中可溶性目标元素或目标元素总量 i 的质量浓度, µg/L;

D ——试样稀释倍数。

5.8 质量保证和质量控制

(1) 标准曲线

参考《水质 钡的测定 石墨炉原子吸收分光光度法》(HJ 602-2011)^[73]、《水质 钒的测定 石墨炉原子吸收分光光度法》(HJ 673-2013)^[74]、《水质 铊的测定 石墨炉原子吸收分光光度法》(HJ 748-2015)^[75]、《水质 铬的测定 火焰原子吸收分光光度法》(HJ 757-2015)、《固体废物 铅和镉的测定 石墨炉原子吸收分光光度法》(HJ 787-2016)^[77]、《固体废物 镍和铜的测定 火焰原子吸收分光光度法》(HJ 751-2015)^[78]，其中均对曲线点校准进行了规定。相关系数方面，各标准要求不同，如固废的镍、铅、镉和水的钒和铬为 0.999，水中钡和铊为 0.995。经 8 个实验室验证，5 种元素标准曲线线性相关性系数均大于等于 0.995，见表 38。确定每批样品分析应绘制标准曲线，标准曲线至少包含 6 个浓度点（含零点），标准曲线的相关系数应不小于 0.995，每 20 个或每批次样品（少于 20 个）应至少分析 1 个标准曲线中间点浓度的标准溶液，其测定结果与标准曲线该点浓度的相对误差应在±10%以内。否则，应重新绘制标准曲线；每批样品至少测定 10%的平行双样，样品数量少于 10 个时，应至少测定 1 个平行双样。平行双样测定的相对偏差应在 20%以内；每批样品至少测定 10%的基体加标样品，样品数量少于 10 个时，应至少测定 1 个基体加标样品。加标回收率应在 70%~130%之间。

(2) 实验室空白方面

参考《水质 钡的测定 石墨炉原子吸收分光光度法》(HJ 602-2011)^[73]、《水质 钒的测定 石墨炉原子吸收分光光度法》(HJ 673-2013)^[74]、《水质 铊的测定 石墨炉原子吸收分光光度法》(HJ 748-2015)^[75]、《水质 铬的测定 火焰原子吸收分光光度法》(HJ 757-2015)、《固体废物 铅和镉的测定 石墨炉原子吸收分光光度法》(HJ 787-2016)^[77]、《固体废物 镍和铜的测定 火焰原子吸收分光光度法》(HJ 751-2015)^[78]等标准，钒、镍和铜、铅和镉元素均规定至少做 2 个实验室空白，钡、铬元素要求至少做 1 个实验室空白；铊、铬、钡、镍和铜元素空白均小于检出限，铅和镉元素要求低于测定下限。经 8 家实验室验证，各目标元素实验室空白测定值均低于本方法检出限，见表 38。本方法确定为每批样品测定 2 个实验室空白，空白的测试结果应小于方法检出限。

表 38 验证单位标准曲线及实验室空白情况

目标元素	实验室编号	标准曲线	相关性系数	实验室空白测定值 (μg/L)
铜	1	$y=0.03349x+0.0146$	0.9996	<0.9
	2	$y=0.0051x+0.00383$	0.9996	<0.9
	3	$y=0.00996x+0.0323$	0.9996	<0.9
	4	$y=0.00764x+0.0119$	0.9999	<0.9
	5	$y=0.0042x-0.0007$	0.9999	<0.9
	6	$y=0.0158x-0.0048$	0.9997	<0.9
	7	$y=0.0102x+0.0095$	0.9993	<0.9
	8	$y=0.00283x+0.00089$	0.9999	<0.9
铅	1	$y=0.0133x+0.0086$	0.9997	<0.7

目标元素	实验室编号	标准曲线	相关性系数	实验室空白测定值 (μg/L)
	2	$y=0.00382x+0.00282$	0.9992	<0.7
	3	$y=0.00377x+0.0209$	0.9995	<0.7
	4	$y=0.0109x+0.0206$	0.9974	<0.7
	5	$y=0.0073x+0.0036$	0.9995	<0.7
	6	$y=0.0049x+0.0018$	0.9996	<0.7
	7	$y=0.0059x+0.0037$	0.9996	<0.7
	8	$y=0.00472x-0.00015$	0.9998	<0.7
	镉	1	$y=0.168x+0.024$	0.9955
2		$y=0.0575x+0.00342$	0.9995	<0.1
3		$y=0.0666x+0.0154$	0.9998	<0.1
4		$y=0.2574x+0.0255$	0.9986	<0.1
5		$y=0.0839x+0.0046$	0.9992	<0.1
6		$y=0.0143x-0.0002$	0.9994	<0.1
7		$y=0.0823x+0.0012$	0.9996	<0.1
8		$y=0.05183x-0.00050$	0.9992	<0.1
镍	1	$y=0.00957x+0.01619$	0.9986	<2
	2	$y=0.00377x+0.00056$	0.9995	<2
	3	$y=0.00599x+0.0278$	0.9995	<2
	4	$y=0.00178x+0.0058$	0.9977	<2
	5	$y=0.0031x-0.0012$	0.9991	<2
	6	$y=0.0059x-0.0052$	0.9994	<2
	7	$y=0.0038x+0.0039$	0.9994	<2
	8	$y=0.00355x+0.00099$	0.9996	<2
铬	1	$y=0.03454x+0.03523$	0.9962	<0.6
	2	$y=0.0122x+0.0067$	0.9991	<0.6
	3	$y=0.0144x+0.0056$	0.9991	<0.6
	4	$y=0.00609x+0.00652$	0.9996	<0.6
	5	$y=0.0231x+0.0087$	0.9991	<0.6
	6	$y=0.0079x+0.0001$	0.9997	<0.6
	7	$y=0.0118x-0.0004$	0.99985	<0.6
	8	$y=0.00710x+0.00026$	0.9997	<0.6

(3) 精密度和正确度方面

参考同类标准《水质 钴的测定 石墨炉原子吸收分光光度法》(HJ 958-2018)《水质 钼和钛的测定 石墨炉原子吸收分光光度法》(HJ 807-2016)和《水质 铬的测定 火焰原子吸收分光光度法》(HJ 757-2015), 并通过 8 个实验室验证结果表明, 验证结果空白加标样品和实际样品加标样品的相对标准偏差小于等于 12%, 测定生活污水可溶性和总量样品中铜、铅、镉、镍、铬元素的实验室间相对标准偏差小于等于 19%。因此本方法对精密度要求: 每批样品至少测定 10% 的平行双样, 样品数量少于 10 个时, 应至少测定 1 个平行

双样。平行双样测定的相对偏差应在 20%以内。

参考上述标准，并通过 8 个实验室验证结果表明，实际样品加标回收率结果为 80.0%~116%，因此本方法对正确度要求：使用有证标准溶液控制测量的准确性，或每批样品至少测定 10%的基体加标样品，样品数量少于 10 个时，应至少测定 1 个基体加标样品。加标回收率应在 70%~130%之间。

6 方法比对

6.1 方法比对方案

根据《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）关于方法比对的要求，新方法标准的目标化合物已有现行环境监测分析方法标准的，应将新方法标准与现行标准进行比对。具有多个现行标准的，综合考虑 4 个原则选择 1 个标准作为比对方法标准。标准编制组对现行相关标准进行筛选，《地下水质量标准》（GB/T 14848-2017）对于地下水样品铜、铅、镉、镍的推荐分析方法为电感耦合等离子体质谱法，《水质 65 种元素的测定 电感耦合等离子体质谱法》（HJ 700-2014）和《水质 32 种元素的测定 电感耦合等离子体发射光谱法》（HJ 776-2015）的适用范围与本标准基本一致且具有正确度高、干扰少、选择性强的特点。因此采取本标准与《水质 65 种元素的测定 电感耦合等离子体质谱法》（HJ 700-2014）和《水质 32 种元素的测定 电感耦合等离子体发射光谱法》（HJ 776-2015）进行方法比对。

6.2 方法比对过程及结论

考虑到本标准的适用范围，本方法与《水质 65 种元素的测定 电感耦合等离子体质谱法》（HJ 700-2014）方法对地下水（沈阳东陵公园内井水）、地表水（沈阳鸟岛处浑河水）和生活污水（满堂污水处理厂出口），进行比对，每个类型样品分别采集 7 个平行样品，分别采用两个方法进行分析。本方法与《水质 32 种元素的测定 电感耦合等离子体发射光谱法》（HJ 776-2015）方法对生活污水（满堂污水处理厂出口），进行比对，每个类型样品分别采集 7 个平行样品，分别采用 2 个方法进行分析。比对结果见表 39~表 41。

表 39 本方法与 HJ 700-2014 方法比对结果

单位：μg/L

样品类型	Cu		Pb		Cd		Ni		Cr	
	本方法	HJ 700-2014	本方法	HJ 700-2014	本方法	HJ 700-2014	本方法	HJ 700-2014	本方法	HJ 700-2014
地下水	8.39	7.61	4.8	4.6	0.061	0.061	14.9	15.1	3.6	3.8
	7.56	7.64	4.5	5.1	0.057	0.062	15.7	16.4	3.6	3.8
	7.57	7.35	4.7	4.8	0.060	0.061	15.9	15.8	3.8	3.7
	7.68	7.37	4.7	5.0	0.061	0.061	14.6	15.9	3.7	3.7
	7.40	7.17	4.7	5.0	0.059	0.059	14.7	15.4	3.7	3.6
	7.01	7.26	4.8	4.8	0.060	0.060	15.6	15.7	3.7	3.7
	7.48	7.59	4.6	4.8	0.061	0.061	15.5	15.2	3.8	3.7

样品类型	Cu		Pb		Cd		Ni		Cr	
	本方法	HJ 700-2014	本方法	HJ 700-2014	本方法	HJ 700-2014	本方法	HJ 700-2014	本方法	HJ 700-2014
地表水	19.0	21.1	9.3	8.4	0.12	0.11	23.2	23.8	6.5	6.8
	19.6	21.5	8.5	8.1	0.11	0.11	23.5	22.6	6.3	6.7
	17.6	18.0	8.3	8.0	0.11	0.11	23.6	22.8	6.5	7.0
	18.9	18.8	8.5	8.2	0.12	0.11	23.4	23.6	6.3	7.1
	21.4	19.8	8.1	8.5	0.12	0.12	23.2	22.3	6.7	6.6
	18.0	18.4	8.2	8.2	0.11	0.11	23.6	22.9	6.7	6.7
	19.1	19.0	8.3	8.3	0.12	0.10	23.3	23.2	6.4	6.2
生活污水	25.8	23.6	12.6	12.7	1.04	1.09	28.2	26.5	8.8	8.9
	25.5	24.7	9.9	9.5	1.14	1.12	29.5	28.4	9.9	9.0
	24.0	23.4	10	10.3	1.04	1.03	28.6	27.5	9.1	10
	24.6	25.5	9.8	8.4	1.15	1.11	29.5	29.9	10	9.4
	24.6	24.9	10.4	9.2	1.12	1.08	30.1	25.5	9.7	9.3
	24.5	25.3	10.1	10	1.08	1.01	28.5	26.7	9.6	10.1
	24.8	25.1	10.4	9.8	1.11	1.12	29.1	29.5	9.6	9.7

表 40 本方法与 HJ 776-2015 方法比对结果

单位: $\mu\text{g/L}$

样品类型	Cu		Pb		Cd		Ni		Cr	
	本方法	HJ 776-2015	本方法	HJ 776-2015	本方法	HJ 776-2015	本方法	HJ 776-2015	本方法	HJ 776-2015
生活污水	25.8	25.7	12.6	13.9	1.04	1.07	28.2	29.7	8.8	9.2
	25.5	26.1	9.9	8.0	1.14	1.12	29.5	32.9	9.9	9.7
	24.0	26.7	10.0	8.3	1.04	1.14	28.6	27.5	9.1	9.1
	24.6	25.6	9.8	9.8	1.15	1.16	29.5	30.1	10	10.4
	24.6	24.4	10.4	13.1	1.12	1.08	30.1	31.1	9.7	10.3
	24.5	25.4	10.1	10.4	1.08	1.11	28.5	29.6	9.6	9.5
	24.8	25.2	10.4	10.5	1.11	1.11	29.1	29.3	9.6	9.8

表 41 本方法与 HJ 700-2014、HJ 776-2015 方法比对

目标元素	样品类型	本方法	HJ 700-2014			HJ 776-2015		
		测定平均值 $A(\mu\text{g/L})$	测定平均值 $B(\mu\text{g/L})$	相对误差 $(A-B)/B$ (%)	配对 t 检验 P 值	测定 平均值 C	相对误差 $(A-C)/C$ (%)	配对 t 检验 P 值
Cu	地下水	7.6	7.4	2.3	0.27	—	—	—
	地表水	19.1	19.5	-2.1	0.41	—	—	—
	生活污水	24.8	25.1	0.81	0.67	25.6	-3.5	0.08
Pb	地下水	4.7	4.9	-4.1	0.10	—	—	—
	地表水	8.5	8.2	2.8	0.21	—	—	—
	生活污水	10.5	10	-4.8	0.16	10.6	-0.94	0.85

目标元素	样品类型	本方法	HJ 700-2014			HJ 776-2015		
		测定平均值 $A(\mu\text{g/L})$	测定平均值 $B(\mu\text{g/L})$	相对误差 $(A-B)/B$ (%)	配对 t 检验 P 值	测定 平均值 C	相对误差 $(A-C)/C$ (%)	配对 t 检验 P 值
Cd	地下水	0.060	0.061	-1.6	0.27	—	—	—
	地表水	0.12	0.11	9.1	0.10	—	—	—
	生活污水	1.10	1.08	1.9	0.29	1.11	-0.90	0.39
Ni	地下水	15.3	15.6	-1.9	0.13	—	—	—
	地表水	23.4	23.0	1.7	0.16	—	—	—
	生活污水	29.1	27.7	5.1	0.08	30.0	-3.0	0.11
Cr	地下水	15.3	15.6	-1.9	0.13	—	—	—
	地表水	23.4	23.0	1.7	0.16	—	—	—
	生活污水	29.1	27.7	5.1	0.08	30.0	-3.0	0.11

注：“—”表示无此项数据。

表 41 表明本方法与 HJ 700-2014 方法对地下水、地表水和生活污水实际样品进行分析比对，及本方法与 HJ 776-2015 法对生活污水实际样品进行分析比对，测定值相对误差在 -3.5%~9.1%，配对 t 检验结果 P 值均大于 0.05，在统计学意义上没有显著性差异。

7 方法验证

7.1 方法验证方案

7.1.1 标准曲线的建立

各验证单位使用统一发放的有证标准溶液配制标准使用液及标准系列，建立标准曲线。按照标准文本所述方法配制标准曲线，标准系列的最高浓度点和最低浓度点可根据单位仪器状况取舍，每条标准曲线至少包含能覆盖样品浓度范围的 6 个浓度点（含零点）。推荐的标准系列见表 19。

7.1.2 方法检出限和测定下限

根据方法原理，本次方法验证需要分别测定可溶性目标元素和目标元素总量的方法检出限，各元素检出限以较高值确定。按 HJ 168-2020 附录 A 中规定的方法确定方法检出限和测定下限。

(1) 可溶性目标元素

各验证单位分别配制 7 个目标元素浓度值或含量为估计方法检出限值 3~5 倍的样品，过滤得 7 个平行试样，按照 HJ 168-2020 附录 A.1.1 中的要求进行测定，计算 7 次平行测定的标准偏差，按照公式（4）计算方法检出限。

(2) 目标元素总量

各验证单位分别配制 7 个目标元素浓度值或含量为估计方法检出限值 3~5 倍的样品，按照目标元素总量试样的制备全程序制备试样，得 7 个目标元素总量平行试样，对 7 个目标元素总量平行试样进行测定。计算测定的标准偏差 S ，按公式（4）计算方法检出限 MDL。

测定下限为方法检出限的 4 倍。

$$MDL = t_{(6,0.99)} \times S \quad (4)$$

式中：MDL——方法检出限；

$t_{(6,0.99)}$ ——3.143；

S ——7 次平行测定的标准偏差。

7.1.3 方法精密度的验证

方法精密度验证包括标准样品测定的精密度和实际样品测定的精密度。标准样品的浓度范围：低浓度选在测定下限附近，中浓度选在曲线中点，高浓度选在曲线最高点 0.9 倍附近。实际样品采用地下水、地表水和生活污水，分别测定可溶态和金属总量。方法精密度的验证见表 42。

表 42 方法精密度验证浓度

单位：μg/L

样品类型	铜	铅	镉	镍	铬
标准溶液（低浓度）	5.0	5.00	0.30	5.00	2.00
标准溶液（中浓度）	50.0	25.0	1.50	25.0	10.0
标准溶液（高浓度）	90.0	45.0	2.50	45.0	18.0
地下水（总量）	6.0	3.3	0.47	6.5	1.9
地下水（可溶态）	5.7	3.5	0.44	6.3	2.1
地表水（总量）	22.4	10.0	1.01	17.4	6.1
地表水（可溶态）	21.9	8.0	0.95	16.7	5.8
生活污水（总量）	47.5	23.8	1.92	24.7	10.3
生活污水（可溶态）	47	24.1	1.78	22.4	9.7

7.1.4 方法正确度的验证

方法正确度分别用有证标准物质和实际样品加标回收率 2 种方法表示。

8 个验证单位使用统一发放的有证标准物质，每个样品平行测定 6 次，计算每个样品的平均值和相对误差。有证标准物质汇总见表 43。

实际样品的选择考虑到本标准主要应用对象为较清洁的水体，故选择了地下水（沈阳东陵公园内井水）、地表水（沈阳鸟岛处浑河水）和生活污水（满堂污水处理厂出口）三类水体为本次验证的实际样品，其中地下水和地表水中有个别目标元素未检出，污水中有个别元素在测定下限附近，标准编制组向其中加入目标元素制作了统一合成实际样品。

8 个验证单位分别测定 5 种目标元素的可溶态和总量的加标回收率，目标元素总量的前处理可根据各单位实际情况选择电加热消解或微波消解。各目标元素加标量见表 44。

表 43 方法准确度验证有证标准物质汇总

目标元素	有证标准样品批号	有证标准样品浓度（mg/L）
铜	GSB 07-1182-2000（201125）	0.198±0.014

目标元素	有证标准样品批号	有证标准样品浓度 (mg/L)
	GSB 07-1182-2000 (201126)	1.07±0.04
	GSB 07-1182-2000 (201124)	1.42±0.07
铅	GSB 07-1183-2000 (201228)	0.0448±0.0025
	GSB 07-1183-2000 (201229)	0.118±0.008
	GSB 07-1183-2000 (201227)	0.378±0.017
镉	GSB 07-1185-2000 (201414)	0.0648±0.0056
	GSB 07-1185-2000 (201413)	0.158±0.006
	GSB 07-1185-2000 (201411)	0.234±0.010
镍	GSB 07-1186-2000 (201515)	0.511±0.031
	GSB 07-1186-2000 (201514)	0.778±0.030
	GSB 07-1186-2000 (201513)	1.20±0.05
铬	GSB 07-1187-2000 (201622)	0.700±0.037
	GSB 07-1187-2000 (201621)	1.21±0.05
	GSB 07-1187-2000 (201623)	1.32±0.06

表 44 方法验证实际样品加标量

样品类型	加标量 (µg/L)				
	铜	铅	镉	镍	铬
地下水	10.0	5.00	0.50	5.00	2.00
地表水	25.0	12.5	1.00	12.5	5.00
生活污水	50.0	25.0	2.00	25.0	10.0

7.2 方法验证过程及结论

7.2.1 方法验证具体过程

2015年5月,按照《水质 铜、铅、镉、镍、铬的测定 石墨炉原子吸收分光光度法》(标准草案)准备标准样品和实验用品,采集了典型地下水、地表水、生活污水样品,与验证单位确定验证时间。在方法验证开始前,组织参加方法验证单位的分析人员熟悉标准草案和方法验证方案,掌握方法原理、操作步骤及方法验证工作流程;准备方法验证所需的试剂和材料。邀请各验证单位分析人员到本实验室,针对样品的前处理过程进行了学习和培训,结合本标准的操作步骤进行了实际演练。经过互动学习交流和培训,使得参与验证的分析人员熟练掌握了本标准基本操作要点和注意事项,为开展方法的实验室间验证做了充分的准备。

2015年5月~2017年6月,标准编制组向各验证单位发放了统一标准样品和实际样品,要求各验证单位按照方法验证报告要求,在规定时间内完成方法检出限、精密度和正确度的测定,并提交方法验证报告。

2017年10月,标准编制组收到各单位的方法验证报告后,标准编制组根据影响方法的精密度和正确度的主要因素和数理统计学要求,汇总方法验证数据,按照《环境监测 分析

方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）的相关规定编写方法验证总报告，确定方法检出限、测定下限、精密度、正确度等方法特性指标。

2020年4月，标准方法技术审查会后，标准编制组根据专家组提出意见，增加国产仪器验证信息，联系2个使用不同品牌国产设备的检测实验室对本方法开展方法验证。验证内容包括方法检出限、测定下限、精密度、正确度等特征指标，以确保本方法的普适性。按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）的相关规定执行并调整。

7.2.2 方法验证结论

7.2.2.1 方法检出限和测定下限

根据《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）附录A中规定：方法检出限值计算出来后，需判断其合理性。对于针对单一组分的分析方法，如果样品浓度不在计算出的方法检出限3~5倍，则应该调整样品浓度重新进行测定。8个实验室验证目标元素方法检出限所用样品浓度均在计算出的方法检出限3~5倍，满足《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）附录A的要求。

8个实验室验证结果表明，本标准的方法检出限和测定下限能够满足相关生态环境质量标准控制限值要求。具体见表45。

表 45 检出限和测定下限验证结果

单位：μg/L

实验室编号		铜	铅	镉	镍	铬
1	检出限	0.7	0.6	0.09	1	0.5
	测定下限	2.8	2.4	0.36	4	2
2	检出限	0.4	0.6	0.08	0.9	0.3
	测定下限	1.6	2.4	0.32	3.6	1.2
3	检出限	0.3	0.4	0.06	0.6	0.5
	测定下限	1.2	1.6	0.24	2.4	2.0
4	检出限	0.7	0.7	0.04	1	0.5
	测定下限	2.8	2.8	0.16	4	2
5	检出限	0.9	0.3	0.03	0.8	0.4
	测定下限	3.6	1.2	0.12	3.2	1.6
6	检出限	0.8	0.4	0.08	0.5	0.6
	测定下限	3.2	1.6	0.32	2.0	2.4
7	检出限	0.7	0.5	0.07	1	0.5
	测定下限	2.8	2.0	0.28	4	2.0
8	检出限	0.7	0.5	0.04	0.9	0.3
	测定下限	2.8	2.0	0.16	3.6	1.2

7.2.2.2 方法精密度

(1) 铜元素

经验证，8个实验室分别对铜元素质量浓度为5.0 μg/L、50.0 μg/L、90.0 μg/L的统一标

准溶液重复测定 6 次：实验室内相对标准偏差分别为 1.1%~4.8%、0.56%~6.4%、0.24%~1.9%；实验室间相对标准偏差分别为 3.3%、3.2%、0.68%；8 个实验室分别对可溶性铜质量浓度为 5.6 $\mu\text{g/L}$ 、22.0 $\mu\text{g/L}$ 、47.4 $\mu\text{g/L}$ 的统一实际样品重复测定 6 次：实验室内相对标准偏差分别为 1.4%~5.7%、0.57%~3.9%、1.1%~3.1%；实验室间相对标准偏差分别为 9.6%、9.1%、3.0%；8 个实验室分别对总铜质量浓度为 5.9 $\mu\text{g/L}$ 、22.6 $\mu\text{g/L}$ 、47.6 $\mu\text{g/L}$ 的统一实际样品重复测定 6 次：实验室内相对标准偏差分别为 0.86%~10%、1.2%~9.2%、1.2%~5.1%；实验室间相对标准偏差分别为 6.9%、9.7%、6.9%；方法精密度满足方法特性指标的要求。

(2) 铅元素

经验证，8 个实验室分别对铅元素质量浓度为 5.0 $\mu\text{g/L}$ 、25.0 $\mu\text{g/L}$ 、45.0 $\mu\text{g/L}$ 的统一标准溶液重复测定 6 次：实验室内相对标准偏差分别为 1.9%~8.6%、0.59%~10%、0.34%~4.7%；实验室间相对标准偏差分别为 2.2%、2.5%和 1.3%；8 个实验室分别对可溶性铅质量浓度为 3.4 $\mu\text{g/L}$ 、8.0 $\mu\text{g/L}$ 、24.1 $\mu\text{g/L}$ 的统一实际样品重复测定 6 次：实验室内相对标准偏差分别为 0.8%~17%、0%~6.4%、0.2%~5.8%；实验室间相对标准偏差分别为 26%、35%、14%；8 个实验室分别对总铅质量浓度为 3.3 $\mu\text{g/L}$ 、9.99 $\mu\text{g/L}$ 、23.5 $\mu\text{g/L}$ 的统一实际样品重复测定 6 次：实验室内相对标准偏差分别为 3.8%~27%、1.2%~23%、1.2%~13%；实验室间相对标准偏差分别为 23%、21%、16%；方法精密度满足方法特性指标的要求。

(3) 镉元素

经验证，8 个实验室分别对镉元素质量浓度为 0.50 $\mu\text{g/L}$ 、1.50 $\mu\text{g/L}$ 、2.50 $\mu\text{g/L}$ 的统一标准溶液重复测定 6 次：实验室内相对标准偏差分别为 1.4%~5.9%、0.54%~4.0%、0.40%~2.7%；实验室间相对标准偏差为 2.5%、1.1%、1.2%；8 个实验室分别对可溶性镉质量浓度为 0.43 $\mu\text{g/L}$ 、0.94 $\mu\text{g/L}$ 、1.80 $\mu\text{g/L}$ 的统一实际样品重复测定 6 次：实验室内相对标准偏差分别为 2.3%~11%、2.5%~3.8%、1.3%~5.4%；实验室间相对标准偏差分别为 13%、5.9%、5.4%；8 个实验室分别对总镉质量浓度为 0.46 $\mu\text{g/L}$ 、0.99 $\mu\text{g/L}$ 、1.92 $\mu\text{g/L}$ 的统一实际样品重复测定 6 次：实验室内相对标准偏差分别为 3.6%~8.1%、3.5%~9.1%、0.70%~7.6%；实验室间相对标准偏差分别为 18%、11%、4.6%；方法精密度满足方法特性指标的要求。

(4) 镍元素

经验证，8 个实验室分别对镍元素质量浓度为 5.0 $\mu\text{g/L}$ 、25.0 $\mu\text{g/L}$ 、45.0 $\mu\text{g/L}$ 的统一标准溶液重复测定 6 次：实验室内相对标准偏差分别为 1.0%~5.5%、0.51%~2.7%、0.27%~2.4%；实验室间相对标准偏差分别为 4.3%、1.9%、0.76%；8 个实验室分别对可溶性镍质量浓度为 6.2 $\mu\text{g/L}$ 、16.8 $\mu\text{g/L}$ 、22.2 $\mu\text{g/L}$ 的统一实际样品重复测定 6 次：实验室内相对标准偏差分别为 2.3%~5.9%、2.0%~6.6%、0.66%~2.5%；实验室间相对标准偏差分别为 12%、7.7%、11%；8 个实验室分别对总镍质量浓度为 6.4 $\mu\text{g/L}$ 、17.4 $\mu\text{g/L}$ 、24.3 $\mu\text{g/L}$ 的统一实际样品重复测定 6 次：实验室内相对标准偏差分别为 2.2%~9.5%、0.97%~11%、0.55%~5.4%；实验室间相对标准偏差分别为 11%、7.5%、10%；方法精密度满足方法特性指标的要求。

(5) 铬元素

经验证，8 个实验室分别对铬元素质量浓度为 2.0 $\mu\text{g/L}$ 、10.0 $\mu\text{g/L}$ 、18.0 $\mu\text{g/L}$ 的统一标准溶液重复测定 6 次：实验室内相对标准偏差分别为 2.0%~9.5%、1.9%~12%、0.83%~3.4%；实验室间相对标准偏差分别为 6.5%、3.5%、1.9%；8 个实验室分别对可溶性铬质量

浓度为 2.2 µg/L、6.1 µg/L、9.8 µg/L 的统一实际样品重复测定 6 次：实验室内相对标准偏差分别为 3.4%~15%、1.2%~8.4%、1.3%~16%；实验室间相对标准偏差分别为 20%、18%、14%；8 个实验室分别对总铬质量浓度为 1.9 µg/L、6.2 µg/L、10.2 µg/L 的统一实际样品重复测定 6 次：实验室内相对标准偏差分别为 2.2%~15%、1.8%~9.2%、0.6%~4.9%；实验室间相对标准偏差分别为 15%、5.2%、3.3%；方法精密度满足方法特性指标的要求。

7.2.3 方法正确度

(1) 铜元素

8 个实验室分别对浓度为 0.198 mg/L±0.014 mg/L、1.08 mg/L±0.04 mg/L、1.42 mg/L±0.07 mg/L 的铜元素有证标准物质重复测定 6 次：相对误差分别为-2.5%~2.5%、-0.93%~2.8%、-3.5%~3.5%；8 个实验室分别对总铜质量浓度为 5.9 µg/L、22.6 µg/L、47.6 µg/L，加标浓度为 10.0 µg/L、25.0 µg/L、50.0 µg/L 的统一实际样品重复测定 6 次：加标回收率分别为 92.0%~113%、93.2%~105%、87.8%~104%；8 个实验室分别对可溶性铜质量浓度为 5.6 µg/L、22.0 µg/L、47.4 µg/L，加标浓度为 10.0 µg/L、25.0 µg/L、50.0 µg/L 的统一实际样品重复测定 6 次：加标回收率分别为 94.0%~108%、96.4%~103%、98.4%~102%；方法准确度满足方法特性指标的要求。

(2) 铅元素

8 个实验室分别对浓度为 0.0448 mg/L±0.0025 mg/L、0.118 mg/L±0.008 mg/L、0.378 mg/L±0.017 mg/L 的铅元素有证标准物质重复测定 6 次：相对误差分别为-1.1%~4.5%、-1.7%~4.2%、-4.8%~2.9%；8 个实验室分别对总铅质量浓度为 3.3 µg/L、9.9 µg/L、23.5 µg/L，加标浓度为 5.00 µg/L、12.5 µg/L、25.0 µg/L 的统一实际样品重复测定 6 次：加标回收率分别为 82.0%~124%、90.4%~116%、89.6%~109%；；8 个实验室分别对可溶性铅质量浓度为 3.4 µg/L、8.0 µg/L、24.1 µg/L，加标浓度为 5.00 µg/L、12.5 µg/L、25.0 µg/L 的统一实际样品重复测定 6 次：加标回收率分别为 86.0%~112%、88.8%~103%、85.2%~103%；方法准确度满足方法特性指标的要求。

(3) 镉元素

8 个实验室分别对浓度为 0.0648 mg/L±0.0056 mg/L、0.158 mg/L±0.006 mg/L、0.234 mg/L±0.010 mg/L 的镉元素有证标准物质重复测定 6 次：相对误差分别为-4.3%~2.3%、-2.5%~2.5%、-3.0%~2.1%；8 个实验室分别对总镉质量浓度为 0.46 µg/L、0.99 µg/L、1.92 µg/L，加标浓度为 0.50 µg/L、1.00 µg/L、2.00 µg/L 的统一实际样品重复测定 6 次：加标回收率分别为 94.0%~116%、94.0%~106%、90.5~108%；8 个实验室分别对可溶性镉质量浓度为 0.43 µg/L、0.94 µg/L、1.80 µg/L，加标浓度为 0.50 µg/L、1.00 µg/L、2.00 µg/L 的统一实际样品重复测定 6 次：加标回收率分别为 94.0%~102%、95.0%~101%、95.5%~103%；方法准确度满足方法特性指标的要求。

(4) 镍元素

8 个实验室分别对浓度为 0.511 mg/L±0.031 mg/L、0.778 mg/L±0.030 mg/L、1.20 mg/L±0.05 mg/L 的镍元素有证标准物质重复测定 6 次：相对误差分别为-3.3%~3.5%、-3.6%~3.1%、-3.3%~3.3%；8 个实验室分别对总镍质量浓度为 6.4 µg/L、17.4 µg/L、24.3

μg/L，加标浓度为 5.00 μg/L、12.5 μg/L、25.0 μg/L 的统一实际样品重复测定 6 次：加标回收率分别为 88.0%~116%、86.4%~112%、81.2%~104%；8 个实验室分别对可溶性镍质量浓度为 6.2 μg/L、16.8 μg/L、22.2 μg/L，加标浓度为 5.00 μg/L、12.5 μg/L、25.0 μg/L 的统一实际样品重复测定 6 次：加标回收率分别为 92.0%~102%、93.6%~106%、80.0%~113%；方法准确度满足方法特性指标的要求。

(5) 铬元素

8 个实验室分别对浓度为 0.700 mg/L±0.037 mg/L、1.21 mg/L±0.05 mg/L、1.32 mg/L±0.06 mg/L 的铬元素有证标准物质重复测定 6 次：相对误差分别为-4.4%~3.7%、-4.1%~1.7%、-3.0%~0.76%；8 个实验室分别对总铬质量浓度为 1.9 μg/L、6.2 μg/L、10.2 μg/L，加标浓度为 2.00 μg/L、5.00 μg/L、10.0 μg/L 的统一实际样品重复测定 6 次：加标回收率分别为 85.0%~115%、84.0%~116%、87.0%~115%；8 个实验室分别对可溶性铬质量浓度为 2.1 μg/L、6.1 μg/L、9.8 μg/L，加标浓度为 2.00 μg/L、5.00 μg/L、10.0 μg/L 的统一实际样品重复测定 6 次：加标回收率分别为 85.0%~105%、92.0%~106%、90.0%~100%；方法准确度满足方法特性指标的要求。

经 8 个实验室验证，本标准的方法检出限、精密度和正确度统计结果能够满足方法特性指标要求。本方法的《方法验证报告》见附件一。

8 与开题报告的差异说明

开题论证会上，将标准名称由《水质 镉、铜的测定 石墨炉原子吸收分光光度法》改为《水质 铜、铅、镉、镍、铬的测定 石墨炉原子吸收分光光度法》，目标元素增加了铅、镍和铬。

标准的适用范围适用于清洁的地表水和地下水，更改为适用于地表水、地下水和生活污水。

9 标准征求意见稿技术审查情况

2020 年 4 月 22 日，生态环境监测司组织专家召开本标准征求意见稿技术审查会，形成如下专家意见：

- (1) 适用范围去掉工业废水；
- (2) 可溶性和总量的检出限合并，取消样品浓缩的检出限；
- (3) 增加有证标准物质质控措施，进一步核实实验室空白的控制值；
- (4) 进一步优化总量消解的前处理方法，基体改进剂改成磷酸氢二铵，金属标准溶液配制改为相应的盐类，适当提高标准储备液中硝酸浓度，优化仪器参考条件；
- (5) 按照 HJ 168-2010、HJ 565-2010 对标准文本及编制说明进行编辑性修改。

标准编制组按照技术审查会专家意见和会议纪要进一步完善标准文本及编制说明。

10 参考文献

- [1] HJ 168-2020,《环境监测分析方法标准制订技术导则》[S].北京:中国生态环境部,2020.
- [2] 环科函〔2009〕10号,《国家环境污染物监测方法标准制修订工作暂行要求》[S].北京:中国环境保护部,2009.
- [3] HJ 565-2010,《环境保护标准编制出版技术指南》,[S].北京:中国环境保护部,2010.
- [4] 国环法规〔2022〕4号,《国家生态环境标准制修订工作规则》,[S].北京:中国生态环境部,2022.
- [5] GB 3838-2002,《地表水环境质量标准》[S].北京:中国环境保护部国家质量监督检验检疫总局,2002.
- [6] GB/T 14848-2017,《地下水质量标准》[S].北京:中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局中国国家标准化管理委员会,2017.
- [7] GB 5749-2006,《生活饮用水卫生标准》[S].北京:中华人民共和国卫生部国家标准化管理委员会,2006.
- [8] GB 5084-2021,《农田灌溉水质标准》[S].北京:生态环境部国家市场监督管理总局,2021.
- [9] GB 8537-2018,《食品安全国家标准饮用天然矿泉水》[S].北京:中华人民共和国国家卫生健康委员会国家市场监督管理总局,2018.
- [10] GB 11607-89,《渔业水质标准》[S].北京:国家环境保护局,1989.
- [11] GB 3097-1997,《海水水质标准》[S].北京:国家环境保护局,1997.
- [12] GB 18918-2002,《城镇污水处理厂排放标准》[S].北京:环境保护部国家质量监督检验检疫总局,2002.
- [13] GB 8978-1996,《污水综合排放标准》[S].北京:国家环境保护局,1996.
- [14] GB 21904-2008,《化学合成类制药工业水污染物排放标准》[S].北京:环境保护部国家质量监督检验检疫总局,2008.
- [15] GB 21900-2008,《电镀污染物排放标准》[S].北京:环境保护部国家质量监督检验检疫总局,2008.
- [16] GB 25466-2010,《铅、锌工业污染物排放标准》[S].北京:环境保护部国家质量监督检验检疫总局,2010.
- [17] GB 26451-2011,《稀土工业污染物排放标准》[S].北京:环境保护部国家质量监督检验检疫总局,2011.
- [18] GB 26452-2011,《钒工业污染物排放标准》[S].北京:环境保护部国家质量监督检验检疫总局,2011.
- [19] GB 28661-2012,《铁矿采选工业污染物排放标准》[S].北京:环境保护部国家质量监督检验检疫总局,2012.
- [20] GB 28666-2012,《铁合金工业污染物排放标准》[S].北京:环境保护部国家质量监督检验检疫总局,2012.
- [21] GB 13456-2012,《钢铁工业水污染排放标准》[S].北京:环境保护部国家质量监督检验检疫总局,2012.

- [22] GB 30484-2013, 《电池工业污染物排放标准》 [S].北京:环境保护部国家质量监督检验检疫总局,2013.
- [23] GB 30486-2013, 《制革及毛皮加工工业污染物排放标准》 [S].北京:环境保护部国家质量监督检验检疫总局,2013.
- [24] GB 30770-2014, 《锡、锑、汞工业污染物排放标准》 [S].北京:环境保护部国家质量监督检验检疫总局,2014.
- [25] GB 31570-2015, 《石油炼制工业污染物排放标准》 [S].北京:环境保护部国家质量监督检验检疫总局,2015.
- [26] GB 31572-2015, 《合成树脂工业污染物排放标准》 [S].北京:环境保护部国家质量监督检验检疫总局,2015.
- [27] GB 31573-2015, 《无机化学工业污染物排放标准》 [S].北京:环境保护部国家质量监督检验检疫总局,2015.
- [28] GB 31574-2015, 《再生铜铝铅锌工业污染物排放标准》 [S].北京:环境保护部国家质量监督检验检疫总局,2015.
- [29] GB 15581-2016, 《烧碱、聚氯乙烯工业污染物排放标准》 [S].北京:环境保护部国家质量监督检验检疫总局,2016.
- [30] EPA method 200.9 Trace Elements in Water, Solids, and Biosolids by Stabilized Temperature Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry.
- [31] EPA method 220.1 Copper (AA, Direct Aspiration)
- [32] EPA method 220.2 Copper (AA, Furnace)
- [33] EPA method 239.1 AA, Direct Aspiration
- [34] EPA method 239.2 Lead (AA, Furnace Technique)
- [35] EPA method 213.1 Cadmium (AA, Direct Aspiration)
- [36] EPA method 213.2 Cadmium (AA, Furnace Technique)
- [37] EPA method 249.1 Nickel (AA, Direct Aspiration)
- [38] EPA method 249.2 Nickel (AA, Furnace)
- [39] EPA method 218.1 Chromium, total (AA, Direct Aspiration)
- [40] EPA method 218.2 Chromium, total (AA, Furnace)
- [41] U.S.APHA 3113 Metals by Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry.
- [42] EPA method 1639 Determination of Trace Elements in Ambient Waters by Stabilized Temperature Graphite Furnance Atomic Absorption.
- [43] ISO 15586-2003 Water Quality- Determination of Trace Elements Using Atomic Absorption Spectrometry with Graphite Furnace.
- [44] HJ 486-2009, 《水质铜的测定 2,9-二甲基-1,10-菲啰啉分光光度法》 [S].北京:中国环境保护部,2000.
- [45] HJ 485-2009, 《水质铜的测定二乙基二硫代氨基甲酸纳分光光度法》 [S].北京:中国环境保护部,2000.
- [46] GB/T 5750.6-2006, 《生活饮用水标准检验方法金属指标》 [S].北京:中华人民共和国卫生

部国家标准化管理委员会,2006.

[47] GB/T 8538-2022,《食品安全国家标准 饮用天然矿泉水检验方法》[S].北京:中华人民共和国国家卫生健康委员会国家市场监督管理总局,2022.

[48] GB/T 7475-1987,《水质铜、锌、铅、镉的测定原子吸收分光光度法》[S].北京:中国环境保护部,1987.

[49] HJ 776-2015,《水质 32 种元素的测定电感耦合等离子原子发射光谱法》[S].北京:中国环境保护部,2015.

[50] HJ 700-2014,《水质 65 种元素的测定电感耦合等离子体质谱法》[S].北京:中国环境保护部,2014.

[51] GB/T 7470-1987,《水质铅的测定双硫脲分光光度法》[S].北京:中国环境保护部,1987.

[52] GB/T 7471-1987,《水质镉的测定双硫脲分光光度法》[S].北京:中国环境保护部,1987.

[53] GB 11912-1989,《水质镍的测定火焰原子吸收分光光度法》[S].北京:中国环境保护部,1989.

[54] GB 11910-1989,《水质镍的测定丁二酮肟分光光度法》[S].北京:中国环境保护部,1989.

[55] HJ 659-2013,《水质氰化物等的测定真空检测管-电子比色法》[S].北京:中国环境保护部,2013.

[56] GB 7466-1987,《水质总铬的测定》[S].北京:中国环境保护部,1987.

[57] DZ/T 0064.18-1993,《地下水水质检验方法催化极谱法测定总铬和六价铬》[S].北京:中华人民共和国地质矿产部,1993.

[58] HJ 757-2015,《水质总铬的测定火焰原子吸收法》[S].北京:中国环境保护部,2015.

[59] 国家环境保护总局.水和废水监测分析方法[M].第四版.北京:中国环境科学出版社,2002

[60] GB 17378.4-2007,《海洋监测规范 第 4 部分:海水分析》[S].北京:中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会,2008.

[61] GB/T 20001.4-2015,《标准编写规则第 4 部分:试验方法标准》[S].北京:中国环境保护部,2001.

[62] GB/T 1.1-2020,《标准化工作导则 第 1 部分:标准化文件的结构和起草规则》[S].北京:国家市场监督管理总局国家标准化管理委员会,2020.

[63] HJ 677-2013,《水质金属总量的消解硝酸消解法》[S].北京:中国环境保护部,2013.

[64] HJ 678-2013,《水质金属总量的消解微波消解法》[S].北京:中国环境保护部,2013.

[65] HJ 91.2-2022,《地表水环境质量监测技术规范》[S].北京:中国生态环境部,2022.

[66] HJ/T 164-2020,《地下水监测技术规范》[S].北京:中国生态环境部,2020.

[67] HJ 493-2009,《水质样品的保存和管理技术规定》[S].北京:中国环境保护部,2009.

[68] 《水质基准与水质标准》[M].北京:中国标准出版社,2004.

[69] 郭士旺.《氯化钠在石墨炉原子吸收法测定铜、铅、镉时的干扰分析》[J],环境研究与监测,2015.6,6(2),28(2):25-28.

[70] 李报厚.《石墨炉原子吸收法测铅与消除干扰的探索》[J],冶金分析,1986,6(4):45-48.

[71] 路学军.《石墨炉原子吸收法测定铅、镉的干扰及消除》[J],环境监测管理与技术,1997,9(3):45-46.

- [72] 郑衍生.《石墨炉原子化器中过渡金属氯化物对铝和镉的干扰及其消除的初步研究》[J], 光谱学与光谱分析,1988,8(5):38-41.
- [73] HJ 602-2011,《水质钡的测定石墨炉原子吸收分光光度法》[S].北京:中国环境保护部,2011.
- [74] HJ 673-2013,《水质钒的测定石墨炉原子吸收分光光度法》[S].北京:中国环境保护部,2013.
- [75] HJ 748-2015,《水质铊的测定石墨炉原子吸收分光光度法》[S].北京:中国环境保护部,2015.
- [76] HJ 757-2015,《水质铬的测定火焰原子吸收分光光度法》[S].北京:中国环境保护部,2015.
- [77] HJ 787-2016,《固体废物铅和镉的测定石墨炉原子吸收分光光度法》[S].北京:中国环境保护部,2016.
- [78] HJ 751-2015,《固体废物镍和铜的测定火焰原子吸收分光光度法》[S].北京:中国环境保护部,2015.
- [79] HJ 91.1-2019,《污水监测技术规范》[S].北京:中国生态环境部, 2019.
- [80] GB 39731-2020,《电子工业水污染物排放标准》[S].北京:中国生态环境部,2021.
- [81] GB 18486-2001,《污水海洋处置工程污染控制标准》[S].北京:国家环境保护总局,2001.
- [82] GB 14470.1-2002,《兵器工业水污染物排放标准火炸药》[S].北京:国家环境保护总局,2002.
- [83] GB 14470.2-2002,《兵器工业水污染物排放标准火工药剂》[S].北京:国家环境保护总局,2002.
- [84] GB 18466-2005,《医疗机构水污染物排放标准》[S].北京:国家环境保护总局,2005.
- [85] GB 20426-2006,《煤炭工业污染物排放标准》[S].北京:国家环境保护总局,2006.
- [86] GB/T 13896-92,《水质铅的测定示波极谱法》[S].北京:国家环境保护总局,1992.
- [87] GB 25463-2010,《油墨工业水污染物排放标准》[S].北京:中国环境保护部,2010.
- [88] GB 25464-2010,《陶瓷工业污染物排放标准》[S].北京:中国环境保护部,2010.
- [89] GB 25467-2010,《铜、镍、钴工业污染物排放标准》[S].北京:中国环境保护部,2010.
- [90] GB 25468-2010,《镁、钛工业污染物排放标准》[S].北京:中国环境保护部,2010.
- [91] GB 26132-2010,《硫酸工业污染物排放标准》[S].北京:中国环境保护部,2010.
- [92] GB 31571-2015,《石油化学工业污染物排放标准》[S].北京:中国环境保护部,2015.
- [93] HJ 491-2019,《土壤和沉积物铜、锌、铅、镍、铬的测定火焰原子吸收分光光度法》[S].北京:国家环境保护总局,2019.
- [94] HJ 958-2018,《水质钴的测定石墨炉原子吸收分光光度法》[S].北京:国家环境保护总局, 2018.
- [95] HJ 807-2016,《水质钼和钛的测定石墨炉原子吸收分光光度法》[S].北京:国家环境保护总局,2016.
- [96] HJ 91.1-2019,《污水监测技术规范》[S].北京:中国生态环境部, 2019.
- [97] EPA method 1637 Determination of Trace Elements in Ambient Waters by Off-Line Chelation Preconcentration and Stabilized Temperature Graphite Furnace Atomic Absorption.

附件一

方法验证报告

方法名称：水质 铜、铅、镉、镍、铬的测定石墨炉原子吸收分光光度法

项目主编单位：辽宁省生态环境监测中心、辽宁省铁岭生态环境监测中心

验证单位：辽宁省大连生态环境监测中心、辽宁省鞍山生态环境监测中心、辽宁省抚顺生态环境监测中心、辽宁省营口生态环境监测中心、辽宁省锦州生态环境监测中心、上海市环境监测中心、辽宁中环环境保护监测有限公司、辽宁中怪检测有限公司

项目负责人及职称：刘畅 工程师

通讯地址：沈阳市东陵区双园路 30 甲-3 号 电话：15804062518

报告编写人及职称：刘畅 工程师

报告日期：2022 年 2 月 22 日

1 验证基本情况及数据结果

1.1 实验室基本情况

按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）的规定（2020年4月以后又根据《环境监测分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2020）的规定进行了完善调整），组织了8个有资质的实验室对《水质 铜、铅、镉、镍、铬的测定 石墨炉原子吸收分光光度法》进行了方法验证。其中实验室1为辽宁省大连生态环境监测中心，实验室2为辽宁省鞍山生态环境监测中心，实验室3为辽宁省抚顺生态环境监测中心，实验室4为辽宁省营口生态环境监测中心，实验室5为辽宁省锦州生态环境监测中心，实验室6为上海市环境监测中心，实验室7为辽宁中环环境保护监测有限公司，实验室8为辽宁中怿检测有限公司。8个验证单位均具有多年金属监测的经验，验证人员均具备石墨炉原子吸收分光光度法测定铜、铅、镉、镍、铬的能力和资质，验证所用仪器设备均在检定期内。

表 1-1 参加验证的人员

实验室编号	姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	工作年限	所在单位名称
1	刘少玉	男	35	工程师	材料学	8	辽宁省大连生态环境监测中心
	彭晓	女	35	工程师	有机化学	10	辽宁省大连生态环境监测中心
2	刘洋	男	31	工程师	应用化学	8	辽宁省鞍山生态环境监测中心
	张乃英	女	53	高工	分析化学	32	
3	陈志强	男	31	中级	分析化学	4	辽宁省抚顺生态环境监测中心
	白艳丽	女	42	高工	环境工程	17	
4	夏阳	男	35	工程师	生物科学	11	辽宁省营口生态环境监测中心
5	汪雁	女	44	高工	化学	20	辽宁省锦州生态环境监测中心
	苏秀娥	女	46	工程师	财会	12	
	张雯博	女	35	高工	化学工程与工艺	11	
6	陈丰	男	47	高工	环境监测	25	上海市环境监测中心
7	刘德国	男	44	工程师	工业分析	22	辽宁中环环境保护监测有限公司
	杨景广	男	46	助理工程师	精密仪器	25	
	王卫星	男	50	高级工程师	化学	25	
8	王丽婷	女	35	工程师	发酵工程	8	辽宁中怿检测有限公司
	金赵明	男	50	高级工程师	化学	20	

表 1-2 消解方式及使用仪器情况

编号	验证实验室	消解方式	仪器名称	规格型号	仪器出厂编号	是否在检定期内
1	辽宁省大连生态环境监测中心	微波	原子吸收光谱仪	VARIAN 220Z	EL03016311	是
			微波消解仪	CEM MARSX	XM3215	
2	辽宁省鞍山生态环境监测中心	电热板	原子吸收分光光度计	ZEEnit700P	150Z7P91245	是
3	辽宁省抚顺生态环境监测中心	电热板	原子吸收分光光度计	ZEEnit700	150Z70127	是
4	辽宁省营口生态环境监测中心	电热板	原子吸收分光光度计	岛津 AA6800	A3046410086 1SA	是
5	辽宁省锦州生态环境监测中心	微波	原子吸收光谱仪	PinAAcle 900T	Ptc15031706	是
			微波消解仪	ETHOS1	131235	
6	上海市环境监测中心	电热板	原子吸收分光光度计	PE700	700S6120103	是
7	辽宁中环环境保护监测有限公司	电热板	原子吸收分光光度计	AFG-990FG	15-0993-01-0 0163/18-990A -02-0035	是
8	辽宁中怿检测有限公司	电热板	原子吸收光谱仪	AA-7090	20100507	是

表 1-3 试剂及标准样品

验证实验室	名称	生产厂家、规格	纯化处理方法	备注
辽宁省大连生态环境监测中心	硝酸	天津市风船化学科技有限公司	无	优级纯
	磷酸氢二铵	天津科密欧	无	优级纯
	硝酸镁	天津科密欧	无	优级纯
	有证标准样品	环境保护部标准样品研究所	无	—
	有证标准溶液	环境保护部标准样品研究所	无	—
辽宁省鞍山生态环境监测中心	硝酸	北京化学试剂研究所	无	优级纯
	磷酸氢二铵	天津科密欧	无	优级纯
	硝酸镁	天津科密欧	无	优级纯
	有证标准样品	环境保护部标准样品研究所	无	—
	有证标准溶液	环境保护部标准样品研究所	无	—
辽宁省抚顺生态环境监测中心	硝酸	国药集团	无	优级纯
	磷酸氢二铵	天津科密欧	无	优级纯
	硝酸镁	天津科密欧	无	优级纯
	有证标准样品	环境保护部标准样品研究所	无	—
	有证标准溶液	环境保护部标准样品研究所	无	—
辽宁省营口生态	硝酸	北京化学试剂研究所	无	优级纯

验证实验室	名称	生产厂家、规格	纯化处理方法	备注
环境监测中心	磷酸氢二铵	天津市光复精细化工研究所	无	优级纯
	硝酸镁	天津科密欧	无	优级纯
	有证标准样品	环境保护部标准样品研究所	无	—
	有证标准溶液	环境保护部标准样品研究所	无	—
辽宁省锦州生态环境监测中心	硝酸	德国默克	无	优级纯
	磷酸氢二铵	天津市光复精细化工研究所	无	优级纯
	硝酸镁	天津科密欧	无	优级纯
	有证标准样品	环境保护部标准样品研究所	无	—
	有证标准溶液	环境保护部标准样品研究所	无	—
上海市环境监测中心	硝酸	国药集团	无	优级纯
	磷酸氢二铵	天津科密欧	无	优级纯
	硝酸镁	天津科密欧	无	优级纯
	有证标准样品	环境保护部标准样品研究所	无	—
	有证标准溶液	环境保护部标准样品研究所	无	—
辽宁中环环境保护监测有限公司	硝酸	北京化学试剂研究所	无	优级纯
	磷酸氢二铵	天津科密欧	无	优级纯
	硝酸镁	天津科密欧	无	优级纯
	有证标准样品	环境保护部标准样品研究所	无	—
	有证标准溶液	环境保护部标准样品研究所	无	—
辽宁中怿检测有限公司	硝酸	北京化学试剂研究所	无	优级纯
	磷酸氢二铵	天津科密欧	无	优级纯
	硝酸镁	天津科密欧	无	优级纯
	有证标准样品	环境保护部标准样品研究所	无	—
	有证标准溶液	环境保护部标准样品研究所	无	—
注：“—”表示无此项内容。				

1.2 标准曲线的验证

各验证单位使用统一发放的有证标准溶液配制标准使用液及标准系列，建立标准曲线。按照标准文本所述方法配制标准曲线，标准系列的最高浓度点和最低浓度点可根据单位仪器状况取舍，每条标准曲线至少包含能覆盖样品浓度范围的6个浓度点（含零点）。验证结果见表1-4。

表 1-4 标准曲线验证结果

目标元素	实验室编号	标准曲线	相关性系数
铜	1	$y=0.03349x+0.0146$	0.9996

目标元素	实验室编号	标准曲线	相关性系数
	2	$y=0.0051x+0.00383$	0.9996
	3	$y=0.00996x+0.0323$	0.9996
	4	$y=0.00764x+0.0119$	0.9999
	5	$y=0.0042x-0.0007$	0.9999
	6	$y=0.0158x-0.0048$	0.9997
	7	$y=0.0102x+0.0095$	0.9993
	8	$y=0.00283x+0.00089$	0.9999
	铅	1	$y=0.0133x+0.0086$
2		$y=0.00382x+0.00282$	0.9992
3		$y=0.00377x+0.0209$	0.9995
4		$y=0.0109x+0.0206$	0.9974
5		$y=0.0073x+0.0036$	0.9995
6		$y=0.0049x+0.0018$	0.9996
7		$y=0.0059x+0.0037$	0.9996
8		$y=0.00472x-0.00015$	0.9998
镉	1	$y=0.168x+0.024$	0.9955
	2	$y=0.0575x+0.00342$	0.9995
	3	$y=0.0666x+0.0154$	0.9998
	4	$y=0.2574x+0.0255$	0.9986
	5	$y=0.0839x+0.0046$	0.9992
	6	$y=0.0143x-0.0002$	0.9994
	7	$y=0.0823x+0.0012$	0.9996
	8	$y=0.05183x-0.00050$	0.9992
镍	1	$y=0.00957x+0.01619$	0.9986
	2	$y=0.00377x+0.00056$	0.9995
	3	$y=0.00599x+0.0278$	0.9995
	4	$y=0.00178x+0.0058$	0.9977
	5	$y=0.0031x-0.0012$	0.9991
	6	$y=0.0059x-0.0052$	0.9994
	7	$y=0.03349x+0.0146$	0.9994
	8	$y=0.0051x+0.00383$	0.9996
铬	1	$y=0.00996x+0.0323$	0.9962
	2	$y=0.00764x+0.0119$	0.9991
	3	$y=0.0042x-0.0007$	0.9991
	4	$y=0.0158x-0.0048$	0.9996
	5	$y=0.0102x+0.0095$	0.9991

目标元素	实验室编号	标准曲线	相关性系数
	6	$y=0.00283x+0.00089$	0.9997
	7	$y=0.0133x+0.0086$	0.99985
	8	$y=0.00382x+0.00282$	0.9997

1.3 方法检出限、测定下限验证结果

可溶性目标元素检出限验证:各验证单位分别配制 7 个目标元素浓度值或含量为估计方法检出限值 3~5 倍的样品,过滤得 7 个平行试样,按照 HJ 168-2020 附录 A.1.1 中的要求进行测定,计算 7 次平行测定的标准偏差,按照公式(1)计算方法检出限。

目标元素总量检出限验证:各验证单位分别配制 7 个目标元素浓度值或含量为估计方法检出限值 3~5 倍的样品,按样品分析全程序,对样品进行消解,对 7 个平行试样进行测定。计算测定的标准偏差 S ,按公式(A.1)计算方法检出限 MDL。测定下限为方法检出限的 4 倍。验证结果见表 1-5~表 1-12。

$$MDL = t_{(6,0.99)} \times S \quad (1.1)$$

式中:MDL——方法检出限;

$t_{(6,0.99)}$ ——3.143;

S ——7 次平行测定的标准偏差。

表 1-5 检出限、测定下限验证结果

验证单位：辽宁省大连生态环境监测中心

测试日期：2017.10

目标元素	测定结果 (µg/L)							测定平均值 (µg/L)	标准偏差 (µg/L)	t值	检出限 (µg/L)	测定下限 (µg/L)
	1	2	3	4	5	6	7					
总铜	2.88	3.27	3.22	2.77	2.87	3.14	2.77	2.99	0.21	3.143	0.7	2.8
可溶性铜	1.79	2.21	2.08	1.86	1.94	2.07	2.21	2.02	0.16	3.143	0.6	2.0
总铅	1.93	1.96	2.27	2.21	2.05	1.88	1.89	2.03	0.16	3.143	0.6	2.4
可溶性铅	1.75	2.13	2.02	1.81	1.99	2.03	2.16	1.98	0.10	3.143	0.5	2.0
总镉	0.343	0.276	0.282	0.324	0.312	0.341	0.298	0.311	0.027	3.143	0.09	0.36
可溶性镉	0.188	0.206	0.211	0.189	0.191	0.184	0.193	0.195	0.010	3.143	0.04	0.16
总镍	4.89	4.57	5.17	4.46	5.20	5.15	5.12	4.93	0.31	3.143	1	4
可溶性镍	3.12	2.83	2.82	2.92	2.74	2.85	3.18	2.92	0.16	3.143	0.6	2.4
总铬	2.11	1.89	2.04	1.72	1.86	1.97	2.14	1.96	0.15	3.143	0.5	2.0
可溶性铬	2.19	1.91	2.18	1.97	1.80	2.11	2.17	2.05	0.015	3.143	0.5	2.0

表 1-6 检出限、测定下限验证结果

验证单位：辽宁省鞍山生态环境监测中心

测试日期：2017.10

目标元素	测定结果 (µg/L)							测定平均 值 (µg/L)	标准偏差 (µg/L)	t值	检出限 (µg/L)	测定下限 (µg/L)
	1	2	3	4	5	6	7					
总铜	1.94	2.21	1.96	1.85	1.93	1.92	2.06	1.98	0.12	3.143	0.4	1.6
可溶性铜	2.06	2.10	1.84	1.96	1.87	2.04	1.92	1.97	0.099	3.143	0.4	1.6
总铅	2.25	2.45	2.08	2.06	2.22	2.37	2.43	2.27	0.16	3.143	0.6	2.4
可溶性铅	2.24	2.38	2.46	2.05	2.31	2.16	2.17	2.25	0.14	3.143	0.5	2.0
总镉	0.307	0.259	0.311	0.256	0.298	0.276	0.301	0.287	0.022	3.143	0.07	0.28
可溶性镉	0.193	0.213	0.211	0.203	0.221	0.198	0.195	0.205	0.010	3.143	0.04	0.16
总镍	4.13	4.40	3.62	3.87	3.99	4.32	4.22	4.08	0.27	3.143	0.9	3.6
可溶性镍	4.05	3.94	4.28	3.71	3.66	3.89	4.15	3.95	0.23	3.143	0.8	3.2
总铬	1.45	1.43	1.27	1.52	1.46	1.55	1.47	1.45	0.090	3.143	0.3	1.2
可溶性铬	1.33	1.58	1.45	1.51	1.47	1.54	1.45	1.48	0.080	3.143	0.3	1.2

表 1-7 检出限、测定下限验证结果

验证单位：辽宁省抚顺生态环境监测中心

测试日期：2017.10

目标元素	测定结果 (µg/L)							测定平均 值 (µg/L)	标准偏差 (µg/L)	t值	检出限 (µg/L)	测定下限 (µg/L)
	1	2	3	4	5	6	7					
总铜	1.21	1.05	1.00	1.06	1.15	0.92	1.08	1.07	0.095	3.143	0.3	1.2
可溶性铜	1.00	1.15	0.98	1.00	1.11	0.87	1.04	1.02	0.092	3.143	0.3	1.2
总铅	1.51	1.43	1.75	1.50	1.70	1.67	1.54	1.59	0.12	3.143	0.4	1.6
可溶性铅	1.62	1.75	1.70	1.88	1.68	1.72	1.90	1.75	0.10	3.143	0.4	1.6
总镉	0.269	0.291	0.312	0.307	0.301	0.288	0.273	0.292	0.016	3.143	0.06	0.24
可溶性镉	0.194	0.191	0.191	0.218	0.201	0.210	0.190	0.199	0.011	3.143	0.04	0.16
总镍	1.91	1.72	2.01	1.60	1.77	1.51	1.85	1.77	0.17	3.143	0.6	2.4
可溶性镍	2.10	1.87	2.05	1.82	1.80	1.96	1.95	1.94	0.11	3.143	0.4	1.6
总铬	1.85	1.63	1.89	1.70	2.05	1.95	1.83	1.84	0.14	3.143	0.5	2.0
可溶性铬	1.70	1.82	1.95	1.89	1.92	2.00	2.14	1.92	0.14	3.143	0.5	2.0

表 1-8 检出限、测定下限验证结果

验证单位：辽宁省营口生态环境监测中心

测试日期：2017.10

目标元素	测定结果 (µg/L)							测定平均 值 (µg/L)	标准偏差 (µg/L)	t值	检出限 (µg/L)	测定下限 (µg/L)
	1	2	3	4	5	6	7					
总铜	3.09	3.30	2.76	2.85	2.94	2.79	3.12	2.98	0.2	3.143	0.7	2.8
可溶性铜	1.98	1.85	1.73	1.81	1.68	1.86	2.02	1.85	0.12	3.143	0.4	1.6
总铅	2.03	2.32	2.34	2.49	2.51	2.32	1.99	2.29	0.20	3.143	0.7	2.8
可溶性铅	2.16	2.42	1.97	1.87	2.1	2.12	2.26	2.13	0.18	3.143	0.6	2.4
总镉	0.171	0.178	0.183	0.198	0.195	0.180	0.177	0.183	0.0099	3.143	0.04	0.16
可溶性镉	0.186	0.193	0.171	0.189	0.168	0.191	0.189	0.187	0.010	3.143	0.04	0.16
总镍	3.95	3.47	3.66	4.14	4.04	4.23	4.04	3.93	0.27	3.143	0.9	3.6
可溶性镍	5.04	4.85	5.33	4.75	4.66	4.47	5.14	4.89	0.30	3.143	1	4
总铬	1.42	1.58	1.39	1.38	1.30	1.46	1.52	1.44	0.093	3.143	0.3	1.2
可溶性铬	1.92	2.16	2.00	2.07	1.82	1.84	1.74	1.94	0.15	3.143	0.5	2.0

表 1-9 检出限、测定下限验证结果

验证单位：辽宁省锦州生态环境监测中心

测试日期：2017.10

目标元素	测定结果 (µg/L)							测定平均 值 (µg/L)	标准偏差 (µg/L)	t值	检出限 (µg/L)	测定下限 (µg/L)
	1	2	3	4	5	6	7					
总铜	2.94	2.63	3.39	3.33	3.39	3.02	3.21	3.13	0.28	3.143	0.9	3.6
可溶性铜	1.92	2.06	1.82	1.75	2.07	1.99	1.89	1.93	0.12	3.143	0.4	1.6
总铅	0.90	0.82	0.98	0.82	0.93	0.96	0.84	0.89	0.067	3.143	0.3	1.2
可溶性铅	0.73	0.90	0.90	0.81	0.90	0.77	0.81	0.83	0.070	3.143	0.3	1.2
总镉	0.151	0.141	0.146	0.159	0.141	0.158	0.145	0.149	0.0050	3.143	0.03	0.12
可溶性镉	0.094	0.109	0.106	0.089	0.111	0.107	0.111	0.104	0.0088	3.143	0.03	0.12
总镍	3.28	3.16	3.32	2.65	2.80	3.09	3.14	3.06	0.25	3.143	0.8	3.2
可溶性镍	3.22	3.29	3.76	3.25	3.28	3.32	3.11	3.32	0.21	3.143	0.7	2.8
总铬	1.84	2.12	1.82	2.04	1.98	2.05	1.89	1.96	0.13	3.143	0.4	1.6
可溶性铬	1.52	1.43	1.40	1.41	1.24	1.32	1.32	1.38	0.091	3.143	0.3	1.2

表 1-10 检出限、测定下限验证结果

验证单位：上海市环境监测中心

测试日期：2017.10

目标元素	测定结果 (µg/L)							测定平均 值 (µg/L)	标准偏差 (µg/L)	t值	检出限 (µg/L)	测定下限 (µg/L)
	1	2	3	4	5	6	7					
总铜	3.22	3.45	3.28	3.23	3.37	3.35	2.69	3.23	0.25	3.143	0.8	3.2
可溶性铜	2.04	2.03	2.31	2.10	2.04	2.28	1.88	2.10	0.15	3.143	0.5	2.0
总铅	1.66	1.73	1.55	1.47	1.52	1.63	1.48	1.58	0.098	3.143	0.4	1.6
可溶性铅	1.48	1.44	1.58	1.43	1.30	1.50	1.46	1.46	0.085	3.143	0.3	1.2
总镉	0.207	0.202	0.197	0.22	0.255	0.241	0.25	0.225	0.024	3.143	0.08	0.32
可溶性镉	0.222	0.195	0.193	0.194	0.202	0.203	0.193	0.200	0.010	3.143	0.04	0.16
总镍	1.71	1.85	1.66	1.52	1.77	1.89	1.63	1.72	0.13	3.143	0.5	2.0
可溶性镍	1.62	1.80	1.56	1.6	1.86	1.70	1.68	1.69	0.11	3.143	0.4	1.6
总铬	2.25	2.36	2.06	1.91	1.89	2.32	2.13	2.13	0.19	3.143	0.6	2.4
可溶性铬	1.88	1.86	2.30	1.95	2.03	1.88	1.98	1.98	0.15	3.143	0.5	2.0

表 1-11 检出限、测定下限验证结果

验证单位：辽宁中环环境保护监测有限公司

测试日期：2020.9

目标元素	测定结果 (µg/L)							测定平均 值 (µg/L)	标准偏差 (µg/L)	t值	检出限 (µg/L)	测定下限 (µg/L)
	1	2	3	4	5	6	7					
总铜	3.14	2.8	3.02	2.82	3.22	3.16	2.69	2.98	0.21	3.143	0.7	2.8
可溶性铜	1.84	1.82	1.92	2.12	2.08	2.10	1.84	1.96	0.14	3.143	0.5	2.0
总铅	2.08	2.10	1.80	2.01	2.12	2.18	2.16	2.06	0.13	3.143	0.5	2.0
可溶性铅	1.90	2.00	1.80	1.88	2.07	2.16	2.08	1.98	0.013	3.143	0.5	2.0
总镉	0.330	0.317	0.321	0.287	0.290	0.280	0.279	0.301	0.021	3.143	0.07	0.28
可溶性镉	0.194	0.180	0.210	0.213	0.214	0.200	0.181	0.199	0.014	3.143	0.05	0.20
总镍	5.03	4.94	4.80	4.66	4.51	4.60	5.37	4.84	0.30	3.143	1	4
可溶性镍	2.26	1.89	2.06	2.03	2.23	1.94	1.91	2.05	0.015	3.143	0.5	2.0
总铬	1.96	2.04	1.79	1.89	1.84	2.15	2.14	1.97	0.14	3.143	0.5	2.0
可溶性铬	1.84	1.92	2.10	1.82	2.02	2.11	2.17	2.00	0.14	3.143	0.5	2.0

表 1-12 检出限、测定下限验证结果

验证单位：辽宁中怿检测有限公司

测试日期：2020.10

目标元素	测定结果 (µg/L)							测定平均 值 (µg/L)	标准偏差 (µg/L)	t值	检出限 (µg/L)	测定下限 (µg/L)
	1	2	3	4	5	6	7					
总铜	3.14	2.74	3.11	3.25	3.18	3.21	2.81	3.06	0.20	3.143	0.7	2.8
可溶性铜	2.12	2.19	1.88	2.12	2.15	2.18	1.79	2.06	0.16	3.143	0.6	2.4
总铅	1.77	1.62	1.50	1.88	1.72	1.52	1.58	1.66	0.14	3.143	0.5	2.0
可溶性铅	1.58	1.76	1.77	1.64	1.49	1.61	1.56	1.63	0.10	3.143	0.4	1.6
总镉	0.202	0.195	0.183	0.189	0.214	0.192	0.176	0.193	0.012	3.143	0.04	0.16
可溶性镉	0.195	0.204	0.201	0.213	0.185	0.187	0.203	0.198	0.0099	3.143	0.04	0.16
总镍	4.52	4.12	4.01	3.89	4.66	4.13	4.40	4.25	0.28	3.143	0.9	3.6
可溶性镍	2.84	3.22	2.83	2.85	3.14	2.83	3.11	2.97	0.16	3.143	0.6	2.4
总铬	1.46	1.42	1.45	1.35	1.29	1.26	1.32	1.36	0.080	3.143	0.3	1.2
可溶性铬	1.43	1.59	1.42	1.53	1.35	1.43	1.49	1.46	0.080	3.143	0.3	1.2

1.4 方法精密度测试验证结果

1.4.1 空白加标精密度验证结果

8个验证单位对浓度为5.0 μg/L、50.0 μg/L、90.0 μg/L的铜标准溶液，浓度为5.0 μg/L、25.0 μg/L、45.0 μg/L的铅标准溶液，浓度为0.30 μg/L、1.50 μg/L、2.50 μg/L的镉标准溶液，浓度为5.0 μg/L、25.0 μg/L、45.0 μg/L的镍标准溶液，浓度为2.0 μg/L、10.0 μg/L、18.0 μg/L的铬标准溶液进行方法精密度测定，测试数据见表1-13~表1-20。

表 1-13 精密度验证结果（空白加标样品）

验证单位：辽宁省大连生态环境监测中心

测试日期：2017.10

目标元素	加标浓度 (μg/L)	测定结果 (μg/L)						测定平均值 (μg/L)	标准偏差 (μg/L)	相对标准偏差 (%)
		1	2	3	4	5	6			
铜	5.0	5.0	5.1	5.3	5.4	5.0	5.3	5.2	0.17	3.3
	50.0	51.9	51.4	51.5	48.3	50.5	50.7	50.7	1.3	2.6
	90.0	88.2	91.9	88.5	91.8	90.6	89.2	90	1.6	1.8
铅	5.0	5.2	5.3	5.0	5.1	4.9	4.9	5.1	0.16	3.2
	25.0	24.7	25.1	24.0	24.9	23.9	25.6	24.7	0.65	2.6
	45.0	45.5	46.3	45.2	45.0	44.0	47.2	45.5	1.1	2.4
镉	0.30	0.31	0.29	0.31	0.32	0.30	0.30	0.3	0.01	3.3
	1.50	1.46	1.48	1.56	1.56	1.45	1.49	1.5	0.049	3.3
	2.50	2.50	2.56	2.54	2.42	2.45	2.6	2.51	0.068	2.7
镍	5.0	5.1	4.9	4.9	4.9	5.2	4.9	5.0	0.13	2.6
	25.0	25.3	25.1	26.0	25.8	25.5	25.6	25.6	0.33	1.3
	45.0	46.4	44.5	44.4	46.4	46.7	44.5	45.5	1.1	2.5
铬	2.0	2.0	2.1	2.1	2.1	2.2	2.0	2.1	0.075	3.6
	10.0	10.1	10.3	10.1	10.5	10.2	10.9	10.4	0.31	3.0
	18.0	19.2	18.5	18.9	19.3	19.1	18.7	19.0	0.31	1.6

表 1-14 精密度验证结果（空白加标样品）

验证单位：辽宁省鞍山生态环境监测中心

测试日期：2017.10

目标元素	加标浓度 (μg/L)	测定结果 (μg/L)						测定平均值 (μg/L)	标准偏差 (μg/L)	相对标准偏差 (%)
		1	2	3	4	5	6			
铜	5.0	4.7	4.7	4.7	4.9	4.8	4.8	4.8	0.082	1.7
	50.0	48.8	50.0	48.5	48.8	48.7	49.1	49.0	0.53	1.1
	90.0	89.3	89.8	88.8	88.2	90.0	87.0	88.8	1.1	1.2

目标元素	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	测定结果 ($\mu\text{g/L}$)						测定平均值 ($\mu\text{g/L}$)	标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)	相对标准偏差 (%)
		1	2	3	4	5	6			
铅	5.0	5.0	4.9	5.0	4.9	4.8	4.8	4.9	0.089	1.8
	25.0	25.0	25.1	24.9	24.3	24.7	24.3	24.7	0.35	1.4
	45.0	45.0	45.0	44.7	44.4	44.8	43.8	44.6	0.46	1.0
镉	0.30	0.27	0.30	0.30	0.29	0.30	0.28	0.29	0.012	4.1
	1.50	1.51	1.50	1.52	1.47	1.50	1.52	1.5	0.019	1.3
	2.50	2.51	2.52	2.57	2.61	2.57	2.53	2.55	0.038	1.5
镍	5.0	4.9	4.8	4.8	4.7	4.6	4.7	4.8	0.10	2.1
	25.0	24.6	25.2	24.7	24.5	24.0	24.1	24.5	0.44	1.8
	45.0	44.8	44.8	44.6	44.2	44.4	44.2	44.5	0.28	0.63
铬	2.0	2.0	2.2	2.2	2.2	2.1	2.1	2.1	0.081	3.9
	10.0	10.1	10.4	10.9	10.4	10.7	10.7	10.5	0.29	2.8
	18.0	18.2	18.3	18.6	18.4	17.2	17.2	18.0	0.62	3.4

表 1-15 精密度验证结果 (空白加标样品)

验证单位: 辽宁省抚顺生态环境监测中心

测试日期: 2017.10

目标元素	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	测定结果 ($\mu\text{g/L}$)						测定平均值 ($\mu\text{g/L}$)	标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)	相对标准偏差 (%)
		1	2	3	4	5	6			
铜	5.0	4.6	4.6	4.6	4.7	4.7	4.8	4.7	0.082	1.7
	50.0	50.7	50.6	51.1	51.3	51.2	50.4	50.9	0.37	0.73
	90.0	90.5	90.3	90.2	90.5	90.1	90.7	90.4	0.22	0.24
铅	5.0	5.1	5.2	4.9	5.2	5.1	4.9	5.1	0.14	2.7
	25.0	25.5	25.2	25.5	25.2	25.2	25.2	25.3	0.15	0.59
	45.0	44.5	44.9	44.6	44.7	44.8	44.8	44.7	0.15	0.34
镉	0.30	0.29	0.28	0.32	0.30	0.27	0.29	0.29	0.017	5.9
	1.50	1.47	1.48	1.48	1.49	1.49	1.51	1.49	0.014	0.40
	2.50	2.44	2.50	2.54	2.58	2.59	2.54	2.53	0.055	2.2
镍	5.0	5.0	5.0	5.0	4.9	4.9	5.0	5.0	0.052	1.0
	25.0	25.5	25.3	25.1	25.3	25.2	25.3	25.3	0.13	0.51
	45.0	44.7	44.9	44.9	45.0	44.9	44.7	44.8	0.12	0.27
铬	2.0	2.1	2.1	2.1	2.0	2.0	2.0	2.0	0.054	2.7
	10.0	10.4	10.9	10.4	10.7	10.7	10.5	10.6	0.20	1.9

目标元素	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	测定结果 ($\mu\text{g/L}$)						测定平均值 ($\mu\text{g/L}$)	标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)	相对标准偏差 (%)
		1	2	3	4	5	6			
	18.0	18.1	18.4	18.2	18.0	18.0	18.1	18.1	0.15	0.83

表 1-16 精密度验证结果 (空白加标样品)

验证单位: 辽宁省营口生态环境监测中心

测试日期: 2017.10

目标元素	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	测定结果 ($\mu\text{g/L}$)						测定平均值 ($\mu\text{g/L}$)	标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)	相对标准偏差 (%)
		1	2	3	4	5	6			
铜	5.0	4.8	4.6	4.9	5.2	4.9	4.6	4.8	0.23	4.8
	50.0	53.5	48.9	48.2	48.5	54.1	46.0	49.9	3.2	6.4
	90.0	88.2	88.3	91.6	90.5	89.4	92.1	90.0	1.7	1.9
铅	5.0	5.2	5.8	4.9	4.6	5.2	4.7	5.1	0.44	8.6
	25.0	23.5	20.5	25.8	24.0	22.0	27.2	23.8	2.4	10
	45.0	43.2	44.1	46.8	47.7	45.0	42.3	44.8	2.1	4.7
镉	0.30	0.28	0.29	0.29	0.31	0.31	0.29	0.29	0.012	4.2
	1.50	1.47	1.44	1.54	1.56	1.59	1.47	1.51	0.060	4.0
	2.50	2.40	2.42	2.44	2.55	2.52	2.45	2.46	0.059	2.4
镍	5.0	5.1	5.0	4.8	4.8	4.6	5.2	4.9	0.22	4.5
	25.0	25.6	25.3	24.2	24.9	25.0	25.1	25.0	0.47	1.9
	45.0	45.3	44.2	44.8	44.8	45.2	44.6	44.8	0.40	0.89
铬	2.0	1.8	2.0	1.8	1.8	1.9	2.2	1.9	0.16	8.4
	10.0	9.8	9.4	9.5	10.5	9.8	10.3	9.9	0.44	4.4
	18.0	17.9	17.6	18.3	18.5	17.7	17.9	18.0	0.35	1.9

表 1-17 精密度验证结果 (空白加标样品)

验证单位: 辽宁省锦州生态环境监测中心

测试日期: 2017.10

目标元素	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	测定结果 ($\mu\text{g/L}$)						测定平均值 ($\mu\text{g/L}$)	标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)	相对标准偏差 (%)
		1	2	3	4	5	6			
铜	5.0	4.8	4.8	4.8	4.9	5.0	5.0	4.9	0.098	2.0
	50.0	49.7	49.7	50.2	49.6	50.1	49.5	49.8	0.28	0.56

目标元素	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	测定结果 ($\mu\text{g/L}$)						测定平均值 ($\mu\text{g/L}$)	标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)	相对标准偏差 (%)
		1	2	3	4	5	6			
	90.0	89.6	89.8	89.9	89.9	90.2	90.2	89.9	0.23	0.26
铅	5.0	5.2	5.2	5.2	5.1	5.0	4.9	5.1	0.13	2.5
	25.0	25.0	25.4	25.3	25.0	24.9	25.7	25.3	0.31	1.2
	45.0	43.5	43.8	44.9	45.8	42.5	45.9	44.4	1.4	3.2
镉	0.30	0.29	0.29	0.29	0.29	0.28	0.29	0.29	0.0041	1.4
	1.50	1.51	1.51	1.52	1.53	1.51	1.52	1.52	0.0082	0.54
	2.50	2.49	2.47	2.48	2.47	2.48	2.46	2.48	0.010	0.40
镍	5.0	5.9	5.6	5.0	5.5	5.5	5.7	5.5	0.30	5.5
	25.0	24.6	25.6	25.6	26.1	26.4	25.4	25.6	0.62	2.4
	45.0	44.1	44.5	44.8	43.9	45.5	45.6	44.7	0.71	1.6
铬	2.0	2.3	2.0	2.0	1.7	2.1	2.0	2.0	0.19	9.5
	10.0	11.8	9.8	11.8	9.4	8.8	10.5	10.4	1.3	12
	18.0	18.3	18.4	18.7	17.3	18.3	18.4	18.2	0.48	2.6

表 1-18 精密度验证结果 (空白加标样品)

验证单位: 上海市环境监测中心

测试日期: 2017.10

目标元素	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	测定结果 ($\mu\text{g/L}$)						测定平均值 ($\mu\text{g/L}$)	标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)	相对标准偏差 (%)
		1	2	3	4	5	6			
铜	5.0	4.9	4.8	4.8	5.0	5.0	5.0	4.9	0.098	2.0
	50.0	51.4	50.0	50.3	50.8	51.0	50.8	50.7	0.50	0.99
	90.0	88.7	90.1	88.3	88.6	90.0	90.0	89.3	0.83	0.93
铅	5.0	5.0	4.8	5.0	5.1	4.8	4.9	4.9	0.12	2.5
	25.0	25.2	25.2	24.6	25.2	24.3	25.2	24.9	0.40	1.6
	45.0	45.2	45.3	45.5	44.5	45.2	45.7	45.2	0.41	0.91
镉	0.30	0.30	0.29	0.29	0.30	0.30	0.30	0.30	0.0052	1.7
	1.50	1.49	1.48	1.51	1.51	1.49	1.5	1.5	0.012	0.8
	2.50	2.43	2.48	2.49	2.50	2.51	2.51	2.49	0.030	1.2
镍	5.0	4.7	5.1	4.7	5.2	5.0	5.1	5.0	0.22	4.4
	25.0	26.0	24.2	24.3	24.6	24.5	25.2	24.8	0.68	2.7
	45.0	44.8	44.3	45.4	44.1	45.2	44.5	44.7	0.51	1.1
铬	2.0	2.1	2.0	2.3	2.4	2.0	2.2	2.2	0.16	7.3

目标元素	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	测定结果 ($\mu\text{g/L}$)						测定平均值 ($\mu\text{g/L}$)	标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)	相对标准偏差 (%)
		1	2	3	4	5	6			
	10.0	9.5	9.6	10.0	9.3	9.4	9.6	9.6	0.24	2.5
	18.0	18.7	18.0	18.7	17.2	17.7	18.1	18.1	0.58	3.2

表 1-19 精密度验证结果 (空白加标样品)

验证单位: 辽宁中环环境保护监测有限公司

测试日期: 2021.6

目标元素	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	测定结果 ($\mu\text{g/L}$)						测定平均值 ($\mu\text{g/L}$)	标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)	相对标准偏差 (%)
		1	2	3	4	5	6			
铜	5.0	4.6	4.9	5.0	4.8	4.6	4.6	4.8	0.18	3.8
	50.0	53.1	52.2	55	55.4	53.7	55.8	54.2	1.4	2.6
	90.0	89.2	89.3	88.8	89	88.5	91.0	89.3	0.88	0.99
铅	5.0	5.0	5.0	4.9	5.2	5.2	5.1	5.1	0.12	2.4
	25.0	26.4	25.7	26.2	26.1	25.9	25.3	25.9	0.39	1.5
	45.0	46.8	46.3	44.8	47.0	46.0	46.0	46.2	0.78	1.7
镉	0.30	0.31	0.30	0.30	0.30	0.30	0.31	0.30	0.0052	1.7
	1.50	1.52	1.54	1.51	1.57	1.5	1.55	1.53	0.026	1.7
	2.50	2.57	2.46	2.47	2.56	2.51	2.44	2.50	0.054	2.2
镍	5.0	5.2	5.0	4.9	5.1	4.9	5.4	5.1	0.19	3.8
	25.0	26.1	25.4	26.9	26.1	25.6	26.0	26.0	0.52	2.0
	45.0	45.8	46.3	44.5	44.6	44.3	45.8	45.2	0.85	1.9
铬	2.0	1.9	1.9	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	0.052	2.8
	10.0	10.2	10.4	10.4	10	10.6	10.5	10.4	0.22	2.1
	18.0	18.0	17.8	18.1	18.5	17.9	17.7	18.0	0.28	1.6

表 1-20 精密度验证结果 (空白加标样品)

验证单位: 辽宁中怪检测有限公司

测试日期: 2021.6

目标元素	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	测定结果 ($\mu\text{g/L}$)						测定平均值 ($\mu\text{g/L}$)	标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)	相对标准偏差 (%)
		1	2	3	4	5	6			
铜	5.0	5.0	5.1	5.1	5.0	5.1	5.0	5.0	0.055	1.1

目标元素	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	测定结果 ($\mu\text{g/L}$)						测定平均值 ($\mu\text{g/L}$)	标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)	相对标准偏差 (%)
		1	2	3	4	5	6			
	50.0	48.7	49.6	49.7	49.7	49.5	49.9	49.5	0.42	0.85
	90.0	90.7	90.8	90.4	90.5	90.6	90.6	90.6	0.14	0.15
铅	5.0	5.4	5.2	5.3	5.3	5.2	5.1	5.2	0.10	1.9
	25.0	25.5	25.5	25.1	24.9	25.3	25.0	25.2	0.26	1.0
	45.0	44.7	45.7	44.9	45.7	44.8	45.6	45.2	0.48	1.1
镉	0.30	0.32	0.32	0.30	0.31	0.31	0.32	0.31	0.0080	2.6
	1.50	1.49	1.48	1.47	1.49	1.5	1.48	1.48	0.01	0.68
	2.50	2.54	2.48	2.44	2.55	2.41	2.51	2.49	0.056	2.2
镍	5.0	5.0	4.9	5.0	5.0	4.8	4.9	4.9	0.082	1.7
	25.0	25.5	25.4	25	24.9	25.5	25.6	25.3	0.29	1.1
	45.0	45.7	45.4	45.8	45.2	44.7	44.7	45.2	0.48	1.1
铬	2.0	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.0	2.1	0.041	2.0
	10.0	9.6	10.2	9.9	9.8	10.0	9.8	9.9	0.20	2.0
	18.0	18.7	18.0	17.8	17.9	17.9	18.0	18.0	0.33	1.8

1.4.2 实际样品精密度验证结果

8个验证单位分别对3个加标的实际样品进行验证,3个实际样品分别为地表水(沈阳鸟岛处浑河水)、地下水(沈阳东陵公园内地下水和污水)和生活污水(某主要处理生活污水的污水处理厂出口水),实际样品精密度验证数据见表1-21~表1-36。

表1-21 精密度验证结果(实际样品-总量)

验证单位:辽宁省大连生态环境监测中心

测试日期:2017.10

目标元素	样品类型	测定结果 ($\mu\text{g/L}$)						测定平均值 ($\mu\text{g/L}$)	标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)	相对标准偏差 (%)
		1	2	3	4	5	6			
铜	地下水	5.5	6.3	5.9	5.7	5.9	5.5	5.8	0.30	5.2
	地表水	23.2	22.7	24.0	21.1	21.3	25.7	23.0	1.7	7.4
	生活污水	50.2	51.0	52.0	47.3	48.3	50.3	49.9	1.7	3.4
铅	地下水	3.1	2.7	2.4	2.9	3.2	3.2	2.9	0.32	11
	地表水	6.3	6.4	6.6	6.1	5.6	5.6	6.1	0.42	6.9
	生活污水	23.9	23.7	26.2	25.5	22.7	25.0	24.5	1.3	5.3
镉	地下水	0.38	0.33	0.36	0.36	0.38	0.40	0.37	0.27	9.6

目标元素	样品类型	测定结果 (µg/L)						测定平均值 (µg/L)	标准偏差 (µg/L)	相对标准偏差 (%)
		1	2	3	4	5	6			
	地表水	0.87	0.97	0.93	0.91	0.95	0.89	0.92	0.037	4.0
	生活污水	1.96	1.93	1.96	2.02	1.93	1.96	1.96	0.033	1.7
镍	地下水	6.1	5.4	6.2	6.4	5.6	6.1	6.0	0.38	6.3
	地表水	16.7	17.5	17.1	16.7	17.2	17.6	17.1	0.38	2.2
	生活污水	23.1	22.1	22.6	21.3	21.3	21.8	22.0	0.72	3.3
铬	地下水	1.8	1.8	2.0	1.8	1.9	1.7	1.8	0.071	3.9
	地表水	6.3	6.3	6.2	6.6	6.6	6.2	6.4	0.19	3.0
	生活污水	10.2	10.2	10.8	10.1	10.5	10.8	10.4	0.31	3.0

表 1-22 精密度验证结果 (实际样品-可溶态)

验证单位: 辽宁省大连生态环境监测中心

测试日期: 2017.10

目标元素	样品类型	测定结果 (µg/L)						测定平均值 (µg/L)	标准偏差 (µg/L)	相对标准偏差 (%)
		1	2	3	4	5	6			
铜	地下水	5.6	5.9	5.6	5.8	6.0	5.5	5.7	0.20	3.5
	地表水	22.3	22.1	20.2	22.2	22.3	22.1	21.9	0.82	4.7
	生活污水	48.2	47.8	48.6	48.3	47.1	47.5	47.9	0.56	1.2
铅	地下水	3.0	2.6	2.8	3.2	2.5	3.0	2.8	0.27	9.6
	地表水	6.0	5.8	6.3	5.5	5.9	5.7	5.9	0.27	4.6
	生活污水	24.7	24.0	23.4	24.5	24.0	23.7	24.0	0.48	2
镉	地下水	0.34	0.36	0.37	0.46	0.38	0.35	0.38	0.043	11
	地表水	0.90	0.91	0.97	0.92	0.91	0.93	0.92	0.025	2.7
	生活污水	1.87	1.88	1.86	1.88	1.83	1.90	1.87	0.024	1.3
镍	地下水	5.7	5.8	5.8	6.0	5.7	6.1	5.8	0.16	2.8
	地表水	16.1	15.3	15.4	16.0	15.8	15.6	15.7	0.32	2.0
	生活污水	21.4	21.3	21.6	22.4	21.8	22.6	21.8	0.54	2.5
铬	地下水	2.7	2.5	2.6	2.8	2.7	2.8	2.7	0.12	4.4
	地表水	7.6	7.6	7.7	7.5	7.8	7.6	7.6	0.10	1.3
	生活污水	12.5	12.8	12.6	12.6	12.3	12.7	12.6	0.17	1.3

表 1-23 精密度验证结果（实际样品-总量）

验证单位：辽宁省鞍山生态环境监测中心

测试日期：2017.10

目标元素	样品类型	测定结果 (µg/L)						测定平均值 (µg/L)	标准偏差 (µg/L)	相对标准偏差 (%)
		1	2	3	4	5	6			
铜	地下水	5.8	5.7	5.4	5.0	5.4	5.8	5.5	0.31	5.6
	地表水	24.8	23.5	23.7	24.4	25.2	24.0	24.3	0.66	2.7
	生活污水	48.4	50.1	48.3	50.7	51.5	49.8	49.8	1.3	2.6
铅	地下水	3.2	2.7	3.2	3.1	2.8	2.8	3.0	0.23	7.7
	地表水	14.5	13.3	14.6	12.6	12.9	13.8	13.6	0.83	6.1
	生活污水	30.4	31.5	32.6	29.3	29.7	30.1	30.6	1.2	3.9
镉	地下水	0.54	0.58	0.61	0.62	0.50	0.58	0.57	0.045	7.9
	地表水	1.09	1.14	1.05	1.14	1.17	1.2	1.13	0.054	4.8
	生活污水	1.84	1.78	1.92	1.87	1.84	1.86	1.85	0.046	2.5
镍	地下水	5.7	5.6	5.3	5.5	5.8	5.8	5.6	0.19	3.4
	地表水	15.6	14.5	16.7	16.2	14.4	14.8	15.4	0.95	6.2
	生活污水	23.7	25.9	25.0	25.9	26.2	25.6	25.4	0.92	3.6
铬	地下水	1.9	1.9	1.9	1.8	1.9	1.9	1.9	0.041	2.2
	地表水	6.8	5.3	6.1	5.7	6.3	6.6	6.1	0.56	9.2
	生活污水	10.8	10.5	10.5	10.5	10.7	10.9	10.6	0.18	1.7

表 1-24 精密度验证结果（实际样品-可溶态）

验证单位：辽宁省鞍山生态环境监测中心

测试日期：2017.10

目标元素	样品类型	测定结果 (µg/L)						测定平均值 (µg/L)	标准偏差 (µg/L)	相对标准偏差 (%)
		1	2	3	4	5	6			
铜	地下水	6.4	5.7	5.6	5.8	5.6	5.5	5.8	0.33	5.7
	地表水	23.9	23.5	23.4	24.5	23.4	24.9	23.9	0.63	2.6
	生活污水	49.3	50.4	48.1	47.9	47.0	50.6	48.9	1.5	3.1
铅	地下水	3.1	3.0	2.9	3.1	2.9	2.9	3.0	0.098	3.3
	地表水	10.3	10.3	10.0	10.2	10.1	9.9	10.1	0.16	1.6
	生活污水	30.3	27.0	29.5	28.9	29.5	29.1	29.0	1.1	3.8
镉	地下水	0.51	0.52	0.53	0.50	0.51	0.50	0.51	0.012	2.4

目标元素	样品类型	测定结果 (µg/L)						测定平均值 (µg/L)	标准偏差 (µg/L)	相对标准偏差 (%)
		1	2	3	4	5	6			
	地表水	0.98	1.06	1.01	1.02	0.97	1.01	1.01	0.032	3.2
	生活污水	1.71	1.69	1.74	1.75	1.64	1.67	1.70	0.042	2.5
镍	地下水	5.3	5.6	5.4	5.3	5.0	5.3	5.3	0.19	3.6
	地表水	15.3	15.5	16.5	15.6	15.5	15.0	15.6	0.50	3.2
	生活污水	24.9	25.6	25.4	25.4	25.7	25.6	25.4	0.29	1.1
铬	地下水	1.9	2.0	1.9	2.2	1.9	1.9	2.0	0.12	6.0
	地表水	4.7	4.6	4.8	5.5	5.4	4.6	4.9	0.41	8.4
	生活污水	9.2	9.3	9.1	8.6	9.1	9.0	9.0	0.24	2.7

表 1-25 精密度验证结果 (实际样品-总量)

验证单位: 辽宁省抚顺生态环境监测中心

测试日期: 2017.10

目标元素	标准系列 浓度 (µg/L)	测定结果 (µg/L)						测定平均值 (µg/L)	标准偏差 (µg/L)	相对标准偏差 (%)
		1	2	3	4	5	6			
铜	地下水	5.7	5.7	5.8	5.7	5.9	5.7	5.8	0.084	1.4
	地表水	22.5	21.1	22.2	20.2	23.3	20.3	21.6	1.3	6.0
	生活污水	49.3	51.6	50.8	52.8	50.0	49.7	50.7	1.3	2.6
铅	地下水	3.9	2.8	2.6	2.7	4.6	4.5	3.5	0.93	27
	地表水	8.1	10.9	7.8	7.9	12.7	12.2	9.9	2.3	23
	生活污水	18.2	16.0	15.5	17.2	18.9	14.8	16.8	1.6	9.5
镉	地下水	0.47	0.43	0.37	0.41	0.45	0.44	0.43	0.035	8.1
	地表水	0.93	0.94	0.81	0.93	1.07	0.88	0.93	0.085	9.1
	生活污水	1.88	1.74	1.92	1.72	2.03	1.94	1.87	0.12	6.4
镍	地下水	6.3	6.2	5.7	5.7	7.2	6.8	6.3	0.60	9.5
	地表水	20.7	17.6	16.2	15.7	17.0	15.7	17.2	1.9	11
	生活污水	25.2	29.7	28.1	27.3	27.4	28.0	27.6	1.5	5.4
铬	地下水	2.1	2.4	3.0	2.3	2.8	2.1	2.4	0.37	15
	地表水	5.8	5.8	5.9	5.7	6.2	5.4	5.8	0.26	4.5
	生活污水	9.8	9.8	9.9	9.7	10.2	10.4	10.0	0.27	2.7

表 1-26 精密度验证结果（实际样品-可溶态）

验证单位：辽宁省抚顺生态环境监测中心

测试日期：2017.10

目标元素	标准系列 浓度 ($\mu\text{g/L}$)	测定结果 ($\mu\text{g/L}$)						测定平均 值 ($\mu\text{g/L}$)	标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)	相对标准偏差 (%)
		1	2	3	4	5	6			
铜	地下水	5.9	5.9	5.8	5.7	5.8	5.9	5.8	0.082	1.4
	地表水	21.2	20.7	21.5	20.8	22.1	19.7	21.0	0.81	3.9
	生活污水	46.5	47.2	45.9	46.6	46.9	47.8	46.8	0.65	1.4
铅	地下水	2.6	2.6	2.6	2.7	2.6	2.7	2.6	0.052	2.0
	地表水	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	0	0
	生活污水	21.4	21.3	21.3	21.4	21.3	21.3	21.3	0.052	0.24
镉	地下水	0.44	0.42	0.39	0.4	0.43	0.42	0.42	0.019	4.5
	地表水	0.92	0.92	0.90	0.91	0.95	0.88	0.91	0.023	2.5
	生活污水	1.76	1.67	1.71	1.74	1.80	1.77	1.74	0.046	2.6
镍	地下水	5.7	5.8	6.0	5.9	6.4	5.8	5.9	0.25	4.2
	地表水	16.8	16.5	15.8	16.0	15.9	16.0	16.2	0.39	2.4
	生活污水	21.6	22.4	21.9	21.7	21.6	21.4	21.8	0.35	1.6
铬	地下水	1.4	1.5	1.5	1.4	1.2	1.0	1.3	0.20	15
	地表水	4.8	5.1	5.2	5.2	5.4	4.8	5.1	0.24	4.7
	生活污水	6.9	7.1	9.3	8.4	8.6	6.1	7.7	1.2	16

表 1-27 精密度验证结果（实际样品-总量）

验证单位：辽宁省营口生态环境监测中心

测试日期：2017.10

目标元素	标准系列 浓度 ($\mu\text{g/L}$)	测定结果 ($\mu\text{g/L}$)						测定平均 值 ($\mu\text{g/L}$)	标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)	相对标准偏差 (%)
		1	2	3	4	5	6			
铜	地下水	7.0	5.7	6.6	6.0	7.5	7.0	6.6	0.68	10
	地表水	19.4	19.8	24.1	23.8	21.5	21.7	21.7	2.0	9.2
	生活污水	49.9	47.7	48.2	47.8	51.6	50.1	49.2	1.6	3.3
铅	地下水	3.0	3.2	2.3	2.7	2.6	3.3	2.8	0.38	14
	地表水	12.6	9.7	10.7	9.7	12.2	12.7	11.3	1.4	12
	生活污水	18.9	21.4	25.8	26.3	23.5	21.0	22.8	2.9	13
镉	地下水	0.35	0.37	0.40	0.35	0.37	0.40	0.37	0.022	5.9

目标元素	标准系列 浓度 ($\mu\text{g/L}$)	测定结果 ($\mu\text{g/L}$)						测定平均值 ($\mu\text{g/L}$)	标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)	相对标准偏差 (%)
		1	2	3	4	5	6			
	地表水	0.88	0.87	0.85	0.89	0.95	0.95	0.90	0.042	4.7
	生活污水	1.78	1.89	1.81	2.1	1.71	1.76	1.84	0.14	7.6
镍	地下水	6.5	6.2	6.4	6.6	6.8	6.3	6.5	0.22	3.4
	地表水	16.8	16.5	16.2	16.7	16.3	16.6	16.5	0.23	1.4
	生活污水	21.9	21.8	21.6	21.8	21.7	21.9	21.8	0.12	0.55
铬	地下水	1.8	1.7	1.7	1.8	1.6	1.7	1.7	0.075	4.4
	地表水	6.8	5.9	6.2	5.7	6.0	6.2	6.1	0.38	6.2
	生活污水	9.9	10.3	10.4	10.2	10.5	10.3	10.3	0.21	2.0

表 1-28 精密度验证结果 (实际样品-可溶态)

验证单位: 辽宁省营口生态环境监测中心

测试日期: 2017.10

目标元素	标准系列 浓度 ($\mu\text{g/L}$)	测定结果 ($\mu\text{g/L}$)						测定平均值 ($\mu\text{g/L}$)	标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)	相对标准偏差 (%)
		1	2	3	4	5	6			
铜	地下水	6.4	6.7	6.9	6.3	6.5	6.1	6.5	0.29	4.5
	地表水	21.9	22.6	22.1	22.4	23.7	21.9	22.4	0.68	3.0
	生活污水	45.7	47.7	46.7	49.6	48.	46.2	47.3	1.4	3.0
铅	地下水	2.9	2.7	2.6	2.9	2.8	2.7	2.8	0.12	4.3
	地表水	11.9	10.9	10.3	10.7	11.2	11.0	11.0	0.54	4.9
	生活污水	21.7	21.4	23.7	24.2	22.4	21.2	22.4	1.3	5.8
镉	地下水	0.36	0.37	0.38	0.36	0.37	0.39	0.37	0.011	3.0
	地表水	0.85	0.90	0.91	0.89	0.93	0.95	0.91	0.034	3.8
	生活污水	1.85	1.77	2.04	1.88	1.82	1.88	1.87	0.092	4.9
镍	地下水	6.0	6.2	6.6	6.6	6.4	6.3	6.4	0.23	3.6
	地表水	16.2	18.8	16.3	16.0	16.2	16.5	16.7	1.1	6.6
	生活污水	21.3	21.8	21.5	21.6	21.2	21.6	21.5	0.22	1.0
铬	地下水	2.1	2.0	1.9	2.2	1.8	1.9	2.0	0.15	7.5
	地表水	5.1	4.9	4.8	5.2	5.1	5.0	5.0	0.15	3.0
	生活污水	10.6	10.0	11.0	9.5	10.7	10.2	10.3	0.54	5.2

表 1-29 精密度验证结果（实际样品-总量）

验证单位：辽宁省锦州生态环境监测中心

测试日期：2017.10

目标元素	标准系列 浓度 ($\mu\text{g/L}$)	测定结果 ($\mu\text{g/L}$)						测定平均值 ($\mu\text{g/L}$)	标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)	相对标准偏差 (%)
		1	2	3	4	5	6			
铜	地下水	6.3	6.3	5.9	5.4	5.6	6.3	6.0	0.40	6.7
	地表水	20.0	17.5	16.6	16.9	20.3	17.4	18.1	1.6	8.8
	生活污水	40.8	38.2	43.0	39.2	42.9	42.9	41.2	2.1	5.1
铅	地下水	5.8	4.9	4.6	4.6	4.7	4.6	4.9	0.47	9.6
	地表水	9.9	10.0	9.9	9.8	10.1	9.8	9.9	0.12	1.2
	生活污水	22.5	22.6	21.9	24.0	23.5	23.4	23.0	0.67	2.9
镉	地下水	0.55	0.56	0.56	0.54	0.60	0.56	0.56	0.020	3.6
	地表水	1.12	1.17	1.12	1.14	1.21	1.08	1.14	0.045	3.9
	生活污水	2.11	2.13	2.07	2.03	2.09	2.08	2.09	0.034	1.6
镍	地下水	7.8	7.7	8.0	7.3	6.9	7.2	7.5	0.42	5.6
	地表水	18.4	18.7	18.5	18.9	18.5	18.5	18.6	0.18	0.97
	生活污水	24.3	25.2	25.8	25.9	26.0	26.1	25.6	0.69	2.7
铬	地下水	1.5	1.6	1.8	1.6	1.6	1.7	1.6	0.10	6.2
	地表水	6.4	6.5	6.6	6.4	6.6	6.7	6.5	0.12	1.8
	生活污水	9.4	10.1	9.0	9.4	9.4	10.2	9.6	0.47	4.9

表 1-30 精密度验证结果（实际样品-可溶态）

验证单位：辽宁省锦州生态环境监测中心

测试日期：2017.10

目标元素	标准系列 浓度 ($\mu\text{g/L}$)	测定结果 ($\mu\text{g/L}$)						测定平均值 ($\mu\text{g/L}$)	标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)	相对标准偏差 (%)
		1	2	3	4	5	6			
铜	地下水	5.8	5.4	5.4	6.1	6.1	5.8	5.8	0.31	5.3
	地表水	18.5	17.9	16.6	17.7	18.1	18.7	17.9	0.74	4.1
	生活污水	47.1	46.6	47.2	45.5	46.9	46.3	46.6	0.63	1.4
铅	地下水	5.1	5.1	5.1	5.1	5.2	5.1	5.1	0.041	0.8
	地表水	7.4	6.8	6.7	6.9	7.3	7.3	7.1	0.30	4.2
	生活污水	19.8	19.9	19.2	19.1	18.9	19.2	19.4	0.40	2.1
镉	地下水	0.53	0.53	0.52	0.51	0.56	0.53	0.53	0.017	3.2

目标元素	标准系列 浓度 ($\mu\text{g/L}$)	测定结果 ($\mu\text{g/L}$)						测定平均值 ($\mu\text{g/L}$)	标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)	相对标准偏差 (%)
		1	2	3	4	5	6			
	地表水	1.03	1.08	1.01	0.99	1.05	1.07	1.04	0.035	3.4
	生活污水	1.98	1.85	1.76	1.72	1.93	1.80	1.84	0.10	5.4
镍	地下水	7.5	7.8	7.4	7.3	7.5	7.4	7.5	0.17	2.3
	地表水	0.19 ^a	0.2 ^a	0.16 ^a	0.15 ^a	0.18 ^a	0.18 ^a	0.20 ^a	—	—
	生活污水	18.2	18.1	18	18.3	18.2	18.3	18.2	0.12	0.66
铬	地下水	2.3	2.2	2.1	2.2	2.2	2.1	2.2	0.075	3.4
	地表水	6.2	6.1	6.3	6.3	6.2	6.2	6.2	0.075	1.2
	生活污水	9.5	9.8	9.7	9.6	9.9	10.0	9.8	0.19	1.9

^a 经 GB/T 6379 验证为异常值, 予以剔除的数据, 用删除线表示。

表 1-31 精密度验证结果 (实际样品-总量)

验证单位: 上海市环境监测中心

测试日期: 2017.10

目标元素	标准系列 浓度 ($\mu\text{g/L}$)	测定结果 ($\mu\text{g/L}$)						测定平均值 ($\mu\text{g/L}$)	标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)	相对标准偏差 (%)
		1	2	3	4	5	6			
铜	地下水	6.5	6.5	6.4	6.4	6.4	6.5	6.5	0.055	0.86
	地表水	25.8	25.9	25.6	25.6	25.4	24.7	25.5	0.43	1.7
	生活污水	44.5	44.7	44.8	44.1	43.8	43.4	44.2	0.55	1.2
铅	地下水	2.5	2.7	2.6	2.4	2.5	2.5	2.5	0.10	4.0
	地表水	9.1	9.1	8.5	8.9	9.4	9.7	9.1	0.41	4.5
	生活污水	24.6	24.5	24.7	24.9	25.3	25.0	24.8	0.29	1.2
镉	地下水	0.51	0.50	0.48	0.50	0.56	0.54	0.52	0.029	5.6
	地表水	1.08	0.99	1.07	1.08	1.02	1.04	1.05	0.037	3.5
	生活污水	1.89	1.88	1.87	1.86	1.98	1.99	1.91	0.058	3.0
镍	地下水	7.4	6.3	7.5	6.9	6.8	7.2	7.0	0.44	6.3
	地表水	19.3	18.3	19.6	19.8	20.4	20.1	19.6	0.74	3.8
	生活污水	25.5	26.4	26.4	25.0	26.8	25.9	26.0	0.67	2.6
铬	地下水	1.9	1.9	1.8	1.8	2.0	2.0	1.9	0.089	4.7
	地表水	5.4	6.0	5.7	6.0	5.1	5.5	5.6	0.35	6.2
	生活污水	10.5	10.4	10.6	10.5	10.5	10.5	10.5	0.063	0.60

表 1-32 精密度验证结果（实际样品-可溶态）

验证单位：上海市环境监测中心

测试日期：2017.10

目标元素	标准系列 浓度 ($\mu\text{g/L}$)	测定结果 ($\mu\text{g/L}$)						测定平均 值 ($\mu\text{g/L}$)	标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)	相对标准偏差 (%)
		1	2	3	4	5	6			
铜	地下水	4.5	4.7	4.7	4.7	4.9	4.6	4.7	0.13	2.8
	地表水	24.4	24.5	24.4	24.7	24.5	24.3	24.5	0.14	0.57
	生活污水	44.8	45.6	44.7	45.5	43.3	43.6	44.6	0.95	2.1
铅	地下水	6.0	4.2	4.3	4.1	4.1	4.1	4.5	0.76	17
	地表水	9.9	10.9	10.9	11.4	11.9	11.6	11.1	0.71	6.4
	生活污水	27.5	28.0	28.3	28.3	28.4	28.1	28.1	0.33	1.2
镉	地下水	0.42	0.42	0.40	0.42	0.42	0.43	0.42	0.0098	2.3
	地表水	0.93	0.89	0.93	0.88	0.88	0.89	0.90	0.024	2.7
	生活污水	1.61	1.59	1.56	1.63	1.70	1.71	1.63	0.06	3.7
镍	地下水	7.3	6.5	6.4	7.1	6.4	7.0	6.8	0.40	5.9
	地表水	18.9	19.0	18.9	19.1	20.3	19.7	19.3	0.57	3.0
	生活污水	25.9	26.0	25.2	25.5	26.2	25.8	25.8	0.36	1.4
铬	地下水	2.3	2.3	2.6	1.9	1.9	2.0	2.2	0.28	13
	地表水	5.4	5.7	5.6	5.7	6.1	6.2	5.8	0.31	5.3
	生活污水	9.0	9.6	9.1	8.9	8.6	8.6	9.0	0.37	4.1

表 1-33 精密度验证结果（实际样品-总量）

验证单位：辽宁中环环境保护监测有限公司

测试日期：2021.6

目标元素	标准系列 浓度 ($\mu\text{g/L}$)	测定结果 ($\mu\text{g/L}$)						测定平均 值 ($\mu\text{g/L}$)	标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)	相对标准偏差 (%)
		1	2	3	4	5	6			
铜	地下水	5.4	5.4	5.2	5.5	5.3	5.7	5.4	0.17	3.1
	地表水	23.4	23.4	23.8	23.7	21.9	23.3	23.2	0.69	3.0
	生活污水	48.0	49.8	48.4	49.3	49.0	50.1	49.1	0.80	1.6
铅	地下水	2.8	2.9	2.9	2.8	3.1	2.9	2.9	0.11	3.8
	地表水	8.9	9.1	9.2	9.1	8.5	8.8	8.9	0.26	2.9
	生活污水	21.8	21.5	21.8	22.1	21.6	22.5	21.9	0.37	1.7
镉	地下水	0.45	0.43	0.48	0.48	0.47	0.49	0.47	0.023	4.9

目标元素	标准系列 浓度 ($\mu\text{g/L}$)	测定结果 ($\mu\text{g/L}$)						测定平均值 ($\mu\text{g/L}$)	标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)	相对标准偏差 (%)
		1	2	3	4	5	6			
	地表水	0.99	0.90	0.97	0.95	0.92	0.99	0.95	0.037	3.9
	生活污水	1.86	1.84	1.86	1.84	1.83	1.86	1.85	0.013	0.70
镍	地下水	5.5	5.3	5.2	5.6	5.2	5.5	5.4	0.17	3.1
	地表水	17.8	17.4	18.0	17.7	17.9	17.2	17.7	0.31	1.8
	生活污水	20.2	21.1	21.0	20.4	20.5	20.4	20.6	0.36	1.7
铬	地下水	2.1	2.0	2.2	2.1	2.1	2.1	2.1	0.063	3.0
	地表水	6.2	6.3	6.4	6.6	6.5	6.3	6.4	0.15	2.3
	生活污水	10.0	10.4	10.3	10.3	10.4	10.2	10.3	0.15	1.5

表 1-34 精密度验证结果（实际样品-可溶态）

验证单位：辽宁中环环境保护监测有限公司

测试日期：2021.6

目标元素	标准系列 浓度 ($\mu\text{g/L}$)	测定结果 ($\mu\text{g/L}$)						测定平均值 ($\mu\text{g/L}$)	标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)	相对标准偏差 (%)
		1	2	3	4	5	6			
铜	地下水	5.5	5.5	5.0	5.6	5.3	5.3	5.4	0.22	4.1
	地表水	22.4	23.2	23.9	22.7	23.4	22.2	23.0	0.65	2.8
	生活污水	49.5	48.4	48.6	48.9	48.3	48.0	48.6	0.53	1.1
铅	地下水	3.0	3.4	2.9	2.9	3.1	3.0	3.0	0.19	6.3
	地表水	7.1	7.3	6.9	7.2	7.2	7.0	7.1	0.15	2.1
	生活污水	23.1	23.6	24.3	23.8	23.5	24.3	23.8	0.47	2.0
镉	地下水	0.44	0.42	0.39	0.41	0.40	0.44	0.42	0.021	5.0
	地表水	0.90	0.96	0.93	0.93	0.97	0.90	0.93	0.029	3.1
	生活污水	1.82	1.83	1.87	1.88	1.84	1.82	1.84	0.026	1.4
镍	地下水	5.2	5.5	5.2	5.2	5.4	5.1	5.3	0.15	2.8
	地表水	17.2	18.1	18.7	17.5	16.8	18.1	17.7	0.69	3.9
	生活污水	21.4	20.1	21.1	21.0	20.6	20.7	20.8	0.45	2.2
铬	地下水	2.1	1.9	2.2	2.2	2.0	2.2	2.1	0.13	6.2
	地表水	6.2	6.2	6.5	6.5	6.4	6.2	6.3	0.15	2.4
	生活污水	10.4	9.8	9.8	10.0	9.9	9.9	10.0	0.23	2.3

表 1-35 精密度验证结果（实际样品-总量）

验证单位：辽宁中怪检测有限公司

测试日期：2021.6

目标元素	标准系列 浓度 ($\mu\text{g/L}$)	测定结果 ($\mu\text{g/L}$)						测定平均 值 ($\mu\text{g/L}$)	标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)	相对标准偏差 (%)
		1	2	3	4	5	6			
铜	地下水	5.7	5.7	5.8	6.0	5.9	6.0	5.8	0.14	2.4
	地表水	23.1	23.5	23.4	23.4	23.9	23.3	23.4	0.27	1.2
	生活污水	46.1	47.7	46.9	47.7	46.2	47.3	47.0	0.71	1.5
铅	地下水	3.6	3.5	3.5	3.7	3.9	3.2	3.6	0.23	6.4
	地表水	10.4	10.2	10.4	10.9	10.7	10.9	10.6	0.29	2.7
	生活污水	23.3	23.6	23.5	23.4	23.9	24.0	23.6	0.28	1.2
镉	地下水	0.38	0.33	0.36	0.36	0.38	0.40	0.37	0.024	6.5
	地表水	0.87	0.97	0.93	0.91	0.95	0.89	0.92	0.037	4.0
	生活污水	1.96	1.93	1.96	2.02	1.93	1.96	1.96	0.033	1.7
镍	地下水	6.5	6.3	6.3	6.4	6.6	6.6	6.4	0.14	2.2
	地表水	17.3	17.1	17.8	17.5	17.8	17.3	17.5	0.29	1.7
	生活污水	25.8	25.6	25.4	25.9	26.3	24.4	25.6	0.65	2.5
铬	地下水	1.8	1.8	2.0	1.8	1.9	1.7	1.8	0.071	3.9
	地表水	6.3	6.3	6.2	6.6	6.6	6.2	6.4	0.19	3.0
	生活污水	10.1	10.1	10	10.1	10	10.2	10.1	0.075	0.74

表 1-36 精密度验证结果（实际样品-可溶态）

验证单位：辽宁中怪检测有限公司

测试日期：2021.6

目标元素	标准系列 浓度 ($\mu\text{g/L}$)	测定结果 ($\mu\text{g/L}$)						测定平均 值 ($\mu\text{g/L}$)	标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)	相对标准偏差 (%)
		1	2	3	4	5	6			
铜	地下水	5.2	5.0	5.0	5.0	5.0	5.1	5.0	0.084	1.7
	地表水	21.8	22	21.9	21.6	21.9	21.8	21.8	0.14	0.64
	生活污水	48.9	48.7	48.5	48.4	47.8	47.6	48.3	0.51	1.1
铅	地下水	3.4	3.6	3.7	3.5	3.6	3.5	3.6	0.10	2.8
	地表水	8.7	8.6	8.8	8.9	8.6	8.6	8.7	0.13	1.5
	生活污水	24.4	24.5	24.9	24.4	25.1	24.3	24.6	0.32	1.3
镉	地下水	0.34	0.36	0.37	0.46	0.38	0.35	0.38	0.043	11

目标元素	标准系列 浓度 ($\mu\text{g/L}$)	测定结果 ($\mu\text{g/L}$)						测定平均值 ($\mu\text{g/L}$)	标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)	相对标准偏差 (%)
		1	2	3	4	5	6			
	地表水	0.90	0.91	0.97	0.92	0.91	0.93	0.92	0.025	2.7
	生活污水	1.87	1.88	1.86	1.88	1.83	1.90	1.87	0.024	1.3
镍	地下水	6.5	6.3	6.3	6.2	6.0	6.3	6.3	0.16	2.5
	地表水	16.4	16.9	16.5	16.4	16.6	16.3	16.5	0.21	1.3
	生活污水	22.2	22.7	22.4	21.9	22.3	22.1	22.3	0.27	1.2
铬	地下水	2.7	2.5	2.6	2.8	2.7	2.8	2.7	0.12	4.4
	地表水	7.6	7.6	7.7	7.5	7.8	7.6	7.6	0.10	1.3
	生活污水	10.1	10.4	10.1	10.2	10.3	10.1	10.2	0.13	1.3

1.5 方法正确度验证

1.5.1 有证标准物质测定

8个验证单位分别对表 1-37 中 3 种不同浓度水平的目标元素有证标准物质进行测定,测试数据见表 1-38~表 1-45。

表 1-37 有证标准物质及浓度

目标元素	有证标准样品批号	有证标准样品浓度 (mg/L)
铜	GSB 07-1182-2000 (201125)	0.198 ± 0.014
	GSB 07-1182-2000 (201126)	1.07 ± 0.04
	GSB 07-1182-2000 (201124)	1.42 ± 0.07
铅	GSB 07-1183-2000 (201227)	0.378 ± 0.017
	GSB 07-1183-2000 (201229)	0.118 ± 0.008
	GSB 07-1183-2000 (201228)	0.0448 ± 0.0025
镉	GSB 07-1185-2000 (201413)	0.158 ± 0.006
	GSB 07-1185-2000 (201414)	0.0648 ± 0.005
	GSB 07-1185-2000 (201411)	0.234 ± 0.010
镍	GSB 07-1186-2000 (201515)	0.511 ± 0.031
	GSB 07-1186-2000 (201514)	0.778 ± 0.030
	GSB 07-1186-2000 (201513)	1.20 ± 0.05
铬	GSB 07-1187-2000 (201621)	1.21 ± 0.05
	GSB 07-1187-2000 (201622)	0.700 ± 0.037
	GSB 07-1187-2000 (201623)	1.32 ± 0.06

表 1-38 有证标准样品验证结果

验证单位：辽宁省大连生态环境监测中心

测试日期：2017.10

目标元素	测定结果 (mg/L)						测定平均值(mg/L)	有证标准样品浓度 (mg/L)	相对误差 (%)
	1	2	3	4	5	6			
铜	0.202	0.200	0.194	0.196	0.190	0.198	0.197	0.198±0.014	-0.51
铜	1.06	1.05	1.08	1.11	1.08	1.04	1.07	1.07±0.04	0
铜	1.44	1.42	1.41	1.43	1.46	1.39	1.42	1.42±0.07	0
铅	0.380	0.383	0.385	0.393	0.387	0.406	0.389	0.378±0.017	2.9
铅	0.118	0.121	0.125	0.127	0.119	0.119	0.122	0.118±0.008	3.4
铅	0.0457	0.0448	0.0440	0.0463	0.0462	0.0469	0.0456	0.0448±0.0025	1.8
镉	0.151	0.161	0.156	0.156	0.155	0.162	0.157	0.158±0.006	-0.63
镉	0.0665	0.0630	0.0675	0.0655	0.0660	0.0645	0.0655	0.0648±0.005	1.1
镉	0.240	0.233	0.237	0.226	0.233	0.235	0.234	0.234±0.010	0
镍	0.512	0.510	0.524	0.504	0.534	0.538	0.520	0.511±0.031	1.8
镍	0.807	0.777	0.806	0.771	0.837	0.811	0.802	0.778±0.030	3.1
镍	1.25	1.27	1.23	1.19	1.27	1.22	1.24	1.20±0.05	3.3
铬	1.17	1.24	1.15	1.22	1.16	1.23	1.200	1.21±0.05	-0.83
铬	0.700	0.698	0.729	0.751	0.725	0.698	0.717	0.700±0.037	2.4
铬	1.34	1.30	1.33	1.32	1.28	1.36	1.32	1.32±0.06	0

表 1-39 有证标准样品验证结果

验证单位：辽宁省鞍山生态环境监测中心

测试日期：2017.10

目标元素	测定结果 (mg/L)						测定平均值(mg/L)	有证标准样品浓度 (mg/L)	相对误差 (%)
	1	2	3	4	5	6			
铜	0.194	0.197	0.195	0.192	0.191	0.191	0.193	0.198±0.014	-2.5
铜	1.07	1.09	1.10	1.09	1.10	1.12	1.10	1.07±0.04	2.8
铜	1.38	1.43	1.40	1.42	1.39	1.46	1.41	1.42±0.07	-0.70
铅	0.359	0.348	0.367	0.359	0.369	0.360	0.360	0.378±0.017	-4.8
铅	0.119	0.124	0.119	0.118	0.115	0.117	0.119	0.118±0.008	0.85
铅	0.0452	0.0454	0.0453	0.0447	0.0449	0.0458	0.0452	0.0448±0.0025	0.89
镉	0.159	0.160	0.159	0.160	0.158	0.159	0.159	0.158±0.006	0.63
镉	0.231	0.234	0.232	0.232	0.234	0.233	0.233	0.234±0.010	-0.43
镉	0.0645	0.0647	0.0642	0.0645	0.0643	0.0647	0.0645	0.0648±0.005	-0.46

目标元素	测定结果 (mg/L)						测定平均值(mg/L)	有证标准样品浓度 (mg/L)	相对误差 (%)
	1	2	3	4	5	6			
镍	0.502	0.518	0.510	0.496	0.472	0.477	0.496	0.511±0.031	-2.9
镍	0.792	0.756	0.768	0.745	0.720	0.718	0.750	0.778±0.030	-3.6
镍	1.19	1.18	1.10	1.21	1.14	1.12	1.16	1.20±0.05	-3.3
铬	1.21	1.22	1.22	1.23	1.22	1.21	1.22	1.21±0.05	0.83
铬	0.713	0.725	0.715	0.731	0.728	0.719	0.722	0.700±0.037	3.1
铬	1.31	1.32	1.32	1.33	1.32	1.31	1.32	1.32±0.06	0

表 1-40 有证标准样品验证结果

验证单位：辽宁省抚顺生态环境监测中心

测试日期：2017.10

目标元素	测定结果 (mg/L)						测定平均值(mg/L)	有证标准样品浓度 (mg/L)	相对误差 (%)
	1	2	3	4	5	6			
铜	0.208	0.202	0.200	0.198	0.198	0.189	0.199	0.198±0.014	0.51
铜	1.09	1.10	1.05	1.04	1.04	1.07	1.06	1.07±0.04	-0.93
铜	1.43	1.42	1.44	1.39	1.38	1.43	1.42	1.42±0.07	0
铅	0.370	0.375	0.368	0.373	0.369	0.375	0.372	0.378±0.017	-1.6
铅	0.120	0.116	0.117	0.114	0.120	0.117	0.117	0.118±0.008	-0.85
铅	0.0447	0.0459	0.0449	0.0442	0.0439	0.0437	0.0446	0.0448±0.0025	-0.45
镉	0.155	0.153	0.163	0.164	0.160	0.156	0.158	0.158±0.006	0
镉	0.0620	0.0635	0.0633	0.0640	0.0636	0.0623	0.0631	0.0648±0.005	-2.6
镉	0.228	0.227	0.228	0.229	0.227	0.224	0.227	0.234±0.010	-3.0
镍	0.495	0.503	0.490	0.502	0.506	0.499	0.499	0.511±0.031	-2.3
镍	0.773	0.778	0.773	0.768	0.764	0.773	0.772	0.778±0.030	-0.77
镍	1.19	1.20	1.19	1.19	1.18	1.19	1.19	1.20±0.05	-0.83
铬	1.25	1.24	1.23	1.22	1.24	1.22	1.23	1.21±0.05	1.7
铬	0.729	0.719	0.730	0.722	0.732	0.725	0.726	0.700±0.037	3.7
铬	1.35	1.34	1.33	1.32	1.34	1.32	1.33	1.32±0.06	0.76

表 1-41 有证标准样品验证结果

验证单位：辽宁省营口生态环境监测中心

测试日期：2017.10

目标元素	测定结果 (mg/L)						测定平均值(mg/L)	有证标准样品浓度 (mg/L)	相对误差 (%)
	1	2	3	4	5	6			

目标元素	测定结果 (mg/L)						测定平均值(mg/L)	有证标准样品浓度 (mg/L)	相对误差 (%)
	1	2	3	4	5	6			
铜	0.192	0.189	0.194	0.190	0.196	0.198	0.193	0.198±0.014	-2.5
铜	1.10	1.11	1.05	1.04	1.05	1.06	1.07	1.07±0.04	0
铜	1.38	1.38	1.37	1.40	1.37	1.41	1.38	1.42±0.07	-2.8
铅	0.390	0.388	0.386	0.381	0.382	0.384	0.385	0.378±0.017	1.9
铅	0.121	0.119	0.125	0.120	0.113	0.124	0.120	0.118±0.008	1.7
铅	0.0456	0.0461	0.0472	0.0464	0.0485	0.0469	0.0468	0.0448±0.0025	4.5
镉	0.163	0.161	0.164	0.161	0.160	0.162	0.162	0.158±0.006	2.5
镉	0.0657	0.0661	0.0683	0.0672	0.0624	0.0681	0.0663	0.0648±0.005	2.3
镉	0.242	0.238	0.237	0.235	0.243	0.227	0.237	0.234±0.010	1.3
镍	0.526	0.503	0.517	0.536	0.524	0.520	0.521	0.511±0.031	2.0
镍	0.764	0.793	0.782	0.790	0.784	0.798	0.785	0.778±0.030	0.90
镍	1.24	1.21	1.15	1.18	1.17	1.21	1.19	1.20±0.05	-0.83
铬	1.17	1.14	1.15	1.17	1.17	1.18	1.16	1.21±0.05	-4.1
铬	0.661	0.671	0.674	0.683	0.652	0.671	0.669	0.700±0.037	-4.4
铬	1.31	1.29	1.33	1.27	1.36	1.31	1.31	1.32±0.06	-0.76

表 1-42 有证标准样品验证结果

验证单位：辽宁省锦州生态环境监测中心

测试日期：2017.10

目标元素	测定结果 (mg/L)						测定平均值(mg/L)	有证标准样品浓度 (mg/L)	相对误差 (%)
	1	2	3	4	5	6			
铜	0.194	0.197	0.207	0.205	0.209	0.204	0.203	0.198±0.014	2.5
铜	1.06	1.05	1.07	1.09	1.10	1.06	1.07	1.07±0.04	0
铜	1.44	1.46	1.47	1.43	1.44	1.45	1.45	1.42±0.07	2.1
铅	0.378	0.363	0.376	0.364	0.368	0.375	0.371	0.378±0.017	-1.9
铅	0.125	0.119	0.122	0.129	0.127	0.117	0.123	0.118±0.008	4.2
铅	0.0466	0.0464	0.0459	0.0469	0.0462	0.0473	0.0466	0.0448±0.0025	4.0
镉	0.155	0.155	0.153	0.152	0.153	0.159	0.154	0.158±0.006	-2.5
镉	0.0675	0.0669	0.0637	0.0643	0.0621	0.0627	0.0645	0.0648±0.005	-0.46
镉	0.238	0.242	0.239	0.243	0.240	0.232	0.239	0.234±0.010	2.1
镍	0.495	0.499	0.499	0.501	0.497	0.494	0.498	0.511±0.031	-2.5
镍	0.772	0.781	0.769	0.766	0.764	0.778	0.772	0.778±0.030	-0.77
镍	1.22	1.25	1.24	1.24	1.24	1.23	1.24	1.20±0.05	3.3
铬	1.22	1.21	1.21	1.24	1.20	1.21	1.22	1.21±0.05	0.83

目标元素	测定结果 (mg/L)						测定平均值(mg/L)	有证标准样品浓度 (mg/L)	相对误差 (%)
	1	2	3	4	5	6			
铬	0.724	0.712	0.719	0.742	0.729	0.715	0.724	0.700±0.037	3.4
铬	1.32	1.31	1.31	1.34	1.30	1.31	1.32	1.32±0.06	0

表 1-43 有证标准样品验证结果

验证单位：上海市环境监测中心

测试日期：2017.10

目标元素	测定结果 (mg/L)						测定平均值(mg/L)	有证标准样品浓度 (mg/L)	相对误差 (%)
	1	2	3	4	5	6			
铜	0.193	0.191	0.206	0.207	0.194	0.192	0.197	0.198±0.014	-0.51
铜	1.06	1.05	1.04	1.05	1.07	1.08	1.06	1.07±0.04	-0.93
铜	1.36	1.35	1.38	1.37	1.39	1.38	1.37	1.42±0.07	-3.5
铅	0.365	0.366	0.373	0.368	0.363	0.374	0.368	0.378±0.017	-2.6
铅	0.113	0.111	0.115	0.12	0.125	0.114	0.116	0.118±0.008	-1.7
铅	0.0456	0.0455	0.0442	0.0446	0.0460	0.0438	0.0450	0.0448±0.0025	0.45
镉	0.158	0.160	0.161	0.154	0.159	0.163	0.159	0.158±0.006	0.63
镉	0.0611	0.0621	0.0634	0.0635	0.0614	0.0629	0.0624	0.0648±0.005	-3.7
镉	0.232	0.241	0.240	0.231	0.238	0.229	0.235	0.234±0.010	0.43
镍	0.485	0.492	0.499	0.481	0.512	0.492	0.494	0.511±0.031	-3.3
镍	0.756	0.763	0.772	0.798	0.785	0.772	0.774	0.778±0.030	-0.51
镍	1.16	1.15	1.19	1.22	1.23	1.20	1.19	1.20±0.05	-0.83
铬	1.24	1.23	1.18	1.24	1.26	1.25	1.23	1.21±0.05	1.7
铬	0.692	0.682	0.726	0.730	0.700	0.724	0.709	0.700±0.037	1.3
铬	1.27	1.28	1.26	1.29	1.30	1.29	1.28	1.32±0.06	-3.0

表 1-44 有证标准样品验证结果

验证单位：辽宁中环环境保护监测有限公司

测试日期：2021.6

目标元素	测定结果 (mg/L)						测定平均值(mg/L)	有证标准样品浓度 (mg/L)	相对误差 (%)
	1	2	3	4	5	6			
铜	0.205	0.202	0.198	0.198	0.202	0.202	0.201	0.198±0.014	1.5
铜	1.06	1.09	1.09	1.10	1.09	1.07	1.08	1.07±0.04	0.93
铜	1.49	1.40	1.48	1.44	1.46	1.48	1.46	1.42±0.07	2.8
铅	0.392	0.361	0.371	0.367	0.387	0.389	0.378	0.378±0.017	0

目标元素	测定结果 (mg/L)						测定平均值(mg/L)	有证标准样品浓度 (mg/L)	相对误差 (%)
	1	2	3	4	5	6			
铅	0.116	0.115	0.122	0.119	0.123	0.115	0.118	0.118±0.008	0
铅	0.0466	0.0432	0.0431	0.0433	0.0448	0.0446	0.0443	0.0448±0.0025	-1.1
镉	0.159	0.154	0.159	0.152	0.16	0.159	0.157	0.158±0.006	-0.63
镉	0.0604	0.0604	0.0621	0.0615	0.0606	0.0671	0.062	0.0648±0.005	-4.3
镉	0.237	0.24	0.236	0.243	0.232	0.235	0.237	0.234±0.010	1.3
镍	0.511	0.534	0.512	0.524	0.537	0.554	0.529	0.511±0.031	3.5
镍	0.787	0.766	0.766	0.766	0.799	0.791	0.779	0.778±0.030	0.13
镍	1.21	1.18	1.20	1.21	1.22	1.21	1.20	1.20±0.05	0
铬	1.23	1.22	1.25	1.20	1.2	1.23	1.22	1.21±0.05	0.83
铬	0.71	0.724	0.695	0.721	0.700	0.719	0.712	0.700±0.037	1.7
铬	1.29	1.29	1.31	1.33	1.30	1.32	1.31	1.32±0.06	-0.76

表 1-45 有证标准样品验证结果

验证单位：辽宁中怿检测有限公司

测试日期：2021.6

目标元素	测定结果 (mg/L)						测定平均值(mg/L)	有证标准样品浓度 (mg/L)	相对误差 (%)
	1	2	3	4	5	6			
铜	0.192	0.191	0.191	0.192	0.197	0.194	0.193	0.198±0.014	-2.5
铜	1.10	1.09	1.06	1.05	1.07	1.08	1.08	1.07±0.04	0.93
铜	1.47	1.47	1.47	1.47	1.47	1.47	1.47	1.42±0.07	3.5
铅	0.381	0.386	0.386	0.386	0.389	0.387	0.386	0.378±0.017	2.1
铅	0.121	0.119	0.118	0.115	0.120	0.121	0.118	0.118±0.008	0
铅	0.0457	0.0451	0.0447	0.0461	0.0463	0.0459	0.0456	0.0448±0.0025	1.8
镉	0.158	0.155	0.158	0.156	0.160	0.159	0.158	0.158±0.006	0
镉	0.0636	0.0641	0.0634	0.0633	0.0646	0.0643	0.0639	0.0648±0.005	-1.4
镉	0.236	0.239	0.240	0.235	0.237	0.236	0.237	0.234±0.010	1.3
镍	0.506	0.511	0.499	0.504	0.513	0.495	0.505	0.511±0.031	-1.2
镍	0.782	0.774	0.785	0.778	0.792	0.800	0.785	0.778±0.030	0.90
镍	1.21	1.20	1.21	1.21	1.19	1.20	1.20	1.20±0.05	0
铬	1.21	1.21	1.21	1.19	1.17	1.17	1.19	1.21±0.05	-1.7
铬	0.683	0.683	0.679	0.679	0.684	0.686	0.682	0.700±0.037	-2.6
铬	1.32	1.29	1.28	1.30	1.25	1.29	1.29	1.32±0.06	-2.3

1.5.2 实际样品加标验证

8个验证单位对3个不同的实际样品，即地表水（沈阳鸟岛处浑河水）、地下水（沈阳东陵公园内地下水和污水）和生活污水（某主要处理生活污水的污水处理厂出口水）进行目标元素总量和可溶性目标元素加标回收测试，加标量见表1-46，实际样品加标测试数据见表1-47~表1-69。

表 1-46 实际样品加标量

样品类型	加标量 (µg/L)				
	铜	铅	镉	镍	铬
地下水	10.0	5.00	0.50	5.00	2.00
地表水	25.0	12.5	1.00	12.5	5.00
生活污水	50.0	25.0	2.00	25.0	10.0

表 1-47 实际样品加标验证结果（地下水）

验证单位：辽宁省大连生态环境监测中心

测试日期：2017.10

目标元素		测定结果 (µg/L)						测定平 均值 (µg/L)	加标量 (µg/L)	加标回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6			
总铜	样品	5.5	6.3	5.9	5.7	5.9	5.5	5.8	10	113
	加标样品	16.9	18.0	17.1	16.9	16.6	16.9	17.1		
可溶性铜	样品	5.6	5.9	5.6	5.8	6.0	5.5	5.7	10	103
	加标样品	15.8	16.4	15.2	16.5	16.0	16.3	16		
总铅	样品	3.1	2.7	2.4	2.9	3.2	3.2	2.9	5	124
	加标样品	8.5	8.8	9.5	9.1	10.0	8.8	9.1		
可溶性铅	样品	3.0	2.6	2.8	3.2	2.5	3.0	2.8	5	104
	加标样品	8.1	8.4	7.4	8.3	7.8	7.8	8		
总镉	样品	0.38	0.33	0.36	0.36	0.38	0.40	0.37	0.5	116
	加标样品	0.95	0.92	0.94	0.92	0.97	0.99	0.95		
可溶性镉	样品	0.34	0.36	0.37	0.46	0.38	0.35	0.38	0.5	100
	加标样品	0.87	0.86	0.90	0.89	0.87	0.91	0.88		
总镍	样品	6.1	5.4	6.2	6.4	5.6	6.1	6	5	116
	加标样品	12.5	11.9	11.6	12.0	11.3	11.8	11.8		
可溶性镍	样品	5.7	5.8	5.8	6.0	5.7	6.1	5.8	5	102
	加标样品	10.7	11.1	11.2	10.6	10.5	11.4	10.9		
总铬	样品	1.8	1.8	2.0	1.8	1.9	1.7	1.8	2	85.0

目标元素		测定结果 (µg/L)						测定平 均值 (µg/L)	加标量 (µg/L)	加标回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6			
	加标样品	3.2	3.7	3.7	3.5	3.4	3.6	3.5		
可溶性铬	样品	2.7	2.5	2.6	2.8	2.7	2.8	2.7	2	105
	加标样品	4.9	4.8	4.8	4.9	4.7	4.8	4.8		

表 1-48 实际样品加标验证结果 (地表水)

验证单位: 辽宁省大连生态环境监测中心

测试日期: 2017.10

目标元素		测定结果 (µg/L)						测定平 均值 (µg/L)	加标量 (µg/L)	加标回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6			
总铜	样品	23.2	22.7	24.0	21.1	21.3	25.7	23	25	108
	加标样品	49.0	51.2	49.7	49.5	50.8	49.3	49.9		
可溶性铜	样品	22.3	22.1	20.2	22.2	22.3	22.1	21.9	25	101
	加标样品	47.7	46.8	46.1	47.5	47.6	47.0	47.1		
总铅	样品	6.3	6.4	6.6	6.1	5.6	5.6	6.1	12.5	116
	加标样品	20.8	20.1	20.9	20.6	21.3	20.0	20.6		
可溶性铅	样品	6.0	5.8	6.3	5.5	5.9	5.7	5.9	12.5	103
	加标样品	19.3	19.0	18.6	18.1	19.4	18.5	18.8		
总镉	样品	0.87	0.97	0.93	0.91	0.95	0.89	0.92	1	97.0
	加标样品	1.86	1.81	1.94	1.90	1.98	1.85	1.89		
可溶性镉	样品	0.90	0.91	0.97	0.92	0.91	0.93	0.92	1	97.0
	加标样品	1.88	1.97	1.91	1.84	1.88	1.88	1.89		
总镍	样品	16.7	17.5	17.1	16.7	17.2	17.6	17.1	12.5	112
	加标样品	30.0	29.6	32.0	31.6	31.5	31.8	31.1		
可溶性镍	样品	16.1	15.3	15.4	16.0	15.8	15.6	15.7	12.5	97.6
	加标样品	27.6	27.6	27.9	27.7	28.1	28.7	27.9		
总铬	样品	6.3	6.3	6.2	6.6	6.6	6.2	6.4	5	116
	加标样品	12.4	12.3	11.2	12.0	13.0	12.1	12.2		
可溶性铬	样品	7.6	7.6	7.7	7.5	7.8	7.6	7.6	5	100
	加标样品	12.6	12.5	12.4	12.8	12.4	12.7	12.6		

表 1-49 实际样品加标验证结果（生活污水）

验证单位：辽宁省大连生态环境监测中心

测试日期：2017.10

目标元素		测定结果 (µg/L)						测定平 均值 (µg/L)	加标量 (µg/L)	加标回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6			
总铜	样品	50.2	51.0	52.0	47.3	48.3	50.3	49.9	50	104
	加标样品	102	101	104	104	100	104	102		
可溶性铜	样品	48.2	47.8	48.6	48.3	47.1	47.5	47.9	50	104
	加标样品	99.2	100	99.3	99.4	101	99.4	99.7		
总铅	样品	23.9	23.7	26.2	25.5	22.7	25.0	24.5	25	109
	加标样品	51.2	52.0	52.9	50.7	50.4	53.7	51.8		
可溶性铅	样品	24.7	24.0	23.4	24.5	24.0	23.7	24.0	25	99.6
	加标样品	49.0	48.7	49.3	48.5	48.6	49.5	48.9		
总镉	样品	1.96	1.93	1.96	2.02	1.93	1.96	1.96	2	91.0
	加标样品	3.59	3.75	3.82	3.87	3.75	3.92	3.78		
可溶性镉	样品	1.87	1.88	1.86	1.88	1.83	1.90	1.87	2	97.5
	加标样品	3.74	3.8	3.77	3.86	3.89	3.84	3.82		
总镍	样品	23.1	22.1	22.6	21.3	21.3	21.8	22.0	25	104
	加标样品	48.8	48.6	46.2	47.5	48.9	48.4	48.1		
可溶性镍	样品	21.4	21.3	21.6	22.4	21.8	22.6	21.8	25	113
	加标样品	50.1	49.1	50.4	50.2	50.8	50.0	50.1		
总铬	样品	10.2	10.2	10.8	10.1	10.5	10.8	10.4	10	115
	加标样品	21.8	21.8	21.8	22.0	22.0	22.1	21.9		
可溶性铬	样品	12.5	12.8	12.6	12.6	12.3	12.7	12.6	10	95.0
	加标样品	22.1	22.0	22.1	22.5	21.8	22.1	22.1		

表 1-50 实际样品加标测试数据表（地下水）

验证单位：辽宁省鞍山生态环境监测中心

测试日期：2017.10

目标元素		测定结果 (µg/L)						测定平 均值 (µg/L)	加标量 (µg/L)	加标回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6			
总铜	样品	5.8	5.7	5.4	5.0	5.4	5.8	5.5	10	103
	加标样品	15.6	16.1	15.5	15.9	16.3	15.6	15.8		

目标元素		测定结果 (µg/L)						测定平 均值 (µg/L)	加标量 (µg/L)	加标回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6			
可溶性铜	样品	6.4	5.7	5.6	5.8	5.6	5.5	5.8	10	94.3
	加标样品	15.6	15.9	14.7	15.6	14.9	14.5	15.2		
总铅	样品	3.2	2.7	3.2	3.1	2.8	2.8	3	5	98.0
	加标样品	8.2	7.8	7.9	8.0	7.8	7.8	7.9		
可溶性铅	样品	3.1	3.0	2.9	3.1	2.9	2.9	3.0	5	98.0
	加标样品	7.9	8.0	7.9	7.8	7.8	7.8	7.9		
总镉	样品	0.54	0.58	0.61	0.62	0.50	0.58	0.57	0.5	108
	加标样品	1.14	1.05	1.08	1.15	1.12	1.13	1.11		
可溶性镉	样品	0.51	0.52	0.53	0.50	0.51	0.50	0.51	0.5	98.0
	加标样品	1.02	0.98	0.95	1.04	1.01	0.97	1.00		
总镍	样品	5.7	5.6	5.3	5.5	5.8	5.8	5.6	5	98.0
	加标样品	10	11.6	10.7	10.0	10.3	10.3	10.5		
可溶性镍	样品	5.3	5.6	5.4	5.3	5.0	5.3	5.3	5	102
	加标样品	10.2	10.5	10.6	10.2	10.4	10.3	10.4		
总铬	样品	1.9	1.9	1.9	1.8	1.9	1.9	1.9	2	100
	加标样品	3.7	3.9	4.0	3.9	3.7	3.9	3.9		
可溶性铬	样品	1.9	2.0	1.9	2.2	1.9	1.9	2.0	2	95.0
	加标样品	3.9	3.9	3.9	3.9	3.8	4.0	3.9		

表 1-51 实际样品加标验证结果（地表水）

验证单位：辽宁省鞍山生态环境监测中心

测试日期：2017.10

目标元素		测定结果 (µg/L)						测定平 均值 (µg/L)	加标量 (µg/L)	加标回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6			
总铜	样品	24.8	23.5	23.7	24.4	25.2	24.0	24.3	25	105
	加标样品	51.7	50.0	51.1	49.5	52.1	49.2	50.6		
可溶性铜	样品	23.9	23.5	23.4	24.5	23.4	24.9	23.9	25	99.2
	加标样品	49.6	48.3	48.4	50.1	48.4	47.6	48.7		
总铅	样品	14.5	13.3	14.6	12.6	12.9	13.8	13.6	12.5	96.8
	加标样品	27.5	24.2	24.8	25.4	26.1	26.2	25.7		
可溶性铅	样品	10.3	10.3	10.0	10.2	10.1	9.9	10.1	12.5	99.2
	加标样品	23.1	22.4	21.8	22.4	22.5	22.9	22.5		

目标元素		测定结果 (µg/L)						测定平 均值 (µg/L)	加标量 (µg/L)	加标回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6			
总镉	样品	1.09	1.14	1.05	1.14	1.17	1.2	1.13	1	99.0
	加标样品	2.14	2.17	2.21	2.06	2.05	2.09	2.12		
可溶性镉	样品	0.98	1.06	1.01	1.02	0.97	1.01	1.01	1	97.0
	加标样品	2.04	1.87	1.92	2.03	2.01	2.01	1.98		
总镍	样品	15.6	14.5	16.7	16.2	14.4	14.8	15.4	12.5	92.0
	加标样品	27.8	28.2	26.1	26.0	25.6	27.9	26.9		
可溶性镍	样品	15.3	15.5	16.5	15.6	15.5	15.0	15.6	12.5	94.4
	加标样品	28.3	27.6	27.1	27.2	27.1	27.1	27.4		
总铬	样品	6.8	5.3	6.1	5.7	6.3	6.6	6.1	5	102
	加标样品	11.7	11.3	11.3	10.3	11.7	11.1	11.2		
可溶性铬	样品	4.7	4.6	4.8	5.5	5.4	4.6	4.9	5	92.0
	加标样品	9.3	9.4	9.6	9.5	9.4	9.8	9.5		

表 1-52 实际样品加标验证结果 (生活污水)

验证单位: 辽宁省鞍山生态环境监测中心

测试日期: 2017.10

目标元素		测定结果 (µg/L)						测定平 均值 (µg/L)	加标量 (µg/L)	加标回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6			
总铜	样品	48.4	50.1	48.3	50.7	51.5	49.8	49.8	50	104
	加标样品	102	100	101	102	104	106	102		
可溶性铜	样品	49.3	50.4	48.1	47.9	47.0	50.6	48.9	50	100
	加标样品	100	101	98.4	99.8	97.2	97.6	99.0		
总铅	样品	30.4	31.5	32.6	29.3	29.7	30.1	30.6	25	98.8
	加标样品	54.7	55.7	54.4	56.6	56.3	54.2	55.3		
可溶性铅	样品	30.3	27.0	29.5	28.9	29.5	29.1	29.0	25	103
	加标样品	54.7	55.4	55.1	54.1	54.6	54.1	54.7		
总镉	样品	1.84	1.78	1.92	1.87	1.84	1.86	1.85	2	102
	加标样品	3.81	3.97	3.87	3.91	3.99	3.77	3.89		
可溶性镉	样品	1.71	1.69	1.74	1.75	1.64	1.67	1.70	2	101
	加标样品	3.71	3.8	3.65	3.74	3.72	3.71	3.72		
总镍	样品	23.7	25.9	25.0	25.9	26.2	25.6	25.4	25	94.8
	加标样品	49.1	48.2	48.3	49.6	50.1	49.5	49.1		

目标元素		测定结果 (µg/L)						测定平 均值 (µg/L)	加标量 (µg/L)	加标回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6			
可溶性镍	样品	24.9	25.6	25.4	25.4	25.7	25.6	25.4	25	95.6
	加标样品	48.8	50.1	48.3	49.2	49.9	49.6	49.3		
总铬	样品	10.8	10.5	10.5	10.5	10.7	10.9	10.6	10	104
	加标样品	21.0	21.3	21.4	20.2	21.9	20.1	21.0		
可溶性铬	样品	9.2	9.3	9.1	8.6	9.1	9.0	9.0	10	90.0
	加标样品	17.6	18.3	16.3	18.4	18.5	18.8	18.0		

表 1-53 实际样品加标验证结果 (地下水)

验证单位: 辽宁省抚顺生态环境监测中心

测试日期: 2017.10

目标元素		测定结果 (µg/L)						测定平 均值 (µg/L)	加标量 (µg/L)	加标回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6			
总铜	样品	5.7	5.7	5.8	5.7	5.9	5.7	5.8	10	94.0
	加标样品	15.1	15.4	15.3	15.2	15.3	15.1	15.2		
可溶性铜	样品	5.9	5.9	5.8	5.7	5.8	5.9	5.8	10	102
	加标样品	16.2	17.0	15.8	15.3	16.6	14.9	16.0		
总铅	样品	3.9	2.8	2.6	2.7	4.6	4.5	3.5	5	122
	加标样品	10.2	9.3	10.4	9.8	8.5	9.5	9.6		
可溶性铅	样品	2.6	2.6	2.6	2.7	2.6	2.7	2.6	5	112
	加标样品	8.3	8.2	8.1	8.1	8.1	8.2	8.2		
总镉	样品	0.47	0.43	0.37	0.41	0.45	0.44	0.43	0.5	116
	加标样品	1.06	0.96	1.01	1.07	1.03	0.94	1.01		
可溶性镉	样品	0.44	0.42	0.39	0.4	0.43	0.42	0.42	0.5	102
	加标样品	0.92	0.95	0.92	0.95	0.92	0.94	0.93		
总镍	样品	6.3	6.2	5.7	5.7	7.2	6.8	6.3	5	100
	加标样品	12.1	11.5	10.7	10.4	11.5	11.5	11.3		
可溶性镍	样品	5.7	5.8	6.0	5.9	6.4	5.8	5.9	5	100
	加标样品	10.1	11.6	11.5	10.4	11.3	10.2	10.9		
总铬	样品	2.1	2.4	3.0	2.3	2.8	2.1	2.4	2	110
	加标样品	4.9	4.8	4.4	4.3	4.8	4.4	4.6		
可溶性铬	样品	1.4	1.5	1.5	1.4	1.2	1.0	1.3	2	85.0
	加标样品	2.9	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0		

表 1-54 实际样品加标验证结果（地表水）

验证单位：辽宁省抚顺生态环境监测中心

测试日期：2017.10

目标元素		测定结果 (µg/L)						测定平 均值 (µg/L)	加标量 (µg/L)	加标回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6			
总铜	样品	22.5	21.1	22.2	20.2	23.3	20.3	21.6	25	104
	加标样品	48.0	48.4	49.8	45.5	46.4	47.8	47.7		
可溶性铜	样品	21.2	20.7	21.5	20.8	22.1	19.7	21.0	25	102
	加标样品	47.1	46.5	48.3	46.9	45.7	44.4	46.5		
总铅	样品	8.1	10.9	7.8	7.9	12.7	12.2	9.9	12.5	90.4
	加标样品	21.9	18.2	20.4	14.5	38.4	13.8	21.2		
可溶性铅	样品	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	12.5	98.4
	加标样品	15.1	15.4	15.3	15.2	15.3	15.5	15.3		
总镉	样品	0.93	0.94	0.81	0.93	1.07	0.88	0.93	1	106
	加标样品	2.16	1.94	2.15	1.86	1.96	1.86	1.99		
可溶性镉	样品	0.92	0.92	0.90	0.91	0.95	0.88	0.91	1	99.0
	加标样品	1.98	1.91	1.85	1.94	1.86	1.87	1.9		
总镍	样品	20.7	17.6	16.2	15.7	17.0	15.7	17.2	12.5	86.4
	加标样品	32.6	28.2	27.1	26.8	26.8	26.4	28.0		
可溶性镍	样品	16.8	16.5	15.8	16.0	15.9	16.0	16.2	12.5	93.6
	加标样品	29.1	28.5	26.4	27.6	27.8	28.1	27.9		
总铬	样品	5.8	5.8	5.9	5.7	6.2	5.4	5.8	5	94.0
	加标样品	11.2	11.0	10.3	9.5	10.4	10.8	10.5		
可溶性铬	样品	4.8	5.1	5.2	5.2	5.4	4.8	5.1	5	94.0
	加标样品	9.1	9.1	9.9	10.1	10.1	10.5	9.8		

表 1-55 实际样品加标验证结果（生活污水）

验证单位：辽宁省抚顺生态环境监测中心

测试日期：2017.10

目标元素		测定结果 (µg/L)						测定平 均值 (µg/L)	加标量 (µg/L)	加标回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6			
总铜	样品	49.3	51.6	50.8	52.8	50.0	49.7	50.7	50	97.8

目标元素		测定结果 (µg/L)						测定平 均值 (µg/L)	加标量 (µg/L)	加标回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6			
	加标样品	100	99.9	99.3	99.7	98.5	99.9	99.6		
可溶性铜	样品	46.5	47.2	45.9	46.6	46.9	47.8	46.8	50	102
	加标样品	99.6	97.3	95.8	96.1	97.8	99.2	97.6		
总铅	样品	18.2	16.0	15.5	17.2	18.9	14.8	16.8	25	94.8
	加标样品	40.7	37.8	40.9	43.6	38.8	41.3	40.5		
可溶性铅	样品	21.4	21.3	21.3	21.4	21.3	21.3	21.3	25	94.4
	加标样品	44.6	46.2	44.0	44.3	44.1	46.3	44.9		
总镉	样品	1.88	1.74	1.92	1.72	2.03	1.94	1.87	2	108
	加标样品	4.19	4.11	4.21	3.96	3.58	4.07	4.02		
可溶性镉	样品	1.76	1.67	1.71	1.74	1.80	1.77	1.74	2	101
	加标样品	3.66	3.67	3.78	3.80	3.92	3.73	3.76		
总镍	样品	25.2	29.7	28.1	27.3	27.4	28.0	27.6	25	81.2
	加标样品	53.2	48.8	48.6	45.8	43.0	48.1	47.9		
可溶性镍	样品	21.6	22.4	21.9	21.7	21.6	21.4	21.8	25	103
	加标样品	48.8	47.2	47.3	46.5	48.3	47.6	47.6		
总铬	样品	9.8	9.8	9.9	9.7	10.2	10.4	10.0	10	93.0
	加标样品	18.9	19.2	20.2	19.0	20.4	18.0	19.3		
可溶性铬	样品	6.9	7.1	9.3	8.4	8.6	6.1	7.7	10	96.0
	加标样品	17.4	17.5	16.9	17.1	17.6	17.1	17.3		

表 1-56 实际样品加标验证结果 (地下水)

验证单位: 辽宁省营口生态环境监测中心

测试日期: 2017.10

目标元素		测定结果 (µg/L)						测定平 均值 (µg/L)	加标量 (µg/L)	加标回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6			
总铜	样品	7.0	5.7	6.6	6.0	7.5	7.0	6.6	10	94.0
	加标样品	16.4	13.9	15.8	15.5	17.7	16.4	16		
可溶性铜	样品	6.4	6.7	6.9	6.3	6.5	6.1	6.5	10	95.0
	加标样品	15.5	16.3	16.2	15.4	17	15.8	16		
总铅	样品	3.0	3.2	2.3	2.7	2.6	3.3	2.8	5	96.0
	加标样品	7.4	7.8	7.7	7.8	7.4	7.8	7.6		
可溶性铅	样品	2.9	2.7	2.6	2.9	2.8	2.7	2.8	5	100

目标元素		测定结果 (µg/L)						测定平 均值 (µg/L)	加标量 (µg/L)	加标回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6			
	加标样品	8.1	7.8	7.3	7.8	7.4	8.1	7.8		
总镉	样品	0.35	0.37	0.40	0.35	0.37	0.40	0.37	0.5	94.0
	加标样品	0.84	0.83	0.83	0.81	0.84	0.91	0.84		
可溶性镉	样品	0.36	0.37	0.38	0.36	0.37	0.39	0.37	0.5	100
	加标样品	0.82	0.86	0.91	0.9	0.83	0.88	0.87		
总镍	样品	6.5	6.2	6.4	6.6	6.8	6.3	6.5	5	94.0
	加标样品	11.1	10.6	11.7	12.1	11.3	10.6	11.2		
可溶性镍	样品	6.0	6.2	6.6	6.6	6.4	6.3	6.4	5	100
	加标样品	11.5	11.3	10.8	11.6	11.8	11.2	11.4		
总铬	样品	1.8	1.7	1.7	1.8	1.6	1.7	1.7	2	115
	加标样品	3.9	4.1	4	4.1	4.1	4.1	4.0		
可溶性铬	样品	2.1	2.0	1.9	2.2	1.8	1.9	2.0	2	100
	加标样品	4.0	4.4	3.7	4.0	4.1	4.0	4.0		

表 1-57 实际样品加标验证结果 (地表水)

验证单位: 辽宁省营口生态环境监测中心

测试日期: 2017.10

目标元素		测定结果 (µg/L)						测定平 均值 (µg/L)	加标量 (µg/L)	加标回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6			
总铜	样品	19.4	19.8	24.1	23.8	21.5	21.7	21.7	25	93.2
	加标样品	41.2	42.8	48.1	49.6	42.5	46	45		
可溶性铜	样品	21.9	22.6	22.1	22.4	23.7	21.9	22.4	25	98.4
	加标样品	47.6	47.3	46.6	46.4	48.7	45.4	47		
总铅	样品	12.6	9.7	10.7	9.7	12.2	12.7	11.3	12.5	91.2
	加标样品	22.9	20.8	21	23.3	22.4	25.9	22.7		
可溶性铅	样品	11.9	10.9	10.3	10.7	11.2	11.0	11.0	12.5	97.6
	加标样品	26.2	21.5	22.3	21.0	23.3	24.8	23.2		
总镉	样品	0.88	0.87	0.85	0.89	0.95	0.95	0.9	1	97.0
	加标样品	1.79	1.81	1.93	1.76	1.92	1.99	1.87		
可溶性镉	样品	0.85	0.90	0.91	0.89	0.93	0.95	0.91	1	97.0
	加标样品	1.81	1.83	1.94	1.85	1.90	1.90	1.87		
总镍	样品	16.8	16.5	16.2	16.7	16.3	16.6	16.5	12.5	96.8

目标元素		测定结果 (µg/L)						测定平 均值 (µg/L)	加标量 (µg/L)	加标回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6			
	加标样品	29.7	30.0	27.1	27.0	28.4	29.7	28.7		
可溶性镍	样品	16.2	18.8	16.3	16.0	16.2	16.5	16.7	12.5	96.8
	加标样品	27.8	31.6	28.6	29.1	28.0	28.0	28.9		
总铬	样品	6.8	5.9	6.2	5.7	6.0	6.2	6.1	5	98.0
	加标样品	11.0	10.6	11.4	10.5	10.9	11.3	11		
可溶性铬	样品	5.1	4.9	4.8	5.2	5.1	5.0	5.0	5	96.0
	加标样品	11.1	9.5	9.8	10	9	9.4	9.8		

表 1-58 实际样品加标验证结果 (生活污水)

验证单位: 辽宁省营口生态环境监测中心

测试日期: 2017.10

目标元素		测定结果 (µg/L)						测定平 均值 (µg/L)	加标量 (µg/L)	加标回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6			
总铜	样品	49.9	47.7	48.2	47.8	51.6	50.1	49.2	50	90.4
	加标样品	94.4	91.2	89.7	101	97.1	93.1	94.4		
可溶性铜	样品	45.7	47.7	46.7	49.6	48.	46.2	47.3	50	98.8
	加标样品	97.2	94.7	94.7	98.1	99.0	96.7	96.7		
总铅	样品	18.9	21.4	25.8	26.3	23.5	21.0	22.8	25	98.8
	加标样品	39.6	49.6	55.8	50.8	45.2	44.0	47.5		
可溶性铅	样品	21.7	21.4	23.7	24.2	22.4	21.2	22.4	25	98.8
	加标样品	45.7	44.6	50.7	49.9	46.1	45.4	47.1		
总镉	样品	1.78	1.89	1.81	2.1	1.71	1.76	1.84	2	97.0
	加标样品	3.70	3.67	3.65	4.18	3.85	3.62	3.78		
可溶性镉	样品	1.85	1.77	2.04	1.88	1.82	1.88	1.87	2	96.0
	加标样品	3.73	3.61	3.90	3.82	3.94	3.74	3.79		
总镍	样品	21.9	21.8	21.6	21.8	21.7	21.9	21.8	25	83.6
	加标样品	43.6	42.3	42.6	43.9	41.5	42.4	42.7		
可溶性镍	样品	21.3	21.8	21.5	21.6	21.2	21.6	21.5	25	80.0
	加标样品	40.5	41.1	42.5	41.1	41.4	42.1	41.5		
总铬	样品	9.9	10.3	10.4	10.2	10.5	10.3	10.3	10	87.0
	加标样品	18.9	19.1	19.9	17.5	19.4	19.0	19.0		
可溶性铬	样品	10.6	10.0	11.0	9.5	10.7	10.2	10.3	10	100

目标元素	测定结果 (µg/L)						测定平 均值 (µg/L)	加标量 (µg/L)	加标回收率 (%)
	1	2	3	4	5	6			
加标样品	18.6	18.6	22.4	20.5	20.9	21.0	20.3		

表 1-59 实际样品加标验证结果 (地下水)

验证单位: 辽宁省锦州生态环境监测中心

测试日期: 2017.10

目标元素	测定结果 (µg/L)						测定平 均值 (µg/L)	加标量 (µg/L)	加标回收率 (%)	
	1	2	3	4	5	6				
总铜	样品	6.3	6.3	5.9	5.4	5.6	6.3	6.0	10	92.0
	加标样品	14.8	15.1	15.4	15	16.1	14.8	15.2		
可溶性铜	样品	5.8	5.4	5.4	6.1	6.1	5.8	5.8	10	95.0
	加标样品	15.8	14.6	15.2	15.7	14.3	16.3	15.3		
总铅	样品	5.8	4.9	4.6	4.6	4.7	4.6	4.9	5	98.0
	加标样品	9.1	10.0	9.8	9.9	9.9	9.9	9.8		
可溶性铅	样品	5.1	5.1	5.1	5.1	5.2	5.1	5.1	5	112
	加标样品	10.1	10.9	11.3	11.0	10.7	10.2	10.7		
总镉	样品	0.55	0.56	0.56	0.54	0.60	0.56	0.56	0.5	112
	加标样品	1.07	1.16	1.12	1.12	1.11	1.16	1.12		
可溶性镉	样品	0.53	0.53	0.52	0.51	0.56	0.53	0.53	0.5	100
	加标样品	1.09	1.02	1.05	1.00	1.07	0.93	1.03		
总镍	样品	7.8	7.7	8.0	7.3	6.9	7.2	7.5	5	96.0
	加标样品	12.0	12.0	12.7	12.8	12.3	11.8	12.3		
可溶性镍	样品	7.5	7.8	7.4	7.3	7.5	7.4	7.5	5	98.0
	加标样品	12.4	12.2	12.3	12.7	12.3	12.6	12.4		
总铬	样品	1.5	1.6	1.8	1.6	1.6	1.7	1.6	2	105
	加标样品	3.2	3.7	3.5	4.0	4.1	4.0	3.8		
可溶性铬	样品	2.3	2.2	2.1	2.2	2.2	2.1	2.2	2	100
	加标样品	4.2	4.2	4.0	4.2	4.1	4.5	4.2		

表 1-60 实际样品加标验证结果（地表水）

验证单位：辽宁省锦州生态环境监测中心

测试日期：2017.10

目标元素		测定结果 (µg/L)						测定平均值 (µg/L)	加标量 (µg/L)	加标回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6			
总铜	样品	20	17.5	16.6	16.9	20.3	17.4	18.1	25	100
	加标样品	39.9	45.8	45.2	41.3	46.0	40.7	43.2		
可溶性铜	样品	18.5	17.9	16.6	17.7	18.1	18.7	17.9	25	98.4
	加标样品	41.9	42.2	44.3	42.6	40.1	44.1	42.5		
总铅	样品	9.9	10.0	9.9	9.8	10.1	9.8	9.9	12.5	102
	加标样品	22.2	22.4	22.9	22.5	22.4	23.2	22.6		
可溶性铅	样品	7.4	6.8	6.7	6.9	7.3	7.3	7.1	12.5	88.8
	加标样品	18.7	18.0	19.0	18.6	17.4	17.3	18.2		
总镉	样品	1.12	1.17	1.12	1.14	1.21	1.08	1.14	1	102
	加标样品	2.11	2.15	2.15	2.12	2.23	2.18	2.16		
可溶性镉	样品	1.03	1.08	1.01	0.99	1.05	1.07	1.04	1	99.0
	加标样品	2.19	2.12	1.89	1.93	1.99	2.05	2.03		
总镍	样品	18.4	18.7	18.5	18.9	18.5	18.5	18.6	12.5	96.8
	加标样品	31.2	30.2	30.4	30.6	31.3	30.2	30.7		
可溶性镍	样品	0.19 ^a	0.2 ^a	0.16 ^a	0.15 ^a	0.18 ^a	0.18 ^a	0.20 ^a	12.5 ^a	97.6 ^a
	加标样品	12.4 ^a	12.6 ^a	12.4 ^a	12.2 ^a	12.4 ^a	12.4 ^a	12.4 ^a		
总铬	样品	6.4	6.5	6.6	6.4	6.6	6.7	6.5	5	110
	加标样品	11.9	11.9	12.1	12.3	11.7	12.1	12		
可溶性铬	样品	6.2	6.1	6.3	6.3	6.2	6.2	6.2	5	106
	加标样品	11.4	11.6	11.6	11.5	11.5	11.5	11.5		

^a 经 GB/T 6379 验证为异常值，予以剔除的数据，用删除线表示。

表 1-61 实际样品加标验证结果（生活污水）

验证单位：辽宁省锦州生态环境监测中心

测试日期：2017.10

目标元素		测定结果 (µg/L)						测定平均值 (µg/L)	加标量 (µg/L)	加标回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6			
总铜	样品	40.8	38.2	43.0	39.2	42.9	42.9	41.2	50	87.8
	加标样品	87.9	79.6	90.0	86.1	79.2	87.9	85.1		

目标元素		测定结果 (µg/L)						测定平 均值 (µg/L)	加标量 (µg/L)	加标回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6			
可溶性铜	样品	47.1	46.6	47.2	45.5	46.9	46.3	46.6	50	100
	加标样品	95.3	99.9	98.5	93.7	96.4	97.2	96.8		
总铅	样品	22.5	22.6	21.9	24.0	23.5	23.4	23.0	25	106
	加标样品	47.6	49.9	51.3	50.5	49.0	49.4	49.6		
可溶性铅	样品	19.8	19.9	19.2	19.1	18.9	19.2	19.4	25	85.2
	加标样品	41.6	40.8	39.9	40.5	40.4	40.9	40.7		
总镉	样品	2.11	2.13	2.07	2.03	2.09	2.08	2.09	2	104
	加标样品	4.18	4.08	4.09	4.22	4.19	4.15	4.15		
可溶性镉	样品	1.98	1.85	1.76	1.72	1.93	1.80	1.84	2	103
	加标样品	3.91	3.93	3.95	3.87	3.79	3.88	3.89		
总镍	样品	24.3	25.2	25.8	25.9	26.0	26.1	25.6	25	92.0
	加标样品	46.9	48.3	48.6	48.9	49.3	49.8	48.6		
可溶性镍	样品	18.2	18.1	18	18.3	18.2	18.3	18.2	25	99.6
	加标样品	42.6	43.9	43.4	42.7	43.8	42.2	43.1		
总铬	样品	9.4	10.1	9.0	9.4	9.4	10.2	9.6	10	99.0
	加标样品	18.6	20.5	19.2	19.3	19.6	19.9	19.5		
可溶性铬	样品	9.5	9.8	9.7	9.6	9.9	10.0	9.8	10	92.0
	加标样品	19.0	19.0	19.0	19.0	19.1	19.0	19.0		

表 1-62 实际样品加标验证结果（地下水）

验证单位：上海市环境监测中心

测试日期：2017.10

目标元素		测定结果 (µg/L)						测定平 均值 (µg/L)	加标量 (µg/L)	加标回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6			
总铜	样品	6.5	6.5	6.4	6.4	6.4	6.5	6.5	10	94.0
	加标样品	15.7	16.4	15.8	15.4	15.7	15.8	15.8		
可溶性 铜	样品	4.5	4.7	4.7	4.7	4.9	4.6	4.7	10	106
	加标样品	15.4	15.6	14.7	15.8	14.2	16.0	15.3		
总铅	样品	2.5	2.7	2.6	2.4	2.5	2.5	2.5	5	82.0
	加标样品	6.7	6.6	6.6	6.5	6.5	6.9	6.6		
可溶性 铅	样品	6.0	4.2	4.3	4.1	4.1	4.1	4.5	5	86.0
	加标样品	8.7	8.7	9.0	8.6	8.8	8.8	8.8		

目标元素		测定结果 (µg/L)						测定平 均值 (µg/L)	加标量 (µg/L)	加标回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6			
总镉	样品	0.51	0.50	0.48	0.50	0.56	0.54	0.52	0.5	94.0
	加标样品	1.00	0.99	0.95	0.98	1.02	0.98	0.99		
可溶性 镉	样品	0.42	0.42	0.40	0.42	0.42	0.43	0.42	0.5	94.0
	加标样品	0.89	0.88	0.90	0.90	0.89	0.90	0.89		
总镍	样品	7.4	6.3	7.5	6.9	6.8	7.2	7.0	5	88.0
	加标样品	11.7	11.1	11.9	11.3	11.2	11	11.4		
可溶性 镍	样品	7.3	6.5	6.4	7.1	6.4	7.0	6.8	5	92.0
	加标样品	11.2	11.6	11.7	11.0	11.2	11.4	11.4		
总铬	样品	1.9	1.9	1.8	1.8	2.0	2.0	1.9	2	90.0
	加标样品	3.7	3.8	3.8	3.7	3.6	3.7	3.7		
可溶性 铬	样品	2.3	2.3	2.6	1.9	1.9	2.0	2.2	2	95.0
	加标样品	4.0	4.2	4.1	4.2	4.1	4.1	4.1		

表 1-63 实际样品加标验证结果 (地表水)

验证单位: 上海市环境监测中心

测试日期: 2017. 10

目标元素		测定结果 (µg/L)						测定平 均值 (µg/L)	加标量 (µg/L)	加标回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6			
总铜	样品	25.8	25.9	25.6	25.6	25.4	24.7	25.5	25	94.8
	加标样品	49.3	50.0	49.1	49.7	49.2	48.9	49.2		
可溶性铜	样品	24.4	24.5	24.4	24.7	24.5	24.3	24.5	25	96.4
	加标样品	48.8	48.7	48.2	49.0	48.0	49.2	48.7		
总铅	样品	9.1	9.1	8.5	8.9	9.4	9.7	9.1	12.5	90.4
	加标样品	21.2	19.9	21.1	20.5	19.1	20.3	20.4		
可溶性铅	样品	9.9	10.9	10.9	11.4	11.9	11.6	11.1	12.5	95.2
	加标样品	23.8	21.8	22.6	22.7	23.5	23.7	23.0		
总镉	样品	1.08	0.99	1.07	1.08	1.02	1.04	1.05	1	94.0
	加标样品	2.12	2.01	1.96	2.00	1.93	1.94	1.99		
可溶性镉	样品	0.93	0.89	0.93	0.88	0.88	0.89	0.9	1	95.0
	加标样品	1.87	1.90	1.87	1.88	1.79	1.80	1.85		
总镍	样品	19.3	18.3	19.6	19.8	20.4	20.1	19.6	10	89.0
	加标样品	28.2	28.7	29.0	28.5	28.4	28.1	28.5		

目标元素		测定结果 (µg/L)						测定平 均值 (µg/L)	加标量 (µg/L)	加标回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6			
可溶性镍	样品	18.9	19.0	18.9	19.1	20.3	19.7	19.3	10	93.0
	加标样品	28.6	28.3	28.1	28.6	28.9	29.0	28.6		
总铬	样品	5.4	6.0	5.7	6.0	5.1	5.5	5.6	5	84.0
	加标样品	10.9	9.1	9.6	10.2	9.5	9.7	9.8		
可溶性铬	样品	5.4	5.7	5.6	5.7	6.1	6.2	5.8	5	100
	加标样品	10.6	10.3	11.2	10.8	11.1	10.5	10.8		

表 1-64 实际样品加标验证结果 (生活污水)

验证单位: 上海市环境监测中心

测试日期: 2017.10

目标元素		测定结果 (µg/L)						测定平 均值 (µg/L)	加标量 (µg/L)	加标回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6			
总铜	样品	44.5	44.7	44.8	44.1	43.8	43.4	44.2	50	101
	加标样品	95.4	97.4	93.6	94.5	93.9	94.6	94.9		
可溶性铜	样品	44.8	45.6	44.7	45.5	43.3	43.6	44.6	50	99.8
	加标样品	94.0	93.9	95.1	94.6	95.6	93.9	94.5		
总铅	样品	24.6	24.5	24.7	24.9	25.3	25.0	24.8	25	89.6
	加标样品	46.3	46.6	49.0	47.2	46.8	47.3	47.2		
可溶性铅	样品	27.5	28.0	28.3	28.3	28.4	28.1	28.1	25	98.0
	加标样品	52.3	53.2	52.0	53.5	52.2	52.4	52.6		
总镉	样品	1.89	1.88	1.87	1.86	1.98	1.99	1.91	2	90.5
	加标样品	3.62	3.72	3.64	3.72	3.86	3.79	3.72		
可溶性镉	样品	1.61	1.59	1.56	1.63	1.70	1.71	1.63	2	95.5
	加标样品	3.54	3.49	3.42	3.54	3.64	3.59	3.54		
总镍	样品	25.5	26.4	26.4	25.0	26.8	25.9	26.0	20	90.5
	加标样品	44.2	43.7	44.4	44.6	43.3	44.5	44.1		
可溶性镍	样品	25.9	26.0	25.2	25.5	26.2	25.8	25.8	20	92.0
	加标样品	44.7	44.1	43.8	44.2	44.9	43.2	44.2		
总铬	样品	10.5	10.4	10.6	10.5	10.5	10.5	10.5	10	87.0
	加标样品	19.1	19.2	20.0	19.2	18.9	18.8	19.2		
可溶性铬	样品	9.0	9.6	9.1	8.9	8.6	8.6	9.0	10	95.0
	加标样品	17.7	18.7	18.9	19.0	18.4	18.0	18.5		

表 1-65 实际样品加标验证结果（地下水）

验证单位：辽宁中环环境保护监测有限公司

测试日期：2021.6

目标元素		测定结果 (µg/L)						测定平 均值 (µg/L)	加标量 (µg/L)	加标回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6			
总铜	样品	5.4	5.4	5.2	5.5	5.3	5.7	5.4	10	99.0
	加标样品	14.9	15.5	15.3	15.5	15.6	15.1	15.3		
可溶性铜	样品	5.5	5.5	5.0	5.6	5.3	5.3	5.4	10	108
	加标样品	16.5	15.7	15.7	16.1	16.6	16.6	16.2		
总铅	样品	2.8	2.9	2.9	2.8	3.1	2.9	2.9	5	102
	加标样品	8.4	8.0	7.7	8.1	8.1	7.8	8.0		
可溶性铅	样品	3.0	3.4	2.9	2.9	3.1	3.0	3.0	5	100
	加标样品	8.3	8.1	7.8	7.7	8.4	7.9	8.0		
总镉	样品	0.45	0.43	0.48	0.48	0.47	0.49	0.47	0.5	100
	加标样品	1.00	0.98	0.94	0.95	0.98	0.98	0.97		
可溶性镉	样品	0.44	0.42	0.39	0.41	0.40	0.44	0.42	0.5	98.0
	加标样品	0.92	0.88	0.90	0.91	0.94	0.93	0.91		
总镍	样品	5.5	5.3	5.2	5.6	5.2	5.5	5.4	5	96.0
	加标样品	10.2	10.4	10.1	10.7	10.1	9.8	10.2		
可溶性镍	样品	5.2	5.5	5.2	5.2	5.4	5.1	5.3	5	102
	加标样品	10.6	9.9	10.9	10.5	9.9	10.3	10.4		
总铬	样品	2.1	2.0	2.2	2.1	2.1	2.1	2.1	2	100
	加标样品	4.0	4.1	4.0	4.0	4.2	4.2	4.1		
可溶性铬	样品	2.1	1.9	2.2	2.2	2.0	2.2	2.1	2	105
	加标样品	4.2	4.1	4.2	4.4	4.2	4.3	4.2		

表 1-66 实际样品加标验证结果（地表水）

验证单位：辽宁中环环境保护监测有限公司

测试日期：2021.6

目标元素		测定结果 (µg/L)						测定平 均值 (µg/L)	加标量 (µg/L)	加标回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6			
总铜	样品	23.4	23.4	23.8	23.7	21.9	23.3	23.2	25	97.2

目标元素		测定结果 (µg/L)						测定平均值 (µg/L)	加标量 (µg/L)	加标回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6			
	加标样品	48.5	47.1	48.4	46.1	47.3	47.7	47.5		
可溶性铜	样品	22.4	23.2	23.9	22.7	23.4	22.2	23.0	25	103
	加标样品	48.8	48.3	48.4	50.2	48.1	48.8	48.8		
总铅	样品	8.9	9.1	9.2	9.1	8.5	8.8	8.9	12.5	98.4
	加标样品	21.1	21.9	21.5	20.9	21.0	20.8	21.2		
可溶性铅	样品	7.1	7.3	6.9	7.2	7.2	7.0	7.1	12.5	100
	加标样品	19.2	19.5	19.7	20.0	19.9	19.4	19.6		
总镉	样品	0.99	0.90	0.97	0.95	0.92	0.99	0.95	1	98.0
	加标样品	1.95	1.92	1.92	1.90	1.94	1.95	1.93		
可溶性镉	样品	0.90	0.96	0.93	0.93	0.97	0.90	0.93	1	101
	加标样品	1.94	1.96	1.91	1.95	1.97	1.94	1.94		
总镍	样品	17.8	17.4	18.0	17.7	17.9	17.2	17.7	12.5	95.2
	加标样品	29.7	29.3	30.3	29.7	29.4	29.3	29.6		
可溶性镍	样品	17.2	18.1	18.7	17.5	16.8	18.1	17.7	12.5	106
	加标样品	30.5	29.9	30.9	31.3	31.9	30.8	30.9		
总铬	样品	6.2	6.3	6.4	6.6	6.5	6.3	6.4	5	104
	加标样品	11.7	11.8	11.4	11.7	11.4	11.4	11.6		
可溶性铬	样品	6.2	6.2	6.5	6.5	6.4	6.2	6.3	5	98.0
	加标样品	11.4	11.1	11.2	11.3	11.2	11.2	11.2		

表 1-67 实际样品加标验证结果 (生活污水)

验证单位: 辽宁中环环境保护监测有限公司

测试日期: 2021.6

目标元素		测定结果 (µg/L)						测定平均值 (µg/L)	加标量 (µg/L)	加标回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6			
总铜	样品	48.0	49.8	48.4	49.3	49.0	50.1	49.1	50	97.4
	加标样品	101	98.6	96.3	97.0	96.2	97.7	97.8		
可溶性铜	样品	49.5	48.4	48.6	48.9	48.3	48.0	48.6	50	100
	加标样品	97.3	98.1	98.8	99.9	98.1	99.6	98.6		
总铅	样品	21.8	21.5	21.8	22.1	21.6	22.5	21.9	25	101
	加标样品	47.5	46.7	47.8	46.7	47.0	47.1	47.1		
可溶性铅	样品	23.1	23.6	24.3	23.8	23.5	24.3	23.8	25	102
	加标样品	49.5	49.1	49.1	49.5	49.3	49.3	49.3		

目标元素		测定结果 (µg/L)						测定平均值 (µg/L)	加标量 (µg/L)	加标回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6			
总镉	样品	1.86	1.84	1.86	1.84	1.83	1.86	1.85	2	95.5
	加标样品	3.87	3.78	3.66	3.66	3.75	3.87	3.76		
可溶性镉	样品	1.82	1.83	1.87	1.88	1.84	1.82	1.84	2	101
	加标样品	3.83	3.88	3.85	3.92	3.79	3.83	3.85		
总镍	样品	20.2	21.1	21.0	20.4	20.5	20.4	20.6	25	97.6
	加标样品	44.6	43.0	45.3	44.6	45.6	46.6	45.0		
可溶性镍	样品	21.4	20.1	21.1	21.0	20.6	20.7	20.8	25	108
	加标样品	47.7	47.7	48.1	47.6	47.4	48.7	47.9		
总铬	样品	10.0	10.4	10.3	10.3	10.4	10.2	10.3	10	103
	加标样品	20.2	20.8	20.7	20.5	20.7	20.4	20.6		
可溶性铬	样品	10.4	9.8	9.8	10.0	9.9	9.9	10.0	10	100
	加标样品	20.2	19.9	19.9	19.7	20.4	20.0	20.0		

表 1-68 实际样品加标验证结果 (地下水)

验证单位: 辽宁中怪检测有限公司

测试日期: 2021.6

目标元素		测定结果 (µg/L)						测定平均值 (µg/L)	加标量 (µg/L)	加标回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6			
总铜	样品	5.7	5.7	5.8	6.0	5.9	6.0	5.8	10	110
	加标样品	17.0	16.5	16.3	17.0	17.2	17.0	16.8		
可溶性铜	样品	5.2	5.0	5.0	5.0	5.0	5.1	5	10	103
	加标样品	14.9	15.5	15.2	15.4	15.4	15.4	15.3		
总铅	样品	3.6	3.5	3.5	3.7	3.9	3.2	3.6	5	102
	加标样品	8.5	8.6	8.7	8.8	8.9	8.7	8.7		
可溶性铅	样品	3.4	3.6	3.7	3.5	3.6	3.5	3.6	5	94.0
	加标样品	8.1	8.4	8.6	8.3	8.7	7.9	8.3		
总镉	样品	0.38	0.33	0.36	0.36	0.38	0.40	0.37	0.5	116
	加标样品	0.95	0.92	0.94	0.92	0.97	0.99	0.95		
可溶性镉	样品	0.34	0.36	0.37	0.46	0.38	0.35	0.38	0.5	100
	加标样品	0.87	0.86	0.90	0.89	0.87	0.91	0.88		
总镍	样品	6.5	6.3	6.3	6.4	6.6	6.6	6.4	5	96.0
	加标样品	11.5	11.2	11.2	11.1	11.4	11.0	11.2		
可溶性镍	样品	6.5	6.3	6.3	6.2	6.0	6.3	6.3	5	98.0

目标元素		测定结果 (µg/L)						测定平 均值 (µg/L)	加标量 (µg/L)	加标回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6			
	加标样品	11.1	11.3	11.2	11.2	11.1	11.4	11.2		
总铬	样品	1.8	1.8	2.0	1.8	1.9	1.7	1.8	2	95.0
	加标样品	3.9	3.7	3.7	3.5	3.8	3.6	3.7		
可溶性铬	样品	2.7	2.5	2.6	2.8	2.7	2.8	2.7	2	110
	加标样品	4.9	4.8	4.8	4.9	4.7	4.8	4.8		

表 1-69 实际样品加标验证结果 (地表水)

验证单位: 辽宁中怿检测有限公司

测试日期: 2021.6

目标元素		测定结果 (µg/L)						测定平 均值 (µg/L)	加标量 (µg/L)	加标回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6			
总铜	样品	23.1	23.5	23.4	23.4	23.9	23.3	23.4	25	104
	加标样品	49.4	49.9	49.8	49.4	48.6	48.9	49.3		
可溶性铜	样品	21.8	22	21.9	21.6	21.9	21.8	21.8	25	99.6
	加标样品	46.5	46.9	46.9	46.6	46.4	46.7	46.7		
总铅	样品	10.4	10.2	10.4	10.9	10.7	10.9	10.6	12.5	97.6
	加标样品	22.7	22.8	22.8	22.8	22.8	22.7	22.8		
可溶性铅	样品	8.7	8.6	8.8	8.9	8.6	8.6	8.7	12.5	102
	加标样品	20.9	21	22.2	20.9	21.7	21.5	21.4		
总镉	样品	0.87	0.97	0.93	0.91	0.95	0.89	0.92	1	97
	加标样品	1.86	1.81	1.94	1.9	1.98	1.85	1.89		
可溶性镉	样品	0.9	0.91	0.97	0.92	0.91	0.93	0.92	1	97
	加标样品	1.88	1.97	1.91	1.84	1.88	1.88	1.89		
总镍	样品	17.3	17.1	17.8	17.5	17.8	17.3	17.5	12.5	96.8
	加标样品	29	30.8	29.8	29.1	29.5	29.1	29.6		
可溶性镍	样品	16.4	16.9	16.5	16.4	16.6	16.3	16.5	12.5	102
	加标样品	30.1	29	28.6	28.8	29.6	29.1	29.2		
总铬	样品	6.3	6.3	6.2	6.6	6.6	6.2	6.4	5	108
	加标样品	11.6	12.3	11.2	12	11.8	12.1	11.8		
可溶性铬	样品	7.6	7.6	7.7	7.5	7.8	7.6	7.6	5	100
	加标样品	12.6	12.5	12.4	12.8	12.4	12.7	12.6		

表 1-70 实际样品加标验证结果（生活污水）

验证单位：辽宁中怿检测有限公司

测试日期：2021.6

目标元素		测定结果（ $\mu\text{g/L}$ ）						测定平 均值 （ $\mu\text{g/L}$ ）	加标量 （ $\mu\text{g/L}$ ）	加标回收率 （%）
		1	2	3	4	5	6			
总铜	样品	46.1	47.7	46.9	47.7	46.2	47.3	47	50	102
	加标样品	97	97.7	98.4	97.2	98	98.3	97.8		
可溶性铜	样品	48.9	48.7	48.5	48.4	47.8	47.6	48.3	50	98.4
	加标样品	96.7	97.2	98.2	97.3	98.2	97.3	97.5		
总铅	样品	23.3	23.6	23.5	23.4	23.9	24	23.6	25	107
	加标样品	50.8	50.3	50.1	50.1	50.4	50.5	50.3		
可溶性铅	样品	24.4	24.5	24.9	24.4	25.1	24.3	24.6	25	97.6
	加标样品	48.9	49	49.2	49.3	49.3	48.5	49		
总镉	样品	1.96	1.93	1.96	2.02	1.93	1.96	1.96	2	97.5
	加标样品	3.89	3.96	3.82	3.87	4.01	3.92	3.91		
可溶性镉	样品	1.87	1.88	1.86	1.88	1.83	1.90	1.87	2	97.5
	加标样品	3.74	3.8	3.77	3.86	3.89	3.84	3.82		
总镍	样品	25.8	25.6	25.4	25.9	26.3	24.4	25.6	25	98.8
	加标样品	51	50.8	50	49.8	50	50.3	50.3		
可溶性镍	样品	22.2	22.7	22.4	21.9	22.3	22.1	22.3	25	100
	加标样品	47.7	47.2	47	47.2	47.5	47.3	47.3		
总铬	样品	10.1	10.1	10	10.1	10	10.2	10.1	10	103
	加标样品	20.1	20.2	20.5	20.7	20.2	20.4	20.4		
可溶性铬	样品	10.1	10.4	10.1	10.2	10.3	10.1	10.2	10	98.0
	加标样品	19.2	20.4	20.1	20.1	20.0	20.2	20.0		

2 方法验证数据汇总

2.1 方法检出限、测定下限汇总

8 个有资质实验室方法检出限、测定下限原始数据见表 2-1。

表 2-1 方法检出限、测定下限汇总表

目标元素	8 个实验室检出限 (µg/L)								标准编制组检出限 (µg/L)	方法检出限 (µg/L)	测定下限 (µg/L)
	1	2	3	4	5	6	7	8			
总铜	0.7	0.4	0.3	0.7	0.9	0.8	0.7	0.7	0.5	0.9	3.6
可溶性铜	0.6	0.4	0.3	0.4	0.4	0.5	0.5	0.6	0.4	0.6	2.4
总铅	0.6	0.6	0.4	0.7	0.3	0.4	0.5	0.5	0.5	0.7	2.8
可溶性铅	0.5	0.5	0.4	0.6	0.3	0.3	0.5	0.4	0.5	0.6	2.4
总镉	0.09	0.08	0.06	0.04	0.03	0.08	0.07	0.04	0.03	0.09	0.36
可溶性镉	0.04	0.04	0.04	0.04	0.03	0.04	0.05	0.04	0.05	0.05	0.20
总镍	1	0.9	0.6	0.9	0.8	0.5	1	0.9	1	1	4
可溶性镍	0.6	0.8	0.4	1	0.7	0.4	0.5	0.6	0.8	1	4
总铬	0.5	0.3	0.5	0.3	0.4	0.6	0.5	0.3	0.2	0.6	2.4
可溶性铬	0.5	0.3	0.5	0.5	0.3	0.6	0.5	0.3	0.3	0.6	2.4

结论：根据技术审查会专家意见确定方法检出限为各实验室所得检出限、测定下限数据的最高值：铜元素 0.9 µg/L、3.6 µg/L；铅元素 0.7 µg/L、2.8 µg/L；镉元素 0.09 µg/L、0.36 µg/L；镍元素 1 µg/L、4 µg/L；铬元素 0.6 µg/L、2.4 µg/L。检出限均能满足相关生态环境标准和生态环境保护工作的要求。

2.2 方法精密度数据汇总

2.2.1 标准溶液精密度测定结果汇总

表 2-2 空白加标精密度测试数据汇总表

目标元素	浓度 (µg/L)	总均值 (µg/L)	实验室内相对标准偏差 (%)	实验室间相对标准偏差 (%)	重复性限 (µg/L)	再现性限 (µg/L)
铜	5.0	4.9	1.1~4.8	3.3	0.4	0.6
	50.0	50.6	0.56~6.4	3.2	4	6
	90.0	89.8	0.24~1.9	0.68	3	3
铅	5.0	5.1	1.9~8.6	2.2	0.5	0.6
	25.0	25.0	0.59~10	2.5	3	3
	45.0	45.1	0.34~4.7	1.3	3	3
镉	0.30	0.30	1.4~5.9	2.5	0.03	0.03
	1.50	1.5	0.54~4.0	1.1	0.09	0.09
	2.50	2.5	0.4~2.7	1.2	0.1	0.2
镍	5.0	5.0	1.0~5.5	4.3	0.5	0.8
	25.0	25.3	0.51~2.7	1.9	1	2

目标元素	浓度 (µg/L)	总均值 (µg/L)	实验室内相对标准偏差 (%)	实验室间相对标准偏差 (%)	重复性限 (µg/L)	再现性限 (µg/L)
	45.0	44.9	0.27~2.4	0.76	2	2
铬	2.0	2.0	2.0~9.5	6.5	0.3	0.5
	10.0	10.2	1.9~12	3.5	1	2
	18.0	18.2	0.83~3.4	1.9	1	1

结论：8个实验室分别对铜元素质量浓度为 5.0 µg/L、50.0 µg/L 和 90.0 µg/L 的统一标准溶液进行测定，实验室间相对标准偏差为 3.3%、3.2%和 0.68%；重复性限为 0.4 µg/L、4 µg/L 和 3 µg/L；再现性限为 0.6 µg/L、6 µg/L 和 3 µg/L。8个实验室分别对铅元素质量浓度为 5.0 µg/L、25.0 µg/L 和 45.0 µg/L 的统一标准溶液进行测定，实验室间相对标准偏差为 2.2%、2.5%和 1.3%；重复性限为 0.5 µg/L、3 µg/L 和 3 µg/L，再现性限为 0.6 µg/L、3 µg/L 和 3 µg/L。8个实验室分别对镉元素质量浓度为 0.30 µg/L、1.50 µg/L 和 2.50 µg/L 的统一标准溶液进行测定，实验室间相对标准偏差为 2.5%、1.1%和 1.2%；重复性限为 0.03 µg/L、0.09 µg/L 和 0.1 µg/L；再现性限为 0.03 µg/L、0.09 µg/L 和 0.2 µg/L。8个实验室分别对镍元素质量浓度为 5.0 µg/L、25.0 µg/L 和 45.0 µg/L 的统一标准溶液进行测定，实验室间相对标准偏差为 4.3%、1.9%和 0.76%；重复性限为 0.5 µg/L、1 µg/L 和 2 µg/L，再现性限为 0.8 µg/L、2 µg/L 和 2 µg/L。8个实验室分别对铬元素质量浓度分别为 2.0 µg/L、10.0 µg/L 和 18.0 µg/L 的统一标准溶液进行了测定，实验室间相对标准偏差为 6.5%、3.5%和 1.9%；重复性限为 0.3 µg/L、1 µg/L 和 1 µg/L，再现性限为 0.5 µg/L、2 µg/L 和 1 µg/L。

2.2.2 实际样品精密度测定结果汇总

表 2-3 实际样品精密度测试数据汇总表

目标元素	样品类型	原始浓度(µg/L)	加标浓度(µg/L)	总均值 (µg/L)	实验室内相对标准偏差 (%)	实验室间相对标准偏差 (%)	重复性限 (µg/L)	再现性限 (µg/L)
总铜	地下水	6.0	10.0	5.9	0.86~10	6.9	1	1
	地表水	22.4	25.0	22.6	1.2~9.2	9.7	3	7
	生活污水	47.5	50.0	47.6	1.2~5.1	6.9	3	10
可溶性铜	地下水	5.7	10.0	5.6	1.4~5.7	9.6	1	2
	地表水	21.9	25.0	22.0	0.57~3.9	9.1	2	6
	生活污水	47.0	50.0	47.4	1.1~3.1	3.0	3	5
总铅	地下水	3.3	5.0	3.3	3.8~27	23	1	2
	地表水	10.0	12.5	9.9	1.2~23	21	3	7
	生活污水	23.8	25.0	23.5	1.2~13	16	4	11
可溶性铅	地下水	3.5	5.0	3.4	0.80~17	26	1	3
	地表水	8.0	12.5	8.0	0~6.4	35	1	8

目标元素	样品类型	原始浓度(μg/L)	加标浓度(μg/L)	总均值(μg/L)	实验室内相对标准偏差(%)	实验室间相对标准偏差(%)	重复性限(μg/L)	再现性限(μg/L)
	生活污水	24.1	25.0	24.1	0.20~5.8	14	2	9
总镉	地下水	0.47	0.5	0.46	3.6~8.1	18	0.08	0.2
	地表水	1.01	1.0	0.99	3.5~9.1	11	0.1	0.3
	生活污水	1.92	2.0	1.92	0.70~7.6	4.6	0.4	0.5
可溶性镉	地下水	0.44	0.5	0.43	2.3~11	13	0.07	0.2
	地表水	0.95	1.0	0.94	2.5~3.8	5.9	0.08	0.2
	生活污水	1.78	2.0	1.80	1.3~5.4	5.4	0.1	0.3
总镍	地下水	6.5	5.0	6.4	2.2~9.5	11	1	2
	地表水	17.4	12.5	17.4	0.97~11	7.5	2	4
	生活污水	24.7	25.0	24.3	0.55~5.4	10	2	7
可溶性镍	地下水	6.3	5.0	6.2	2.3~5.9	12	1	2
	地表水	16.7	12.5	16.8	2.0~6.6	7.7	2	20
	生活污水	22.4	25.0	22.2	0.66~2.5	11	1	7
总铬	地下水	1.9	2.0	1.9	2.2~15	15	0.4	1.
	地表水	6.1	5.0	6.2	1.8~9.2	5.2	1	1
	生活污水	10.3	10.0	10.2	0.60~4.9	3.3	1	1
可溶性铬	地下水	2.1	2.0	2.2	3.4~15	20	0.4	1
	地表水	5.8	5.0	6.1	1.2~8.4	18	1	3
	生活污水	9.7	10.0	9.8	1.3~16	14	1	4

结论：8个实验室分别对总铜元素质量浓度为5.9 μg/L、22.6 μg/L和47.6 μg/L的统一实际样品全消解后进行测定，实验室内相对标准偏差为0.86%~10%、1.2%~9.2%和1.2%~5.1%；实验室间相对标准偏差为6.9%、9.7%和6.9%；重复性限为1 μg/L、3 μg/L和3 μg/L；再现性限为1 μg/L、7 μg/L和10 μg/L。8个实验室分别对可溶性铜元素质量浓度为5.6 μg/L、22.0 μg/L和47.4 μg/L的统一实际样品过滤后进行测定，实验室内相对标准偏差为1.4%~5.7%、0.57%~3.9%和1.1%~3.1%；实验室间相对标准偏差为9.6%、9.1%和3.1%；重复性限 r 为1 μg/L、2 μg/L和3 μg/L；再现性限为2 μg/L、6 μg/L和5 μg/L。8个实验室分别对总铅元素质量浓度为3.3 μg/L、9.99 μg/L和23.5 μg/L的统一实际样品全消解后进行测定，实验室内相对标准偏差为3.8%~27%、1.2%~23%和1.2%~13%；实验室间相对标准偏差为23%、21%和16%；重复性限为1 μg/L、3 μg/L和4 μg/L；再现性限为2 μg/L、7 μg/L和11 μg/L。8个实验室分别对可溶性铅元素质量浓度为3.4 μg/L、8.0 μg/L和24.1 μg/L的统一实际样品过滤后进行测定，实验室内相对标准偏差为0.8%~17%、0%~6.4%和0.2%~5.8%；实验室间相对标准偏差为26%、35%和14%；重复性限为1 μg/L、1 μg/L和2 μg/L；再现性限为3 μg/L、8 μg/L和9 μg/L。8个实验室分别对总镉元素质量浓度为0.46 μg/L、0.99 μg/L

和 1.92 μg/L 的统一实际样品全消解后进行测定，实验室内相对标准偏差为 3.6%~8.1%、3.5%~9.1%和 0.70%~7.6%；实验室间相对标准偏差为 18%、11%和 4.6%；重复性限为 0.08 μg/L、0.1 μg/L 和 0.4 μg/L；再现性限为 0.2 μg/L、0.3 μg/L 和 0.5 μg/L；8 个实验室分别对可溶性镉元素质量浓度为 0.43 μg/L、0.94 μg/L 和 1.80 μg/L 的统一实际样品过滤后进行测定，实验室内相对标准偏差为 2.3%~11%、2.5%~3.8%和 1.3%~5.4%；实验室间相对标准偏差为 13%、5.9%和 5.4%；重复性限为 0.07 μg/L、0.08 μg/L 和 0.1 μg/L；再现性限为 0.2 μg/L、0.2 μg/L 和 0.3 μg/L。8 个实验室分别对总镍元素质量浓度为 6.4 μg/L、17.4 μg/L 和 24.3 μg/L 的统一实际样品全消解后进行测定，实验室内相对标准偏差为 2.2%~9.5%、0.97%~11%和 0.55%~5.4%；实验室间相对标准偏差为 11%、7.5%和 10%；重复性限为 1 μg/L、2 μg/L 和 2 μg/L；再现性限为 2 μg/L、4 μg/L 和 7 μg/L。8 个实验室分别对可溶性镍元素质量浓度为 6.2 μg/L、16.8 μg/L 和 22.2 μg/L 的统一实际样品过滤后进行测定，实验室内相对标准偏差为 2.3%~5.9%、2.0%~6.6%和 0.66%~2.5%；实验室间相对标准偏差为 12%、7.7%和 11%；重复性限为 1 μg/L、2 μg/L 和 1 μg/L；再现性限为 2 μg/L、20 μg/L 和 7 μg/L。8 个实验室分别对总铬元素质量浓度为 1.9 μg/L、6.2 μg/L 和 10.2 μg/L 的统一实际样品全消解后进行测定，实验室内相对标准偏差为 2.2%~15%、1.8%~9.2%和 0.6%~4.9%；实验室间相对标准偏差为 15%、5.2%和 3.3%；重复性限为 0.4 μg/L、1 μg/L 和 1 μg/L；再现性限为 1 μg/L、1 μg/L 和 1 μg/L。8 个实验室分别对可溶性铬元素质量浓度为 2.2 μg/L、6.1 μg/L 和 9.8 μg/L 的统一实际样品过滤后进行测定，实验室内相对标准偏差为 3.4%~15%、1.2%~8.4%和 1.3%~16%；实验室间相对标准偏差为 20%、18%和 14%；重复性限为 0.4 μg/L、1 μg/L 和 1 μg/L；再现性限为 1 μg/L、3 μg/L 和 4 μg/L。

2.3 方法正确度数据汇总

2.3.1 有证标准物质测定结果汇总

表 2-4 有证标准样品测试数据汇总表

目标元素	有证标准样品批号	有证标准样品浓度 (mg/L)	相对误差 (%)	相对误差最终值 (%)
铜	GSB 07-1182-2000 (201125)	0.198±0.014	-0.50	-0.50±3.8
	GSB 07-1182-2000 (201126)	1.07±0.04	0.35	0±2.4
	GSB 07-1182-2000 (201124)	1.42±0.07	-0.18	-0.18±5.0
铅	GSB 07-1183-2000 (201227)	0.378±0.017	-0.50	-0.50±5.4
	GSB 07-1183-2000 (201229)	0.118±0.008	1.1	1.1±4.0
	GSB 07-1183-2000 (201228)	0.0448±0.0025	1.5	1.5±4.0
镉	GSB 07-1185-2000 (201413)	0.158±0.006	0	0±2.8
	GSB 07-1185-2000 (201414)	0.0648±0.0056	-1.2	-1.2±4.6
	GSB 07-1185-2000 (201411)	0.234±0.010	0.37	0.37±3.2
镍	GSB 07-1186-2000 (201515)	0.511±0.031	-0.61	-0.61±5.2
	GSB 07-1186-2000 (201514)	0.778±0.030	-0.078	-0.078±3.8

目标元素	有证标准样品批号	有证标准样品浓度 (mg/L)	相对误差 (%)	相对误差最终值 (%)
	GSB 07-1186-2000 (201513)	1.20±0.05	0.10	0.10±4.4
铬	GSB 07-1187-2000 (201621)	1.21±0.05	0.092	0.092±4.0
	GSB 07-1187-2000 (201622)	0.700±0.037	1.1	1.1±6.0
	GSB 07-1187-2000 (201623)	1.32±0.06	-0.76	-0.76±2.6

结论：8个实验室分别对浓度为0.198 mg/L±0.014 mg/L、1.07 mg/L±0.04 mg/L和1.42 mg/L±0.07 mg/L的铜元素有证标准物质进行测定，相对误差分别为-2.5%~2.5%、-0.93%~2.8%和-3.5%~3.5%，相对误差最终值分别为0.50%±3.8%、0%±2.4%和-0.18%±5.0%。8个实验室分别对0.0448 mg/L±0.0025 mg/L、0.118 mg/L±0.008 mg/L和0.378 mg/L±0.017 mg/L的铅元素标准物质进行测定，相对误差分别为-1.1%~4.5%、-1.7%~4.2%、-4.8%~2.9%。相对误差最终值为1.5%±4.0%、1.1%±4.0%、-0.50%±5.4%。8个实验室分别对浓度为0.0648 mg/L±0.0056 mg/L、0.158 mg/L±0.006 mg/L和0.234 mg/L±0.010 mg/L的镉元素有证标准物质进行测定，相对误差分别为-4.3%~2.3%、-2.5%~2.5%和-3.0%~2.1%，相对误差最终值分别为-1.2%±4.6%、0%±2.8%和0.37%±3.2%。8个实验室分别对0.511 mg/L±0.031 mg/L、0.778 mg/L±0.030 mg/L和1.20 mg/L±0.05 mg/L的镍元素标准物质进行测定，相对误差分别为-3.3%~3.5%、-3.6%~3.1%、-3.3%~3.3%。相对误差最终值为-0.61%±5.2%、-0.078%±3.8%、0.10%±4.4%。8个实验室分别对0.700 mg/L±0.037 mg/L、1.21 mg/L±0.05 mg/L和1.32 mg/L±0.06 mg/L的铬元素有证标准物质进行测定，相对误差分别为-4.4%~3.7%、-4.1%~1.7%、-3.0%~0.76%。相对误差最终值为1.1%±6.0%、0.092%±4.4%、-0.76%±2.6%。

2.3.2 实际样品加标测试结果汇总

表 2-5 实际样品加标测试数据汇总表

目标元素	样品类型	原始浓度 (µg/L)	加标浓度 (µg/L)	加标回收率 (%)	加标回收率最终值 (%)
总铜	地下水	5.9	10	99.9	99.9±16.4
	地表水	22.44	25	100	100±9.6
	生活污水	47.5	50	98.2	98.2±9.8
可溶性铜	地下水	5.6	10	101	101±10.8
	地表水	21.9	25	99.8	99.8±4.4
	生活污水	47.0	50	100	100±3.2
总铅	地下水	3.3	5	103	103±28
	地表水	10.0	12.5	97.8	97.8±17.0
	生活污水	23.8	25	101	101±13.4
可溶性铅	地下水	3.4	5	101	101±17.4

目标元素	样品类型	原始浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标回收率 (%)	加标回收率最终 值 (%)
	地表水	8.0	12.5	98.1	98.1 ± 9.0
	生活污水	24.1	25	97.3	97.3 ± 11.0
总镉	地下水	0.46	0.5	107	107 ± 19.4
	地表水	1.01	1.0	99.8	99.8 ± 7.4
	生活污水	1.92	2.0	98.1	98.1 ± 12.0
可溶性镉	地下水	0.43	0.5	99.0	99.0 ± 4.8
	地表水	0.95	1.0	97.8	97.8 ± 3.6
	生活污水	1.78	2.0	98.9	98.9 ± 5.2
总镍	地下水	6.4	5	98.0	98.0 ± 16.2
	地表水	17.4	12.5	95.6	95.6 ± 15.4
	生活污水	24.7	25	92.9	92.9 ± 15.6
可溶性镍	地下水	6.2	5	99.3	99.3 ± 6.8
	地表水	16.7	12.5	97.6	97.6 ± 9.4
	生活污水	22.4	25	99.0	99.0 ± 20.0
总铬	地下水	1.9	2	100	100 ± 20.0
	地表水	6.1	5	102	102 ± 20.0
	生活污水	10.3	10	98.9	98.9 ± 19.0
可溶性铬	地下水	2.2	2	98.8	98.8 ± 13.8
	地表水	5.8	5	98.3	98.3 ± 8.6
	生活污水	9.7	10	95.8	95.8 ± 7.2

结论：8个实验室分别对总铜元素质量浓度为 $5.9 \mu\text{g/L}$ 、 $22.6 \mu\text{g/L}$ 和 $47.6 \mu\text{g/L}$ 的统一实际样品全进行消解加标回收实验，加标浓度分别为 $10.0 \mu\text{g/L}$ 、 $25.0 \mu\text{g/L}$ 和 $50.0 \mu\text{g/L}$ ，加标回收率分别为 $92.0\% \sim 113\%$ 、 $93.2\% \sim 105\%$ 、 $87.8\% \sim 104\%$ ；加标回收率最终值 $99.9\% \pm 16.4\%$ 、 $100\% \pm 9.6\%$ 、 $98.2\% \pm 9.8\%$ ；分别对可溶性铜元素质量浓度为 $5.6 \mu\text{g/L}$ 、 $22.0 \mu\text{g/L}$ 和 $47.4 \mu\text{g/L}$ 的统一实际样品进行加标回收实验，加标浓度分别为 $10.0 \mu\text{g/L}$ 、 $25.0 \mu\text{g/L}$ 和 $50.0 \mu\text{g/L}$ ，加标回收率分别为 $94.0\% \sim 108\%$ 、 $96.4\% \sim 103\%$ 、 $98.4\% \sim 102\%$ ；加标回收率最终值 $101\% \pm 10.8\%$ 、 $99.8\% \pm 4.4\%$ 、 $100\% \pm 3.2\%$ 。8个实验室分别对总铅元素质量浓度为 $3.3 \mu\text{g/L}$ 、 $9.99 \mu\text{g/L}$ 和 $23.5 \mu\text{g/L}$ 的统一实际样品进行全消解加标回收实验，加标浓度分别为 $5.0 \mu\text{g/L}$ 、 $12.5 \mu\text{g/L}$ 和 $25.0 \mu\text{g/L}$ ，加标回收率为 $82.0\% \sim 124\%$ 、 $90.4\% \sim 116\%$ 、 $89.6\% \sim 109\%$ ，加标回收率最终值 $103\% \pm 28\%$ 、 $97.8\% \pm 17.0\%$ 、 $101\% \pm 13.4\%$ ；分别对可溶性铅元素质量浓度为 $3.4 \mu\text{g/L}$ 、 $8.0 \mu\text{g/L}$ 和 $24.1 \mu\text{g/L}$ 的统一实际样品进行加标回收实验，加标浓度分别为 $5.0 \mu\text{g/L}$ 、 $12.5 \mu\text{g/L}$ 和 $25.0 \mu\text{g/L}$ ，加标回收率分别为 $86.0\% \sim 112\%$ 、 $88.8\% \sim 103\%$ 、 $85.2\% \sim 103\%$ ；加标回收率最终值： $101\% \pm 17.4\%$ 、 $98.1\% \pm 9.0\%$ 、 $97.3\% \pm 11.0\%$ 。8个实验室分别对总镉元素质量浓度为 $0.46 \mu\text{g/L}$ 、 $0.99 \mu\text{g/L}$ 和 $1.92 \mu\text{g/L}$ 的统一实际样品进行全消

解加标回收实验,加标浓度分别为 0.2 μg/L、1.5 μg/L 和 2.0 μg/L,加标回收率分别为 94.0%~116%、94.0%~106%、90.5%~108%;加标回收率最终值 107%±19.4%、99.8%±7.4%、98.1%±12.0%;分别对可溶性镉元素质量浓度为 0.43 μg/L、0.94 μg/L 和 1.80 μg/L 的统一实际样品进行加标回收实验,加标浓度分别为 0.2 μg/L、1.5 μg/L 和 2.0 μg/L,加标回收率分别为 94.0%~102%、95.0%~101%、95.5%~103%;加标回收率最终值 99.0%±4.8%、97.8%±3.6%、98.9%±5.2%。8 个实验室分别对总镍元素质量浓度为 6.4 μg/L、17.4 μg/L 和 24.3 μg/L 的统一实际样品进行全消解加标回收实验,加标浓度分别为 5.0 μg/L、12.5 μg/L 和 25.0 μg/L,加标回收率为 88.0%~116%、86.4%~112%、81.2%~104%,加标回收率最终值 98.0%±16.2%、95.6%±15.4%、92.9%±15.6%;分别对可溶性镍元素质量浓度为 6.2 μg/L、16.8 μg/L 和 22.2 μg/L 的统一实际样品进行加标回收实验,加标浓度分别为 5.0 μg/L、12.5 μg/L 和 25.0 μg/L,加标回收率分别为 92.0%~102%、93.6%~106%、80.0%~113%,加标回收率最终值 99.3%±6.8%、97.6%±9.4%、99.0%±20.0%。8 个实验室分别对总铬元素质量浓度为 1.9 μg/L、6.2 μg/L 和 10.2 μg/L 的统一实际样品进行全消解加标回收实验,加标浓度分别为 2.0 μg/L、5.0 μg/L 和 10.0 μg/L,加标回收率分别为 85.0%~115%、84.0%~116%、87.0%~115%,加标回收率最终值 100%±20.0%、102%±20.0%、98.9%±19.0%;分别对可溶性铬元素质量浓度为 2.2 μg/L、6.1 μg/L 和 9.8 μg/L 的统一实际样品进行加标回收实验,加标浓度分别为 2.0 μg/L、5.0 μg/L 和 10.0 μg/L,加标回收率分别为 85.0%~105%、92.0%~106%、90.0%~100%,加标回收率最终值 98.8%±13.8%、98.3%±8.6%、95.8%±7.2%。

3 方法验证结论

3.1 方法的检出限、测定下限确定

通过汇总比对 8 个实验室可溶性目标元素和总量目标元素检出限和测定下限的验证结果,统计出 8 个验证单位目标元素检出限和测定下限的最高值。具体结论见表 3-1。

表 3-1 验证单位目标元素检出限和测定下限最高值汇总表

目标元素	检出限 (μg/L)	测定下限 (μg/L)
铜	0.9	3.6
铅	0.7	2.8
镉	0.1	0.4
镍	1	4
铬	0.6	2.4

3.2 方法精密度

8 个实验室对低、中、高 3 种不同浓度空白加标样品进行了测定,实验室间相对标准偏差、重复性限、再现性限最大值见表 3-2。

表 3-2 标准溶液实验室间相对标准偏差、重复性限、再现性限最大值汇总表

目标元素	相对标准偏差 (%)	重复性限 (µg/L)	再现性限 (µg/L)
铜	3.3	4	6
铅	2.5	3	3
镉	2.5	0.1	0.2
镍	4.3	2	2
铬	6.5	1	2

8 个实验室对低、中、高 3 种浓度实际样品进行了测定，实验室间相对标准偏差、重复性限、再现性限最大值见表 3-3。

表 3-3 实际样品实验室间相对标准偏差、重复性限、再现性限最大值汇总表

目标元素	总量			可溶态		
	相对标准偏差	重复性限	再现性限	相对标准偏差	重复性限	再现性限
铜	9.7	3	10	9.6	2	6
铅	23	3	7	35	2	9
镉	18	0.4	0.5	13	0.1	0.3
镍	11	2	7	12	2	20
铬	15	1	1	20	1	4

3.3 方法正确度

8 个实验室对 3 种不同浓度水平的有证标准物质进行了测定，相对误差最终值见表 3-4。

表 3-4 有证标准物质相对误差最终值汇总表

目标元素	标样 1	标样 2	标样 3
铜	0.50%±3.8%	0%±2.4%	-0.18%±5.0%
铅	-0.50%±5.4%	1.1%±4.0%	1.5%±4.0%
镉	0%±2.8%	-1.2%±4.6%	0.37%±3.2%
镍	-0.61%±5.2%	-0.078%±3.8%	0.10%±4.4%
铬	0.092%±4.4%	1.1%±6.0%	-0.76%±2.6%

8 个实验室对 3 种实际样品全消解后进行了加标回收率测定，加标回收率最终值见表 3-5。

表 3-5 实际样品总量加标回收率最终值总汇总表

目标元素	地下水	地表水	生活污水
铜	99.9%±16.4%	100%±9.6%	98.2%±9.8%
铅	103%±28%	97.8%±17.0%	101%±13.4%
镉	107%±19.4%	99.8%±7.4%	98.1%±12.0%
镍	98.0%±16.2%	95.6%±15.4%	92.9%±15.6%
铬	100%±20.0%	102%±20.0%	98.9%±19.0%

8 个实验室对 3 种实际样品过滤后进行了加标回收率测定，加标回收率最终值见表 3-6。

表 3-6 实际样品可溶性加标回收率总汇总表

目标元素	地下水	地表水	生活污水
铜	101%±10.8%	99.8%±4.4%	100%±3.2%
铅	101%±17.4%	98.1%±9.0%	97.3%±11.0%
镉	99.0%±4.8%	97.8%±3.6%	98.9%±5.2%
镍	99.3%±6.8%	97.6%±9.4%	99.0%±20.0%
铬	98.8%±13.8%	98.3%±8.6%	95.8%±7.2%

验证结果表明，本方法各项特性指标均达到预期要求。