

中华人民共和国国家生态环境标准

HJ □□□□—202□

水质 铜、铅、镉、镍、铬的测定 石墨炉原子吸收分光光度法

Water quality—Determination of copper, lead, cadmium, nickel and
chromium—Graphite furnace atomic absorption spectrophotometry

（送审稿）（二次征求意见）

202□-□□-□□发布

202□-□□-□□实施

生态环境部 发布

目 次

前 言	ii
1 适用范围	1
2 规范性引用文件	1
3 术语和定义	1
4 方法原理	1
5 干扰和消除	2
6 试剂和材料	2
7 仪器和设备	4
8 样品	4
9 分析步骤	5
10 结果计算与表示	7
11 准确度	7
12 质量保证和质量控制	8
13 注意事项	8
附录 A（规范性附录） 基体干扰检查方法	9
附录 B（资料性附录） 标准加入法	10
附录 C（资料性附录） 方法的精密度和正确度	12

前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》《中华人民共和国水污染防治法》，防治生态环境污染，改善生态环境质量，规范水中铜、铅、镉、镍、铬的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定地表水、地下水和生活污水中铜、铅、镉、镍、铬的石墨炉原子吸收分光光度法。

本标准的附录A为规范性附录，附录B和附录C为资料性附录。

本标准为首次发布。

本标准由生态环境部生态环境监测司、法规与标准司组织制订。

本标准主要起草单位：辽宁省生态环境监测中心、辽宁省铁岭生态环境监测中心。

本标准验证单位：上海市环境监测中心、辽宁省大连生态监测中心、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、辽宁中环环境保护监测有限公司、辽宁中怿检测有限公司。

本标准生态环境部202□年□□月□□日批准。

本标准自202□年□□月□□日起实施。

本标准由生态环境部解释。

水质 铜、铅、镉、镍、铬的测定 石墨炉原子吸收分光光度法

警告：实验中使用的硝酸具有强腐蚀性和强氧化性，盐酸具有强烈的腐蚀性和刺激性，试剂配制和样品前处理应在通风橱内操作；操作时应按要求佩戴防护器具，避免接触皮肤和衣物。

1 适用范围

本标准规定了测定水中铜、铅、镉、镍、铬的石墨炉原子吸收分光光度法。

本标准适用于地表水、地下水和生活污水中铜、铅、镉、镍、铬的测定。

总铜、总铅、总镉、总镍和总铬的方法检出限分别为 0.9 µg/L、0.7 µg/L、0.09 µg/L、1 µg/L 和 0.6 µg/L，测定下限分别为 3.6 µg/L、2.8 µg/L、0.36 µg/L、4 µg/L 和 2.4 µg/L；可溶性铜、可溶性铅、可溶性镉、可溶性镍和可溶性铬的方法检出限分别为 0.6 µg/L、0.6 µg/L、0.05 µg/L、1 µg/L 和 0.5 µg/L，测定下限分别为 2.4 µg/L、2.4 µg/L、0.20 µg/L、4 µg/L 和 2.0 µg/L。

2 规范性引用文件

本标准引用了下列文件或其中的条款。凡是注明日期的引用标准，仅注日期的版本适用于本标准。凡是未注日期的引用标准，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本标准。其他文件被新文件废止、修改、修订的，新文件适用于本标准。

HJ 91.1 污水监测技术规范

HJ 91.2 地表水环境监测技术规范

HJ 164 地下水环境监测技术规范

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

3.1

可溶性元素 soluble elements

未经酸化的样品经 0.45 µm 滤膜过滤后测定的元素。

3.2

总量元素 total quantity of elements

未经过滤的样品经消解后测定的元素。

4 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 干扰和消除

- 5.1 按照表 1 加入基体改进剂,当 Cl 浓度大于 2000 mg/L 时,对铜、铅测定产生负干扰,对镉、镍测定产生正干扰;当 Cl 浓度低于 15000 mg/L 时,对铬测定不产生干扰。
- 5.2 浓度低于 500 mg/L 的钾、钙、钠、镁、铁和锌对测定不产生干扰。
- 5.3 基体干扰检查方法参见附录 A;采用标准加入法可抵消干扰,参见附录 B。

6 试剂和材料

除非另有说明,分析时均使用符合国家标准的优级纯试剂,实验用水为新制备电导率 ≤ 0.10 mS/m (25℃)的去离子水或同等纯度的水。

6.1 硝酸(HNO_3): $\rho=1.42$ g/mL, $w\in[65\%, 69\%]$ 。

6.2 盐酸(HCl): $\rho=1.19$ g/mL, $w\in[36\%, 38\%]$ 。

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

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

6.5 硫酸铜(CuSO_4): $w\geq 99.99\%$ 。

6.6 硝酸铅 $[\text{Pb}(\text{NO}_3)_2]$: $w\geq 99.99\%$ 。

6.7 硫酸镉(CdSO_4): $w\geq 99.99\%$ 。

6.8 硫酸镍(NiSO_4): $w\geq 99.99\%$ 。

6.9 重铬酸钾($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$): $w\geq 99.99\%$ 。

6.10 硝酸溶液 I。

硝酸(6.1)和实验用水以 1:99 的体积比混合。

6.11 硝酸溶液 II。

硝酸(6.1)和实验用水以 1:19 的体积比混合。

6.12 硝酸溶液 III。

硝酸(6.1)和实验用水以 1:5 的体积比混合。

6.13 硝酸溶液 IV。

硝酸(6.1)和实验用水以 1:1 的体积比混合。

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

称取 1.00 g(精确至 0.01 g)磷酸氢二铵(6.3),用适量实验用水溶解后,稀释至 100 mL。

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

称取 2.00 g(精确至 0.01 g)磷酸氢二铵(6.3),用适量实验用水溶解后,稀释至 100 mL。

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

称取 5.00 g(精确至 0.01 g)硝酸镁(6.4),用适量实验用水溶解后,稀释至 100 mL。

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

准确称取预先在 105℃烘干 2 h 并恒重的 2.5117 g(精确至 0.0001 g)硫酸铜(6.5),

用适量实验用水溶解后全量转入 1000 mL 容量瓶中，用硝酸溶液 II（6.11）稀释定容至标线，摇匀。转入聚乙烯或相当材质的瓶中，于 4℃ 以下冷藏可保存 2 a。也可使用市售有证标准溶液。

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

移取 5.00 mL 铜标准贮备液（6.17）于 100 mL 容量瓶中，用硝酸溶液 II（6.11）定容至标线，摇匀。转入聚乙烯或相当材质的瓶中，于 4℃ 以下冷藏可保存 1 a。

6.19 铜标准使用液： $\rho(\text{Cu})=1000 \mu\text{g/L}$ 。

移取 5.00 mL 铜标准中间液（6.18）于 250 mL 容量瓶中，用硝酸溶液 I（6.10）定容至标线，摇匀。转入聚乙烯或相当材质的瓶中，于 4℃ 以下冷藏可保存 180 d。

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

准确称取预先在 105℃ 烘干 2 h 并恒重的 1.5985 g（精确至 0.0001 g）硝酸铅（6.6），用适量实验用水溶解后全量转入 1000 mL 容量瓶中，用硝酸溶液 II（6.11）稀释定容至标线，摇匀。转入聚乙烯或相当材质的瓶中，于 4℃ 以下冷藏可保存 2 a。也可使用市售有证标准溶液。

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

移取 5.00 mL 铅标准贮备液（6.20）于 100 mL 容量瓶中，用硝酸溶液 II（6.11）定容至标线，摇匀。转入聚乙烯或相当材质样品瓶中，于 4℃ 以下冷藏可保存 1 a。

6.22 铅标准使用液： $\rho(\text{Pb})=500 \mu\text{g/L}$ 。

移取 5.00 mL 铅标准中间液（6.21）于 500 mL 容量瓶中，用硝酸溶液 I（6.10）定容至标线，摇匀。转入聚乙烯或相当材质的瓶中，于 4℃ 以下冷藏可保存 180 d。

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

准确称取预先在 105℃ 烘干 2 h 并恒重的 0.1855 g（精确至 0.0001 g）硫酸镉（6.7），用适量实验用水溶解后全量转入 1000 mL 容量瓶中，用硝酸溶液 II（6.11）稀释定容至标线，摇匀。转入聚乙烯或相当材质的瓶中，于 4℃ 以下冷藏可保存 2 a。也可使用市售有证标准溶液。

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

移取 5.00 mL 镉标准贮备液（6.23）于 500 mL 容量瓶中，用硝酸溶液 II（6.11）定容至标线，摇匀。转入聚乙烯或相当材质的瓶中，于 4℃ 以下冷藏保存 1 a。

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

移取 10.0 mL 镉标准中间液（6.24）于 100 mL 容量瓶中，用硝酸溶液 I（6.10）定容至标线，摇匀。转入聚乙烯或相当材质的瓶中，于 4℃ 以下冷藏可保存 180 d。

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

准确称取预先在 105℃ 烘干 2 h 并恒重的 2.6369 g（精确至 0.0001 g）硫酸镍（6.8），用适量实验用水溶解后全量转入 1000 mL 容量瓶中，用硝酸溶液 II（6.11）稀释定容至标线，摇匀。转入聚乙烯或相当材质的瓶中，于 4℃ 以下冷藏可保存 2 a。也可使用市售有证标准溶液。

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

移取 5.00 mL 镍标准贮备液（6.26）于 100 mL 容量瓶中，用硝酸溶液 II（6.11）定容至

标线，摇匀。转入聚乙烯或相当材质的瓶中，于 4℃ 以下冷藏可保存 1 a。

6.28 镍标准使用液： $\rho(\text{Ni})=500\text{ }\mu\text{g/L}$ 。

移取 5.00 mL 镍标准中间液（6.27）于 500 mL 容量瓶中，用硝酸溶液 I（6.10）定容至标线，摇匀。转入聚乙烯或相当材质的瓶中，于 4℃ 以下冷藏可保存 180 d。

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

准确称取预先在 105℃ 烘干 2 h 并恒重的 2.8290 g（精确至 0.0001 g）重铬酸钾（6.9），用适量实验用水溶解后全量转入 1000 mL 容量瓶中，用硝酸溶液 II（6.11）稀释定容至标线，摇匀。转入聚乙烯或相当材质的瓶中，于 4℃ 以下冷藏可保存 2 a。也可使用市售有证标准溶液。

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

移取 5.00 mL 铬标准贮备液（6.29）于 250 mL 容量瓶中，用硝酸溶液 II（6.11）定容至标线，摇匀。转入聚乙烯或相当材质的瓶中，于 4℃ 以下冷藏可保存 1 a。

6.31 铬标准使用液： $\rho(\text{Cr})=100\text{ }\mu\text{g/L}$ 。

移取 5.00 mL 铬标准中间液（6.30）于 1000 mL 容量瓶中，用硝酸溶液 I（6.10）定容至标线，摇匀。转入聚乙烯或相当材质的瓶中，于 4℃ 以下冷藏可保存 180 d。

6.32 氩气：纯度 $\geq 99.99\%$ 。

6.33 滤膜：孔径为 0.45 μm 的水系微孔滤膜。

7 仪器和设备

7.1 石墨炉原子吸收分光光度计：具有背景校正功能。

7.2 光源：铜、铅、镉、镍、铬的空心阴极灯或其他光源。

7.3 石墨管：热解涂层石墨管或平台石墨管。

7.4 电加热设备：具有温控功能，温控范围 90℃~200℃。

7.5 微波消解仪。

7.6 样品瓶：聚乙烯或相当材质。

7.7 一般实验室常用仪器和设备。

8 样品

8.1 样品的采集

按照 HJ 91.2、HJ 164、HJ 91.1 的相关规定，分别采集可溶性元素和（或）总量元素的样品。

8.2 样品的保存

8.2.1 可溶性元素样品

样品采集时先用滤膜（6.33）过滤，弃去初始滤液 50 mL。至少收集 250 mL 的滤液于样品瓶（7.6）中，每 100 mL 滤液中加入 1 mL 硝酸溶液 IV（6.13）调节至 pH1~2，14 d 内

测定。

8.2.2 总量元素样品

样品采集后，每 100 mL 加入 1 mL 硝酸溶液Ⅳ（6.13）调节至 pH1~2，储存于样品瓶（7.6）中，14 d 内测定。

8.3 总量元素试样的制备

8.3.1 电加热消解

准确量取 50.0 mL 混匀的总量元素样品（8.2.2）于 150 mL 烧杯中，加入 6 mL 硝酸（6.1）和 2 mL 盐酸（6.2），置于电加热设备（7.4）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 3 mL 硝酸（6.1），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，用实验用水淋洗烧杯内壁至少 3 次，全量移入 50 mL 容量瓶中，用实验用水定容至标线，摇匀，待测。

若试样中有不溶颗粒，可静置、离心或经滤膜（6.33）过滤后，取澄清液待测。

注 1：可根据实际样品浓度适当调整取样体积或试样定容体积。

注 2：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。

注 3：在消解过程中切不可将溶液蒸干。如果蒸干，应重新取样进行消解。

8.3.2 微波消解

准确量取 25.0 mL 混匀的总量元素样品（8.2.2）于微波消解罐中，加入 3 mL 硝酸（6.1）和 1 mL 盐酸（6.2）。置于微波消解仪（7.5）中，10 min 由室温升至 180℃，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，用少许实验用水洗涤消解罐和盖子后一并倒入烧杯中，置于电加热设备（7.4）上，将溶液蒸发至近干，冷却后，用实验用水淋洗烧杯内壁至少 3 次，全量移入 25 mL 容量瓶中，用实验用水定容至标线，摇匀，待测。

若试样中有不溶颗粒，可静置、离心或经滤膜（6.33）过滤后，取澄清液待测。

注 1：可根据消解罐的体积适当调整取样体积、定容体积和酸的加入量。

注 2：在消解过程中切不可将溶液蒸干。如果蒸干，应重新取样进行消解。

8.4 实验室空白试样的制备

用实验用水代替样品，按照与样品的保存（8.2）和试样的制备（8.2.1 或 8.3）相同的步骤进行实验室空白试样的制备。

9 分析步骤

9.1 参考测量条件

不同型号仪器的最佳测量条件不同，根据仪器使用说明书调节仪器至最佳工作状态。仪

器参考测量条件见表 1。

表 1 仪器参考测量条件

目标元素	铜	铅	镉	镍	铬
光源	铜空心阴极灯	铅空心阴极灯	镉空心阴极灯	镍空心阴极灯	铬空心阴极灯
灯电流 (mA)	2.0	4.0	2.0	2.0	25
波长 (nm)	324.7	283.3	228.8	232.0	357.9
通带宽度 (nm)	0.4	0.8	0.4	0.2	0.7
基体改进剂	—	磷酸氢二铵溶液 II	磷酸氢二铵溶液 I	—	硝酸镁溶液
基体改进剂加入量 (μL)	—	5	5	—	5
干燥温度 (°C)/时间 (s)	20~120/50				
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
清除温度 (°C)/时间 (s)	2200/4	2400/4	2300/4	2400/4	2600/4
氩气流量 (L/min)	1.2	1.2	1.2	1.2	0.25
原子化阶段是否停气	是	是	是	是	是
进样体积 (μL)	20	20	20	20	20
背景校正方式	纵向塞曼	纵向塞曼	纵向塞曼	纵向塞曼	纵向塞曼
注：若采用横向加热塞曼原子吸收仪器，建议原子化温度酌情降低 200℃~400℃。可采用其他背景校正方式。					

9.2 标准曲线的建立

用各目标元素的使用液（6.19、6.22、6.25、6.28、6.31）和硝酸溶液 I（6.10）按照表 2 分别配制铜、铅、镉、镍、铬的标准系列，也可根据仪器性能和样品情况至少配制 6 个浓度点（含零浓度点）的标准系列。按照仪器参考测量条件（9.1）调节仪器至最佳工作状态，每次测量加入 20 μL 标准系列溶液和相应体积的基体改进剂于石墨管（7.4）中，从低浓度到高浓度依次测量吸光度。以标准系列的质量浓度（μg/L）为横坐标，以其对应的吸光度为纵坐标，建立标准曲线。

表 2 铜、铅、镉、镍和铬标准系列参考浓度

目标元素	标准系列参考浓度 (μg/L)					
	1	2	3	4	5	6
铜	0.00	10.0	30.0	50.0	70.0	100
铅	0.00	2.50	5.00	10.0	20.0	50.0
镉	0.00	0.50	1.00	1.50	2.00	3.00
镍	0.00	5.00	10.0	20.0	30.0	50.0
铬	0.00	2.00	5.00	10.0	15.0	20.0
注：如所用仪器具自动稀释功能，只需配制标准曲线最高点的浓度，自动稀释为设置的标准系列溶液，建立标准曲线。						

9.3 试样的测定

按照与标准曲线的建立（9.2）相同的条件和操作步骤进行可溶性元素样品（8.2.1）和（或）总量元素样品（8.3）的测定。如果测定结果超出标准曲线范围，应将试样用硝酸溶液 I（6.10）稀释后重新测定，并记录稀释倍数。

9.4 空白试验

按照与试样的测定（9.3）相同的条件和操作步骤进行实验室空白试样（8.4）的测定。

10 结果计算与表示

10.1 结果计算

样品中元素的质量浓度（ $\mu\text{g/L}$ ），按照公式（1）计算：

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

式中： ρ_i ——样品中可溶性元素或总量元素 i 的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

ρ_{1i} ——由标准曲线上查得的试样中可溶性元素或总量元素 i 的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

ρ_{0i} ——由标准曲线上查得的空白试样中可溶性元素或总量元素 i 的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

D ——试样稀释倍数。

10.2 结果表示

测定结果小数点后位数与方法检出限一致，最多保留 3 位有效数字。

11 准确度

11.1 精密度

8 家实验室分别对浓度为 5.00 $\mu\text{g/L}$ 、50.0 $\mu\text{g/L}$ 、90.0 $\mu\text{g/L}$ 的铜统一标准溶液，浓度为 5.0 $\mu\text{g/L}$ 、25.0 $\mu\text{g/L}$ 、45.0 $\mu\text{g/L}$ 的铅统一标准溶液，浓度为 0.30 $\mu\text{g/L}$ 、1.50 $\mu\text{g/L}$ 、2.50 $\mu\text{g/L}$ 的镉统一标准溶液，浓度为 5.00 $\mu\text{g/L}$ 、25.0 $\mu\text{g/L}$ 、45.0 $\mu\text{g/L}$ 的镍统一标准溶液，浓度为 2.00 $\mu\text{g/L}$ 、10.0 $\mu\text{g/L}$ 、18.0 $\mu\text{g/L}$ 的铬统一标准溶液重复测定 6 次。实验室间相对标准偏差为 0.68%~6.5%、重复性限为 0.03 $\mu\text{g/L}$ ~4.4 $\mu\text{g/L}$ 、再现性限为 0.04 $\mu\text{g/L}$ ~6.0 $\mu\text{g/L}$ 。

8 家实验室分别对地下水、地表水、生活污水统一实际样品重复测定 6 次，5 种目标元素的实验室内相对标准偏差为 0%~27%；实验室间相对标准偏差为 3.0%~35%，重复性限为 0.08 $\mu\text{g/L}$ ~4.4 $\mu\text{g/L}$ ，再现性限为 0.17 $\mu\text{g/L}$ ~11 $\mu\text{g/L}$ 。

方法精密度汇总数据参见附录 C 中表 C.1 和表 C.2。

11.2 正确度

8 家实验室分别采用 3 种不同浓度的统一有证标准物质，对 5 种目标元素进行测定，5

种目标元素的相对误差为 0%~4.8%，相对误差最终值为-1.5%~5.0%。

8 家实验室分别对地下水、地表水、生活污水统一实际样品，开展 3 种不同浓度的加标，加标样品重复测定 6 次。5 种目标元素加标回收率范围为 80.0%~124%，加标回收率最终值范围为 75.0%~131%。

方法正确度汇总数据参见附录 C 中表 C.3 和表 C.4。

12 质量保证和质量控制

12.1 每批样品至少应测定 2 个实验室空白，其测定结果均应低于方法检出限。

12.2 每批样品分析应建立标准曲线，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 ≥ 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 $\pm 10\%$ 以内。否则，应重新建立标准曲线。

12.3 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 30%以内。

12.4 每 20 个或每批次样品（少于 20 个）至少测定 1 个基体加标样或有证标准物质。加标回收率应在 70%~130%之间，有证标准物质测定值应在其给出的不确定度范围内。

13 注意事项

13.1 测定高浓度样品后，应增加石墨管空烧次数以消除记忆效应。

13.2 实验所用的器皿在使用前应使用硝酸溶液Ⅲ（6.12）浸泡 12 h 以上，并依次用自来水和实验用水洗净。

附 录 A
(规范性附录)
基体干扰检查方法

此方法适用于有一定浓度的样品。取 2 份相同样品，其中 1 份稀释 5 倍（1 份样品+4 份实验用水），稀释样品的测定值（不得小于检出限的 10 倍）乘以稀释倍数与未稀释样品测定值作比较，相对偏差在 $\pm 10\%$ 范围内视为无干扰。否则，表明有化学或物理干扰存在，可采取稀释或标准加入法消除。

当样品浓度低于上述要求，可用标准加入法曲线斜率与标准曲线斜率作比较，相对偏差在 $\pm 5\%$ 范围内视为无干扰。否则，表明有基体干扰存在。

附 录 B
(资料性附录)
标准加入法

B.1 校准曲线的建立

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 、 $\rho + \rho_0$ 、 $\rho + 2\rho_0$ 、 $\rho + 3\rho_0$ ；加入标准溶液 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（零浓度空白的标准溶液）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 B.1。

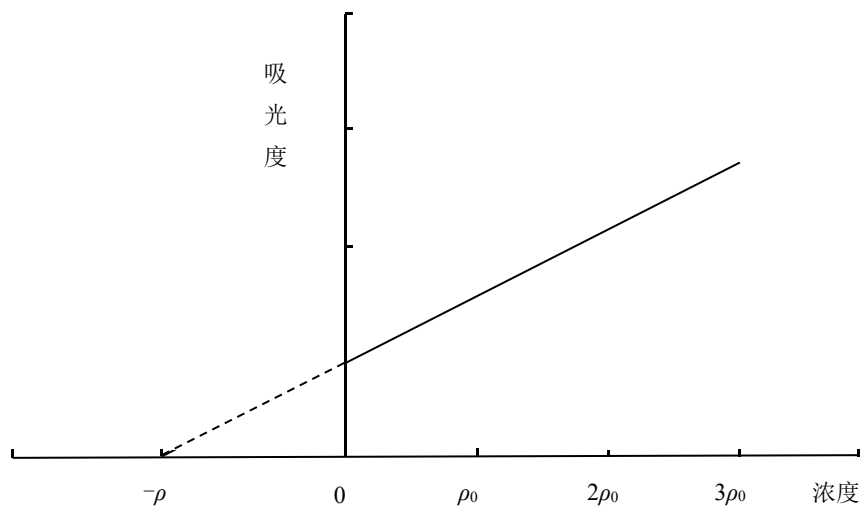


图 B.1 待测样品中目标元素浓度与对应吸光度的关系图

B.2 注意事项

B.2.1 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。

B.2.2 加入标准溶液后所引起的体积变化不应超过 0.5%。

B.2.3 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。

B.3 标准加入法的适用性判断

待测样品中目标元素的质量浓度 ρ ，按照公式（B.1）计算：

$$\rho = \rho_3 / (\rho_2 - \rho_1) \times \rho_1 \quad (\text{B.1})$$

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。

附 录 C
(资料性附录)
方法的精密度和正确度

验证实验室测定的精密度和正确度汇总结果见表 C.1、表 C.2、表 C.3 和表 C.4。

表 C.1 精密度数据汇总 (标准溶液)

序号	目标元素	浓度 ($\mu\text{g/L}$)	总均值 ($\mu\text{g/L}$)	实验室内相对 标准偏差 (%)	实验室间相对 标准偏差 (%)	重复性限 ($\mu\text{g/L}$)	再现性限 ($\mu\text{g/L}$)
1	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	4.4	6.0
		90.0	89.8	0.15~1.9	0.68	3.3	3.4
2	铅	5.0	5.1	1.8~8.6	2.2	0.6	0.6
		25.0	25.0	0.59~10	2.5	3.0	3.2
		45.0	45.1	0.34~4.7	1.3	3.4	3.5
3	镉	0.30	0.30	1.4~5.9	2.5	0.03	0.04
		1.50	1.50	0.4~4.0	1.1	0.10	0.10
		2.50	2.50	0.4~2.7	1.2	0.16	0.17
4	镍	5	5	1.0~5.5	4.3	1	1
		25	25	0.51~2.7	1.9	2	2
		45	45	0.27~2.5	0.76	2	2
5	铬	2.0	2.0	2.0~9.5	6.5	0.4	0.5
		10.0	10.2	1.9~12	3.5	1.7	1.9
		18.0	18.2	0.83~3.4	1.9	1.3	1.6

表 C.2 精密度数据汇总（实际样品）

序号	目标元素	样品类型	测定平均值 ($\mu\text{g/L}$)	实验室内极差相对偏差 (%)	实验室内相对标准偏差 (%)	实验室间相对标准偏差 (%)	重复性限 ($\mu\text{g/L}$)	再现性限 ($\mu\text{g/L}$)
1	总铜	地下水	5.9	0.78~14	0.86~10	6.9	1.1	1.5
		地表水	22.6	1.7~11	1.2~9.2	9.7	4.0	7.2
		生活污水	47.6	1.6~5.9	1.2~5.1	6.9	4.4	10
2	可溶性铜	地下水	5.6	1.7~7.6	1.4~5.7	9.6	0.7	1.7
		地表水	22.0	0.82~5.9	0.57~4.7	9.1	2.0	6.0
		生活污水	47.4	1.3~4.1	1.1~3.1	3.0	3.0	4.8
3	总铅	地下水	3.3	5.1~28	3.8~27	23	1.4	2.5
		地表水	9.9	1.5~24	1.2~23	22	3.3	6.7
		生活污水	23.5	1.5~16	1.2~13	16	4.4	11
4	可溶性铅	地下水	3.4	1.0~19	0.8~17	26	1.0	2.7
		地表水	8.0	0~9.2	0~6.4	35	1.2	7.9
		生活污水	24.1	0.23~6.6	0.24~5.8	14	2.2	9.3
5	总镉	地下水	0.46	5.3~12	3.6~9.6	19	0.32	0.38
		地表水	0.99	4.3~14	3.5~9.1	10	0.16	0.31
		生活污水	1.92	0.81~10	0.7~7.6	4.4	0.24	0.32
6	可溶性镉	地下水	0.43	2.9~15	2.3~11	14	0.08	0.18
		地表水	0.94	2.8~5.6	2.5~3.8	5.5	0.09	0.17
		生活污水	1.80	1.6~7.1	2.0~5.4	5.2	0.19	0.31
7	总镍	地下水	6	6.7~14	2.2~9.5	11	1	2
		地表水	17	2.7~14	0.97~11	7.3	3	4
		生活污水	24	0~9.1	0.55~5.4	10	3	7
8	可溶性镍	地下水	6	0~9.1	2.3~5.9	12	1	2
		地表水	17	2.6~8.6	2.0~6.6	7.7	2	4
		生活污水	22	0~4.5	0.66~2.5	11	1	7
9	总铬	地下水	1.9	2.7~18	2.2~15	13	0.5	0.8
		地表水	6.2	2.3~12	1.8~9.2	5.3	1.0	1.3
		生活污水	10.2	1.0~6.3	0.6~4.9	3.1	0.8	1.2
10	可溶性铬	地下水	2.2	4.5~20	3.4~15	21	0.5	1.3
		地表水	6.1	1.6~8.9	1.2~8.4	18	0.7	3.1
		生活污水	9.8	1.5~21	1.3~16	14	1.6	4.2

表 C.3 正确度汇总（有证标准样品测试）

序号	目标元素	有证标准样品批号	有证标准样品浓度 (mg/L)	测定平均值 (mg/L)	相对误差 (%)	相对误差最终 值 (%)
1	铜	GSB 07-1182-2000 (201125)	0.198 ± 0.014	0.197	0.51~2.5	1.6 ± 2.0
		GSB 07-1182-2000 (201126)	1.07 ± 0.04	1.07	0.93~2.8	0.82 ± 1.8
		GSB 07-1182-2000 (201124)	1.42 ± 0.07	1.42	0~3.5	1.9 ± 3.0
2	铅	GSB 07-1183-2000 (201227)	0.378 ± 0.017	0.376	0~4.8	2.2 ± 2.7
		GSB 07-1183-2000 (201229)	0.118 ± 0.008	0.119	0~4.2	1.6 ± 3.0
		GSB 07-1183-2000 (201228)	0.0448 ± 0.0025	0.0455	0.45~4.5	1.9 ± 3.1
3	镉	GSB 07-1185-2000 (201413)	0.158 ± 0.006	0.158	0~2.5	0.94 ± 2.0
		GSB 07-1185-2000 (201414)	0.0648 ± 0.0056	0.0640	0.46~4.3	2.0 ± 2.9
		GSB 07-1185-2000 (201411)	0.234 ± 0.010	0.235	0~3.0	1.2 ± 1.9
4	镍	GSB 07-1186-2000 (201515)	0.511 ± 0.031	0.508	1.2~3.5	2.4 ± 1.6
		GSB 07-1186-2000 (201514)	0.778 ± 0.030	0.777	0.13~3.6	1.3 ± 2.6
		GSB 07-1186-2000 (201513)	1.20 ± 0.05	1.20	0~3.3	1.5 ± 3.0
5	铬	GSB 07-1187-2000 (201621)	1.21 ± 0.05	1.21	0.83~4.1	1.6 ± 2.2
		GSB 07-1187-2000 (201622)	0.700 ± 0.037	0.708	1.3~4.4	2.7 ± 2.0
		GSB 07-1187-2000 (201623)	1.32 ± 0.06	1.31	0~3.0	0.95 ± 2.2

表 C.4 正确度汇总 (实际样品加标回收测试)

序号	目标元素	样品类型	测定平均值 ($\mu\text{g/L}$)	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标回收率 (%)	加标回收率最终值 (%)
1	总铜	地下水	5.9	10.0	92.0~113	99.9 $\pm$ 16.4
		地表水	22.6	25.0	93.2~108	100 $\pm$ 9.6
		生活污水	47.6	50.0	87.8~104	98.2 $\pm$ 12.2
2	可溶性铜	地下水	5.6	10.0	94.3~108	101 $\pm$ 10.8
		地表水	22.0	25.0	96.4~103	99.8 $\pm$ 4.4
		生活污水	47.4	50.0	98.4~104	100 $\pm$ 3.2
3	总铅	地下水	3.3	5.0	82.0~124	103 $\pm$ 28
		地表水	9.9	12.5	90.4~116	97.8 $\pm$ 17.0
		生活污水	23.5	25.0	89.6~109	101 $\pm$ 13.4
4	可溶性铅	地下水	3.4	5.0	86.0~112	101 $\pm$ 17.4
		地表水	8.0	12.5	88.8~103	98.1 $\pm$ 9.0
		生活污水	24.1	25.0	85.2~103	97.3 $\pm$ 11.0
5	总镉	地下水	0.46	0.2	94.0~116	107 $\pm$ 19.4
		地表水	0.99	1.5	94.0~106	99.8 $\pm$ 7.4
		生活污水	1.92	2.0	90.5~108	98.1 $\pm$ 12.0
6	可溶性镉	地下水	0.43	0.2	94.0~102	99.0 $\pm$ 4.8
		地表水	0.94	1.5	95.0~101	97.8 $\pm$ 3.6
		生活污水	1.80	2.0	95.5~103	98.9 $\pm$ 5.2
7	总镍	地下水	6	5.0	88.0~116	98.0 $\pm$ 16.2
		地表水	17	12.5	86.4~112	95.6 $\pm$ 15.4
		生活污水	24	25.0	81.2~104	92.9 $\pm$ 15.6
8	可溶性镍	地下水	6	5.0	92.0~102	99.3 $\pm$ 6.8
		地表水	17	12.5	93.0~106	97.6 $\pm$ 9.4
		生活污水	22	25.0	80.0~113	99.0 $\pm$ 20.0
9	总铬	地下水	1.9	2.0	85.0~115	100 $\pm$ 20.0
		地表水	6.2	5.0	84.0~116	102 $\pm$ 20.0
		生活污水	10.2	10.0	87.0~115	98.9 $\pm$ 19.0
10	可溶性铬	地下水	2.2	2.0	85.0~110	98.8 $\pm$ 13.8
		地表水	6.1	5.0	92.0~106	98.3 $\pm$ 8.6
		生活污水	9.8	10.0	90.0~100	95.8 $\pm$ 7.2