

《水质 铜、铅、镉、镍、铬的测定 石墨
炉原子吸收分光光度法（送审稿）（二次征
求意见）》
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

二〇二五年五月

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：东明、刘畅、杨宏亮、彭晓、付友生、王允、孙仓、

李博

环境标准研究所技术管理负责人：雷晶

生态环境监测司项目负责人：仇鹏

目 录

1 项目背景	1
1.1 任务来源	1
1.2 工作过程	1
2 标准制修订的必要性分析	4
2.1 目标元素的环境危害	4
2.2 相关生态环境标准和环境管理工作的需要	5
3 国内外相关分析方法研究	7
3.1 主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究	7
3.2 国内相关分析方法研究	8
3.3 文献资料研究	11
3.4 与本标准的关系	12
4 标准制订的基本原则和技术路线	12
4.1 标准制订的基本原则	12
4.2 标准制订的技术路线	13
5 方法研究报告	15
5.1 方法研究的目标	15
5.2 规范性引用文件	16
5.3 术语和定义	17
5.4 方法原理	18
5.5 试剂和材料	18
5.6 仪器和设备	26
5.7 样品	26
5.8 分析步骤	35
5.9 结果计算	62
5.10 质量保证和质量控制	62
6 方法比对	65
6.1 方法比对方案	65
6.2 方法比对过程及结论	66
7 方法验证	68
7.1 方法验证方案	68
7.2 方法验证过程及结论	70
8 与开题报告的差异说明	76
9 标准征求意见稿技术审查情况	76
10 标准征求意见情况	76
11 参考文献	77
附件一 方法验证报告	83

附件二 国家生态环境标准征求意见情况汇总处理表 150

《水质 铜、铅、镉、镍、铬的测定 石墨炉原子吸收分光光度法（送审稿）（二次征求意见）》

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，结合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）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）^[2]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）^[3]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）^[43]，删除《水质 金属总量的消解 硝酸消解法》（HJ 677-2013）^[44]和《水质 金属总量的消解 微波消解法》（HJ 678-2013）^[45]，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月下旬~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。

1.2.8 公开征求意见的处理

2023年4月20日，生态环境部发布了《关于公开征求〈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）〉等两项国家生态环境标准意见的通知》（环办标征函〔2023〕6号），征求了生态环境部、交通运输部、住房和城乡建设部办公厅、水利部等部门、相关直属单位和地方生态环境部门的意见，并面向社会公开征求意见。

标准编制组共收到 66 条意见，对重要的技术性修改建议和意见进行了认真研究和修改，采纳和原则采纳意见 61 条，占 92.4%，未采纳意见 5 条，占 7.6%。并在征求意见汇总表中给予了说明和解释。

1.2.9 召开送审稿技术审查会

2024年11月22日，生态环境监测司组织专家召开送审稿技术审查会，形成如下专家意见：

- 1、进一步梳理工业废水排放限值，确认适用范围是否涵盖低浓度工业废水。
- 2、进一步补充完善编制说明中标准溶液保存时间及条件、消解体系、干扰和消除的确认依据；进一步确认空白值和平行样的质控指标；保持编制说明与文本的一致性。
- 3、进一步完善标准文本中适用范围、干扰和消除、试样制备的文字表述。
- 4、按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）和《环境保护标准编制出版技术指南》（HJ 565-2010）对标准文本和编制说明进行编辑性修改。

审议会意见修改情况如下：1、针对本标准是否适用于低浓度工业废水，编制组在实验室内和 6 个验证实验室之间开展了低浓度工业废水的实验，实验结果见表 1-37~表 1-42，结果表明方法精密度、正确度良好，能满足低浓度工业废水的测定。同时，编制组对涉及本标准相关元素的 33 个污染物排放标准的限值（具体见表 2）进行梳理，各元素最低的排放限值为铜 0.2 mg/L、铅 0.1 mg/L、镉 0.01 mg/L、镍 0.05 mg/L、铬 0.1 mg/L，分别为本标准

各总量元素检出限的 222 倍、143 倍、111 倍、50 倍、167 倍，为本标准各元素标准曲线最高点的 2 倍、2 倍、3 倍、1 倍、5 倍，检出限虽均能满足以上污染物排放标准的要求，但污染物排放标准中的各元素的限值均高于或等于标准曲线的最高点，若在实际监测中采用石墨炉法来测定工业废水均需要稀释以后再行测定。一方面稀释导致测定结果误差大，另一方面高浓度工业废水对石墨管损耗过大，即使增加多次空烧也无法消除记忆效应干扰，同时考虑低浓度工业废水很难进行界定且有更适宜的方法标准供选择，故编制组不建议将低浓度工业废水纳入适用范围。工业废水建议根据实际浓度水平采用火焰原子吸收光谱法、电感耦合等离子体发射光谱法、电感耦合等离子体质谱法等，也可根据排放标准的推荐方法来进行测定；

2、针对标准溶液保存时间及条件方面：标准溶液的配制和保存主要参考 GB/T 5750.6-2023、GB 8538-2022、EPA method 200.9、ISO 15586-2003、EPA method 1639、HJ 491、HJ 1315 等标准，根据实验验证结果确定各元素贮备液、中间液、使用液的配制方法、保存条件、保存时间，具体内容见编制说明 5.5 试剂和材料；

3、消解体系方面：总量元素制备的消解体系选择主要参考 EPA Method 7010 中 4.9、HJ 1047、《水质 铝的测定 石墨炉原子吸收分光光度法（征求意见稿）》中的硝酸-盐酸体系，经实验确认硝酸-盐酸体系消解效果要明显优于 HJ 677、HJ 678 的硝酸-过氧化氢体系以及 HJ 958 中的硝酸-高氯酸体系，并最终经试验调整优化酸的用量及分析步骤，具体内容见编制说明 5.7.3.2；

4、干扰和消除的确认依据方面：根据验证数据，验证单位在做无氯离子干扰的地下水、地表水、生活污水和低浓度工业废水样品时，各元素加标回收率范围分别为：铜 87.8%~126%，铅 82.0%~124%，镉 87.7%~125%，镍 81.2%~116%，铬 84%~116%，取最大值是 126%，综合参考现有的金属测定标准，以加标回收率在 70%~130%之间为可接受范围，具体见编制说明 5.8.2 干扰和消除；

5、确认空白值和平行样的质控指标方面：①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 47，编制组分别准备全程序空白样品（可溶性元素）和全程序空白样品（总量元素）各 10 份，按照本标准要求对样品保存、制备并上机测试，经验证各目标元素全程序空白测定值均低于本方法检出限，见表 48，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，②通过编制组及 8 家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%，选择 6 个实际样品精密度验证数据值中最大值和最小值计算相对偏差，并以相对偏差最大值确定相对偏差质控要求，经统计相对偏差最大值为 27.8%。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 30%以内。

2 标准制修订的必要性分析

2.1 目标元素的环境危害

（1）目标化合物的基本理化性质。

铜：熔点 1083.4℃，沸点 2567℃，密度 8.92 g/cm³。

铅：熔点 327.502℃，沸点 1749℃，密度 11.34 g/cm³。

镉：熔点 320.9℃，沸点 765℃，密度 8.642 g/cm³。

镍：熔点 1453℃，沸点 2732℃，密度 8.902 g/cm³。

铬：熔点 1453℃，沸点 2732℃，密度 8.902 g/cm³。

(2) 目标化合物的环境危害等。

铜：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，过量摄入可出现恶心、呕吐、上腹疼痛、急性溶血等中毒现象。

铅：铅及其化合物对人体有毒，摄取后主要贮存在骨骼内，阻碍血液的合成，导致人体贫血，出现头痛、眩晕、乏力、困倦、便秘和肢体酸痛等中毒现象。

镉：镉是人体非必需元素，在自然界中常以化合物状态存在，其化合物毒性很大，可在人体内积蓄，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。

镍：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。

铬：铬是人体必需微量元素之一，三价铬对生物体具有有益的作用，六价铬在体内可引起铬中毒。

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 31 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；在污染物排放标准中各元素的最低限值分别是：铜 0.05 mg/L、铅 0.1 mg/L、镉 0.01 mg/L、镍 0.05 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 ^[5]	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 5749-2022	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

标准号	标准名称	最低限值 (mg/L)				
		铜	铅	镉	镍	铬
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 ^[12]	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 ^[13]	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 ^[14]	—	1.0	—	—	—
GB 14470.2-2002	兵器工业水污染物排放标准 火工药剂 ^[15]	—	1.0	—	—	—
GB 18918-2002	城镇污水处理厂污染物排放标准 ^[16]	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 ^[17]	—	1.0	0.1	—	1.5
GB 20426-2006	煤炭工业污染物排放标准 ^[18]	—	0.5	0.1	—	1.5
GB 21900-2008	电镀污染物排放标准 ^[19]	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 ^[20]	0.5	1.0	0.1	1.0	—
GB 25463-2010	油墨工业水污染物排放标准 ^[21]	0.2	0.1	0.01	—	0.1
GB 25464-2010	陶瓷工业污染物排放标准 ^[22]	0.05	0.1	0.05	0.05	0.05
GB 25466-2010	铅、锌工业污染物排放标准 ^[23]	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 ^[24]	0.2	0.2	0.02	0.5	—
GB 25468-2010	镁、钛工业污染物排放标准 ^[25]	0.2	—	—	—	1.0
GB 26132-2010	硫酸工业污染物排放标准 ^[26]	—	0.1	—	—	—
GB 26451-2011	稀土工业污染物排放标准 ^[27]	—	0.1	0.05	—	0.5
GB 26452-2011	钒工业污染物排放标准 ^[28]	0.2	0.1	0.1	—	1.5
GB 28661-2012	铁矿采选工业污染物排放标准 ^[29]	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 ^[30]	—	—	—	—	1.0
GB 13456-2012	钢铁工业水污染排放标准 ^[31]	0.3	0.1	0.01	0.05	0.1
GB 30484-2013	电池工业污染物排放标准 ^[32]	—	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 ^[33]	—	—	—	—	0.5
GB 30770-2014	锡、锑、汞工业污染物排放标准 ^[34]	0.2	0.2	0.02	—	—
GB 31570-2015	石油炼制工业污染物排放标准 ^[35]	—	1.0	—	1.0	—
GB 31571-2015	石油化学工业污染物排放标准 ^[36]	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 ^[37]	—	1.0	0.1	1.0	1.5
GB 31573-2015	无机化学工业污染物排放标准 ^[38]	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 ^[39]	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 ^[40]	—	—	—	0.05	—
GB 39731-2020	电子工业水污染物排放标准 ^[41]	0.5	0.2	0.05	0.5	1.0
GB 21523-2024	农药工业水污染物排放标准 ^[42]	0.5	—	—	—	—
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^[46]、EPA method 220.2^[47]、EPA method 239.2^[48]、EPA method 213.2^[49]、EPA method 249.2^[50]、EPA method 218.2^[51]、U.S.APHA 3113^[52]、EPA method 1639^[53]，国际标准化组织 ISO 15586-2003^[54]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 220.2	GFAA	水和废水	铜
EPA method 239.2	GFAA		铅
EPA method 213.2	GFAA		镉
EPA method 249.2	GFAA		镍
EPA method 218.2	GFAA		铬
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
	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

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)
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	2	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）^[55]，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） ^[56]	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 第 6 部分：金属和类金属指标》（GB/T 5750.6-2023） ^[57]	FAA/GFAA/示波极谱法/ICP-AES/ICP-MS	饮用水及水源水	铜、铅、镉、镍、铬
《水质 镍的测定 火焰原子吸收分光光度法》（GB/T 11912-1989） ^[58]	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） ^[59]	FAA	水和废水中高浓度可溶性铬和总铬	铬

标准名称与标准号	方法类型	适用范围	分析项目
《食品安全国家标准 饮用天然矿泉水检验方法》（GB 8538-2022） ^[60]	FAA/GFAA/示波极谱法	饮用天然矿泉水	铜、铅、镉、镍、铬
《城镇污水水质标准检验方法》（CJ/T 51-2018） ^[61]	FAA/GFAA/分光光度法/ICP-AES	城镇污水	总铜、总铅、总镉、总镍、总铬
《海洋监测规范 第4部分：海水分析》（GB 17378.4-2007） ^[62]	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） ^[63]	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） ^[64]	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） ^[65]	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-菲罗啉分光光度法》（HJ 486-2009） ^[66]	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） ^[67]	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/T 7471-1987） ^[68]	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/T 11910-1989） ^[69]	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/T 7466-1987） ^[70]	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 13896-1992） ^[71]	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） ^[72]	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） ^[73]	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）^[74]、《污水监测技术规范》（HJ 91.1-2019）^[75]和《地下水环境监测技术规范》（HJ 164-2020）^[76]，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 第6部分：金属和类金属指标》（GB/T 5750.6-2023），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，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 第 6 部分：金属和类金属指标》 (GB/T 5750.6-2023)	—	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 第 6 部分：金属和类金属指标》 (GB/T 5750.6-2023)	—	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
	《城镇污水水质标准检验方法》(CJ/T 51-2018)	—	283.3	120/30	550/20	2300/6
镉	《生活饮用水标准检验方法 第 6 部分：金属和类金属指标》 (GB/T 5750.6-2023)	—	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
	《城镇污水水质标准检验方法》(CJ/T 51-2018)	—	228.8	120/30	350/20	2000/6
镍	《生活饮用水标准检验方法 第 6 部分：金属和类金属指标》 (GB/T 5750.6-2023)	—	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 第 6 部分：金属和类金属指标》(GB/T 5750.6-2023) 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、工业废水样品或已知目标元素含量较高的样品时,应优先选择火焰原子吸收法。

3.3 文献资料研究

通过对文献资料的收集分析,国内各高校、科研院所和生态环境监测机构也对石墨炉原子吸收分光光度法进行大量的研究。相关文献资料中关于铜、铅、镉、镍、铬的检测方法和相关研究如下:

李振声^[77]建立了黄河水系十五种金属元素 Cu、Pb、Cd、Cr、Ni、Co、Mo、Be、Sb、Li、Sn、y、Fe、Mn、As,用石墨炉(塞曼效应)原子吸收法直接测定的分析方法。对方法的灵敏度、精密度、准确度等进行了研究,认为本方法用于黄河水系中(含部分地表水、泉水、污水)微量元素的是直接测定适用的。

白英彬^[78]应用 ICP-AES 法对环境水样中 Cd、Cr、Cu、Ni、Pb、Zn 等 6 种微量元素进行直接测定。考察了环境水样中钙、镁离子对测定的影响。通过对标准样品及实际样品的测定,加标回收实验,建立了简便、快速、准确、稳定、重现性较好的 ICP-AES 测定环境水样中 6 种微量元素的分析方法。

刘丽萍^[79]等以 Sc、Ge、In、Bi 作内标,采用电感耦合等离子体质谱法同时测定矿泉水中 23 种元素。结果表明,方法的线性范围宽,线性相关系数均 >0.999 。测定 23 种元素的相对标准偏差均低于 4.2%。各元素的加标回收率均在 87.6%~110.1%,测定的标准参考物测定值均在保证值范围内。方法简单、快速、灵敏、准确。

于铁力^[80]用微分阳极溶出伏安法连续测定天然水中铜、铅、镉、锌,取得了良好效果。

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^[81-85]。肖乐勤^[86]发现采用磷酸二氢铵为基体改进剂,镉的灰化温度能够得到显著提高,并消除大量基体元素的干扰,改善了分析精度及检出限。

陈雅丽^[87]等以硝酸钡-硝酸镁为基体改进剂能有效降低石墨炉原子吸收光谱法测定地表水中铅的基体干扰,该法具有很好的精密度和准确度,可用于实际水样的测定。

陈雪^[88]采用微波消解-石墨炉原子吸收分光光度法测定废水样品中的铅和铬,测定结果的精密度与准确高,分析速度快,干扰因素少,节省实验人力等特点。该方法可广泛应用于水质中重金属的检测。

上述文献资料中涉及铜、铅、镉、镍、铬的相关分析方法研究、石墨炉原子吸收分光光度法仪器分析条件、干扰和消除等内容为本标准的研究提供很好的参考和借鉴。标准编制组通过实验验证,在标准适用范围、样品保存时间、仪器测量参考工作条件、基体改进剂的选择、质量保证与质量控制、注意事项等方面进行了优化和补充,使本法在实际工作中的应用更为规范。

3.4 与本标准的关系

本标准在综合考虑上述方法标准、相关文献特点及应用情况的基础上，参考了 EPA、ISO、GB/T 5750.6-2023 等标准中的样品分析测试工作程序、基体改进剂的选择及应用、干扰与消除、实验室内部质量保证和控制条款、标准加入法的方法建立与适用性判断等方面的相关成果，根据当前我国环境监测技术的发展方向和技术装备普及水平，考虑环境水体中铜、铅、镉、镍、铬的含量水平及当前管理需求，建立石墨炉原子吸收分光光度法测定地表水、地下水、和生活污水中的铜、铅、镉、镍、铬的方法。

(1) “可溶性元素”和“总量元素”的定义来源及制备方法主要参考 HJ 91.2、GB 3838-2002 修订说明、GB/T 5750.2-2023、《国家地表水环境质量监测网监测任务作业指导书（试行）》、HJ 677-2013、HJ 678-2013、HJ 700-2014 等标准。

(2) 标准溶液的配制和保存主要参考 GB/T 5750.6-2023、GB 8538-2022、EPA method 200.9、ISO 15586-2003、EPA method 1639、HJ 491、HJ 1315 等标准，根据实验验证结果确定各元素贮备液、中间液、使用液的配制方法、保存条件、保存时间。

(3) 样品的采集与保存主要参考 HJ 91.1、HJ 91.2、HJ 164、HJ 493、HJ 757 等标准，经实验验证后确认样品保存时间与样品瓶的材质要求。

(4) 总量元素制备的消解体系选择主要参考 EPA Method 7010 中 4.9、HJ 1047、《水质 铝的测定 石墨炉原子吸收分光光度法（征求意见稿）》中的硝酸-盐酸体系。经实验确认硝酸-盐酸体系消解效果要明显优于 HJ 677、HJ 678 的硝酸-过氧化氢体系以及 HJ 958 中的硝酸-高氯酸体系，并最终经试验调整优化酸的用量及分析步骤。

(5) 仪器方法性能参数及分析测试程序，主要参考 EPA Method 200.9、EPA method 220.2、EPA method 239.2、EPA method 213.2、EPA method 249.2、EPA method 218.2、U.S.APHA 3113、EPA method 1639、ISO 15586-2003（仪器测量参数优化、校准曲线的绘制、进样体积、测定范围、背景校正、升温程序等）。

(6) 基体改进剂的实验设计主要参考 EPA method 200.9、ISO 15586-2003、GB/T 5750.6-2023、《水和废水监测分析方法》（第四版）、GB 5085.3-2007、GB/T 17141-1997、EPA method 1639、DBJ440100/T43-2009，经实验验证确定每个元素的基体改进剂。

(7) 干扰实验的设计主要参考 ISO 15586-2003、EPA method 1639、EPA method 200.9、GB/T 5750.6-2023 等标准，经实验验证明确干扰元素及干扰量。

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》^[4]（国环法规〔2020〕4号）、《标准编写规则 第4部分：试验方法标准》（GB/T 20001.4-2015）^[89]、《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）^[90]和《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）^[1]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) 方法准确可靠，各项方法特性指标与《Water Quality - Determination of Trace Elements Using Atomic Absorption Spectrometry with Graphite Furnace》(ISO 15586-2003)、《水和废水监测分析方法》(第四版)、《生活饮用水标准检验方法 第6部分：金属和类金属指标》(GB/T 5750.6-2023)大致相当。

(3) 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；方法符合监测从业人员的技术水平，易于技术人员掌握操作。

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 第6部分：金属和类金属指标》(GB/T 5750.6-2023)、《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。

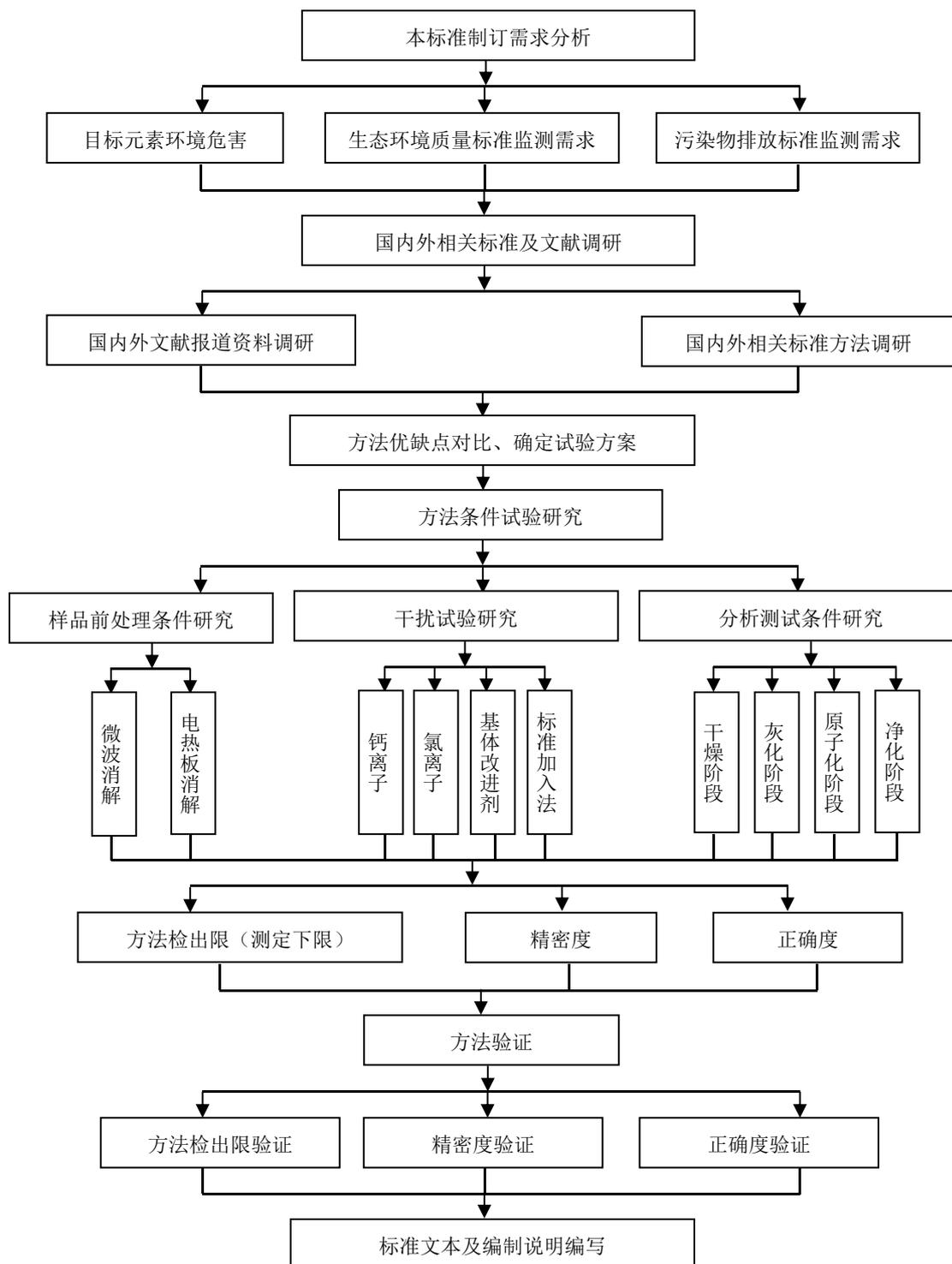


图 1 本标准制订的技术路线图

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)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 标准分析方法及国内文献,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,实验结果见表 20,因此本标准不适用于海水。

针对本标准是否适用于低浓度工业废水,编制组在实验室内和 6 个验证实验室之间开展了低浓度工业废水的实验,实验结果见表 1-37~表 1-42,结果表明方法精密度、正确度良好,能满足低浓度工业废水的测定。同时,编制组对涉及本标准相关元素的 33 个污染物排放标准的限值(具体见表 2)进行梳理,各元素最低的排放限值为铜 0.2 mg/L、铅 0.1 mg/L、镉 0.01 mg/L、镍 0.05 mg/L、铬 0.1 mg/L,分别为本标准各总量元素检出限的 222 倍、143 倍、111 倍、50 倍、167 倍,为本标准各元素标准曲线最高点的 2 倍、2 倍、3 倍、1 倍、5 倍,检出限虽均能满足以上污染物排放标准的要求,但污染物排放标准中的各元素的限值均高于或等于标准曲线的最高点,若在实际监测中采用石墨炉法来测定工业废水均需要稀释以后再行测定。一方面稀释导致测定结果误差大,另一方面高浓度工业废水对石墨管损耗过大,即使增加多次空烧也无法消除记忆效应干扰,同时考虑低浓度工业废水很难进行界定且有更适宜的方法标准供选择,故编制组不建议将低浓度工业废水纳入适用范围。工业废水建议根据实际浓度水平采用火焰原子吸收光谱法、电感耦合等离子体发射光谱法、电感耦合等离子体质谱法等,也可根据排放标准的推荐方法来进行测定。

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、污染物排放标准的要求。国内外石墨炉原子吸收法测定水中铜、铅、铬、镉和镍的性能指标数据见表 7。

表 7 国内外相关石墨炉原子吸收法测定水中铜、铅、铬、镉和镍的性能指标

标准名称与标准号	目标元素	检出限 μg/L	测定下限 μg/L	精密度 RSD(%)	正确度 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)	铜	1.7	—	10
铅		0.13	—	10	—
镉		0.13	—	10	—
镍		2.48	—	10	—
总铬		0.47	—	10	—
《生活饮用水标准检验方法 第 6 部分:金属和	铜	—	5	—	—

标准名称与标准号	目标元素	检出限	测定下限	精密度	正确度
		µg/L	µg/L	RSD(%)	回收率(%)
类金属指标》(GB/T 5750.6-2023)	铅	—	2.5	—	—
	镍	—	5	—	—
	镉	—	0.5	—	—
《水和废水监测分析方法》(第四版)	铜	1	—	—	—
	铅	1	—	—	—
	镉	0.1	—	—	—
Water Quality - Determination of Trace Elements Using Atomic Absorption Spectrometry with Graphite Furnace (ISO 15586-2003)	铜	0.5	—	8.1	104
	铅	1	—	3.1	101
	镉	0.1	—	3.5	101
	镍	1	—	3.5	99
	铬	0.5	—	7.5	101
Determination of Trace Elements in Ambient Waters by Stabilized Temperature Graphite Furnace Atomic Absorption (EPA method 1639)	镉	0.023	—	—	64~145
	镍	0.65	—	—	65~145
Trace Elements in Water, Solids, and Biosolids by Stabilized Temperature Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry (EPA method 200.9)	铜	0.7	—	1.2	90.2
	铅	0.7	—	—	102.2
	镉	0.05	—	11.9	109.3
	镍	0.6	—	3.2	105.7
	铬	0.1	—	—	102.6
EPA method 220.2	铜	1	—	—	—
EPA method 239.2	铅	1	—	—	88~95
EPA method 213.2	镉	0.1	—	—	96~98
EPA method 249.2	镍	1	—	—	—
EPA method 218.2	铬	1	—	—	97~102
U.S.A PHA 3113	铜	1	—	—	—
	铅	1	—	—	—
	镉	0.1	—	—	—
	镍	1	—	—	—
	铬	2	—	—	—

注：“—”表示无此项内容。

根据文献资料,拟定本方法铜、铅、镍、铬的检出限 $\leq 1 \mu\text{g/L}$,镉的检出限 $\leq 0.1 \mu\text{g/L}$,铜、铅、镍、铬的测定下限 $\leq 4 \mu\text{g/L}$,镉的测定下限 $\leq 0.4 \mu\text{g/L}$,方法检出限、精密度、正确度等指标应满足《地表水环境质量标准》(GB 3838-2002)、《地下水质量标准》(GB/T 14848-2017)以及其他相关环境质量标准、风险管控标准及污染物排放标准对铜、铅、镉、镍、铬的测定要求。

5.2 规范性引用文件

本标准污水样品的采集与保存(包括采样容器材质、保存剂及其用量、保存期限和采集

的样品体积等)参考《污水监测技术规范》(HJ 91.1-2019)。

本标准地表水样品的采集主要参考《地表水环境质量监测技术规范》(HJ 91.2-2022)。即“采集溶解态金属样品时,现场使用孔径为0.45 μm的滤膜过滤后,分装入样品瓶,立即加入保存剂。”

本标准地下水样品采集、保存、容器的洗涤和采样体积技术指标参考《地下水环境监测技术规范》(HJ 164-2020)。

本标准的相关内容应与上述规范性引用文件相衔接。

5.3 术语和定义

《地表水环境质量监测技术规范》(HJ 91.2-2022)“4.2.4 样品采集”中规定“采集溶解态金属水样时,现场使用孔径为0.45 μm的滤膜过滤后,分装入样品瓶,立即加入保存剂”。

《地表水环境质量标准(GB 3838-2002)修订说明》“五、对标准项目修订的说明”及《水质基准与水质标准》^[91]中说明“铜、锌、镉、铅、铁、锰这六种金属在水质基准中的涵义是指它们在水中的可溶性金属含量,即分别指可溶性铜、可溶性锌、可溶性镉、可溶性铅、可溶性铁、可溶性锰。也就是说水样经过0.45 μm的滤膜过滤后测得的金属浓度”。

《国家地表水环境质量监测网任务作业指导书(试行)》^[92]“一、术语和定义”中规定地表水“铜、铅、锌、镉、铁和锰,指的是溶解态含量。即采样后在现场立即用0.45 μm微孔滤膜过滤后,再进行测定的含量”。

《生活饮用水标准检验方法第2部分:水样的采集和保存》(GB/T 5750.2-2023)“4.11 水样的过滤和离心分离”规定:“在采样时或采样后不久,必要时用滤纸、滤膜、砂芯漏斗或玻璃纤维等过滤样品或将样品离心分离除去其中的悬浮物、沉积物、藻类及其他微生物。在分析时,过滤的目的主要是区分溶解态和吸附态,在滤器的选择上要注意可能的吸附损失,如测有机项目时一般选用砂芯漏斗和玻璃纤维过滤,测定无机项目时,则常用0.45 μm的滤膜过滤”。

生态环境部在《重点行业企业用地土壤污染状况调查常见问题解答》(2020年第1期)“第三部分实验室分析测试相关问题”中明确答复:“地下水中金属检测的是金属可溶态。当采集的地下水样品清澈透明时,采样单位可在采样现场对水样直接加酸处理;当采集的地下水样品浑浊或有肉眼可见颗粒物时,采样单位应在采样现场对水样采用0.45 μm滤膜过滤然后对过滤水样加酸处理。检测实验室在收到送检样品后应按照分析测试方法标准的有关要求对样品进行消解处理后上机分析”。

中国环境监测总站在《地下水环境监测样品采集、保存和流转技术规定》^[93](总站土字〔2022〕112号附件2)“5.4 地下水样品采集”规定:“金属类和类金属样品应通过0.45 μm滤膜过滤后进行测定”。

对于污水样品,由于其成分相对复杂,金属离子会与水中的有机物络合或者被悬浮物吸附,为进一步破坏有机物、溶解悬浮物,并将各种形态(价态)的金属氧化成单一高价态或易分离无机化合物,需要对样品进行消解处理以测定金属总量。《水质金属总量的消解硝酸消解法(HJ 677-2013)》和《水质金属总量的消解微波消解法》(HJ 678-2013)给出了金属总量定义为“未经过滤的水样经消解后测定的金属含量”。

《水质 65种元素的测定 电感耦合等离子体质谱法》(HJ 700-2014)、《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)中“3 术语和定义”均对可溶性元素和元素总量的定义及制备方法给出规定:即可溶性元素是未经酸化的样品经0.45 μm滤膜过滤后测得的元素含量;元素总量是未经过滤的样品经消解后测定的元素含量。

因此,标准编制组依据上述相关标准、规范等对可溶性目标元素和目标元素总量的解释与规定,给出本标准可溶性元素和总量元素的定义分别为:

可溶性元素: 未经酸化的样品,经0.45 μm滤膜过滤后测定的元素;

总量元素: 未经过滤的样品,经酸消解后测定的元素。

5.4 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。

5.5 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。实验用水为新制备电导率 ≤ 0.10 mS/m(25℃)的去离子水或同等纯度的水。

5.5.1 硝酸(HNO₃): $\rho=1.42$ g/mL, $w \in [65\%, 69\%]$ 。

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

5.5.3 过氧化氢(H₂O₂): $\rho=1.11$ g/cm³, $w \geq 30\%$ 。

5.5.4 磷酸氢二铵[(NH₄)₂HPO₄]: 优级纯。

5.5.5 硝酸镁[Mg(NO₃)₂]。

5.5.6 硫酸铜(CuSO₄): $w \geq 99.99\%$ 。

5.5.7 硝酸铅[Pb(NO₃)₂]: $w \geq 99.99\%$ 。

5.5.8 硫酸镉(CdSO₄): $w \geq 99.99\%$ 。

5.5.9 硫酸镍(NiSO₄): $w \geq 99.99\%$ 。

5.5.10 重铬酸钾(K₂Cr₂O₇): $w \geq 99.99\%$ 。

5.5.11 硝酸溶液 I。硝酸(5.5.1)和实验用水以 1:99 的体积比混合。

5.5.12 硝酸溶液 II。硝酸(5.5.1)和实验用水以 1:19 的体积比混合。

5.5.13 硝酸溶液 III。硝酸(5.5.1)和实验用水以 1:5 的体积比混合。

5.5.14 硝酸溶液 IV。硝酸(5.5.1)和实验用水以 1:1 的体积比混合。

5.5.15 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(5.5.4),用适量实验用水溶解后,稀释至 100 mL。

5.5.16 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(5.5.4),用适量实验用水溶解后,稀释至 100 mL。

5.5.17 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(5.5.5),用适量实验用水溶解后,稀释至 100 mL。

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 第 6 部分：金属和类金属指标》（GB/T 5750.6-2023）	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。或使用有证标准物质。	铜标准中间溶液 $[\rho(\text{Cu})=50 \mu\text{g/mL}]$ ：取铜标准储备液 5.00 mL 于 100 mL 容量瓶中，用硝酸溶液（1+99）定容至刻度，摇匀。 铜标准使用溶液 $[\rho(\text{Cu})=1 \mu\text{g/mL}]$ ：取铜标准中间溶液（50 $\mu\text{g/mL}$ ）2.00 mL 于 100 mL 容量瓶中，用硝酸溶液（1+99）定容至刻度，摇匀。
《生活饮用水标准检验方法 第 6 部分：金属和类金属指标》（GB/T 5750.6-2023）	镉	称取 0.5000 g 镉（99.9% 以上）溶于 5 mL 硝酸溶液（1+1）中，并用纯水定容至 500 mL。或使用有证标准物质。	镉标准中间溶液 $[\rho(\text{Cd})=1 \mu\text{g/mL}]$ ：取镉标准储备液 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。 镉标准使用溶液 $[\rho(\text{Cd})=100 \text{ ng/mL}]$ ：取镉标准中间溶液 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 第 6 部分：金属和类金属指标》（GB/T 5750.6-2023）	铅	称取 0.7990 g 硝酸铅 $[\text{Pb}(\text{NO}_3)_2]$ ，溶于 100 mL 纯水中，加入硝酸溶液（ $\rho=1.42 \text{ g/mL}$ ）1 mL，并用纯水定容至 500 mL。或使用有证标准物质。	铅标准中间溶液 $[\rho(\text{Pb})=50 \mu\text{g/mL}]$ ：取铅标准储备液 5.00 mL 于 100 mL 容量瓶中，用硝酸溶液（1+99）稀释至刻度，摇匀。 铅标准使用溶液 $[\rho(\text{Pb})=1 \mu\text{g/mL}]$ ：取铅标准中间溶液 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 第 6 部分：金属和类金属指标》（GB/T 5750.6-2023）	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。或使用有证标准物质。	镍标准中间溶液 $[\rho(\text{Ni})=50 \mu\text{g/mL}]$ ：取镍标准储备液 5.00 mL 于 100 mL 容量瓶中，用硝酸溶液（1+99）稀释至刻度，摇匀。 镍标准使用溶液 $[\rho(\text{Ni})=1 \mu\text{g/mL}]$ ：取镍标准中间溶液 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 $\mu\text{g/mL}$ （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 $\mu\text{g/mL}$ （标准使用溶液）：取铜标准中间溶液（50 $\mu\text{g/mL}$ ）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	总铬	称取 1.4135 g 经 110 °C 烘 2 h 的重铬酸钾（优级	100 $\mu\text{g/mL}$ （标准中间溶液 I）：取铬标准储备液（1.0 mg/mL）10.00 mL 于 100 mL

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
法》(GB 8538-2022)		纯)溶于水中,用定容至500 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。 100 ng/mL(标准使用溶液):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(标准使用溶液):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(标准使用溶液):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(标准使用溶液):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。

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
《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 Absorption Spectrometry with Graphite Furnace (ISO 15586-2003)	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。
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。

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
Determination of Trace Elements in Ambient Waters by Stabilized Temperature Graphite Furnace 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 Furnace 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。
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

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
			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（ $w \geq 99.99\%$ ）配制贮备液。编制组通过对现行相关标准方法及市售标准溶液保存期限的资料查阅，浓度在 100 mg/L~1000 mg/L 的标准溶液保存期为临用现配~自定值日期起有效期 5 a，浓度在 1.00 mg/L~50 mg/L 的标准溶液保存期为临用现配~2 a，浓度为 0.1 mg/L 的标准溶液保存期为 30 d，保存条件一般为 4℃以下冷藏。其中 ISO 15586-2003 规定：采用金属或金属盐类盐制备的 1000 mg/L 标准溶液保存期约为 1 a，10 mg/L 标准溶液保存期约为 180 d，1.00 mg/L 标准溶液保存期约为 180 d，100 µg/L 标准溶液保存期约为 30 d。《实验室质量控制规范 食品理化检测》（GB/T 27404-2008）^[94]附录 C(资料性附录)标准溶液参考有效期中规定：元素标准溶液一般配制成浓度为 100 µg/mL 的标准储备液，保存在 0℃~5℃的冰箱中，有效期为 6 个月；稀释成浓度为 1 µg/mL~10 µg/mL，或适当浓度的标准工作液，保存在 0℃~5℃的冰箱中，有效期为 1 个月。参考标准或市售标准溶液保存期限见表 9。

表 9 参考标准或市售标准溶液保存期限及条件

标准编号或市售标准溶液	标准溶液浓度及保存期限						保存条件
	1000 mg/L	100 mg/L	50 mg/L	10 mg/L	1.00 mg/L	0.10 mg/L	
ISO 15586-2003	1 a	—	—	180 d	180 d	30 d	—
GB/T 27404-2008	—	180 d	—	30 d	30 d	—	0℃~5℃
HJ 1315-2023 ^[95]	2 a	2 a	—	—	1 a	—	4℃以下冷藏
HJ 491-2019 ^[96] (Cu、Pb、Ni、Cr)	2 a	1 a	—	—	—	—	4℃以下冷藏
HJ 787-2016 ^[97] (Pb、Cd)	—	临用现配	—	—	临用现配	—	—
HJ 757-2015 ^[98] (Cr)	1 a	—	30 d	—	—	—	—
HJ 539-2015 ^[99] (Pb)	至少 30 d	—	—	—	—	—	冰箱中冷藏
HJ 958-2018 ^[100] (Co)	1 a	—	1 a	—	—	—	4℃以下冷藏
HJ 807-2016 ^[101]	2 a	—	1 a	—	—	—	4℃以下

标准编号或市售 标准溶液	标准溶液浓度及保存期限						保存条件
	1000 mg/L	100 mg/L	50 mg/L	10 mg/L	1.00 mg/L	0.10 mg/L	
(Mo、Ti)							冷藏
国家有色金属及 电子材料分析测 试中心	1 a	1 a	—	—	—	—	室温下避 光
AccuStandard	—	—	—	2 a	—	—	环境温度 5℃以上
坛墨质检科技股 份有限公司	4 a(单元素) 540 d(混标)	4 a(单元素) 540 d(混标)	—	—	—	—	常温阴凉
中国计量科学研 究院	自定值日期 起有效期 5 a	自定值日期 起有效期 5 a	—	—	—	—	清洁阴凉

不同标准方法或不同品牌市售标准溶液保存期限差异较大,且相关标准中自配标准溶液需要在实验室内手工配制并保存,而市售标准溶液一般以玻璃安瓿或其他材质封装,实验室标准溶液的配制环境、所使用器具、贮存器皿、配制用试剂、溶剂与市售标准溶液的配制环境存在一定差异。

编制组查阅相关文献,高飞^[102]对铜(10 mg/L)、铅(10 mg/L)、镉(5 mg/L)、镍(10 mg/L)的标准溶液用聚乙烯瓶储存并于4℃以下冰箱保存,分别于保存期180 d和1 a进行实验验证,标准样品测定值均在不确定范围之内。吕云妮^[103]用1%硝酸配制浓度为铅50 μg/L、镉5 μg/L的标准溶液,0℃~5℃冰箱保存,经实验验证可保存45 d左右。

本标准参考上述标准的规定并通过保存实验验证,对标准贮备液、标准中间液和标准使用液进行保存期限测试,测试结果见表10。

表 10 标准溶液保存期限试验结果

保存 时间	铜(mg/L)			铅(mg/L)			镉(mg/L)			镍(mg/L)			铬(mg/L)		
	1000	50.0	1.00	1000	50.0	0.50	100	1.00	0.10	1000	50	0.50	1000	20.0	0.10
	相对误差(%)														
0 d	2.4	1.1	0.2	1.1	1.7	2.1	3.2	1.8	1.1	1.3	2.2	0.1	1.2	-0.2	-0.3
30 d	0.7	2.6	-2.4	0.5	1.5	1.8	1.6	1.3	-0.2	1.5	1.8	-3.3	-0.8	0.9	1.3
60 d	3.2	1.7	2.8	2.3	3.3	1.3	1.4	1.0	0.7	-2.8	-3.0	1.5	-1.3	-1.8	-0.5
180 d	0.8	-2.2	-1.7	-1.8	-2.6	-0.4	-2.2	-3.5	-0.2	-2.8	-3.8	1.1	0.5	-0.5	3.1
270 d	-0.6	-2.6	1.8	-1.8	-3.5	-0.9	-2.9	1.3	-4.4	-1.7	-2.3	4.4	-3.2	-1.9	0.7
360 d	-3.9	-5.0	-1.3	-1.6	-3.5	-2.6	-2.6	-3.3	-6.9	-2.5	-4.1	-0.7	-1.9	0.3	-1.2

表10的结果表明:100 mg/L、1000 mg/L标准贮备液1 a内的相对误差为-3.9%~3.2%;1.00 mg/L、20 mg/L、50.0 mg/L标准中间液360 d的相对误差为-5.0%~2.6%;100 μg/L、500 μg/L、1.00 mg/L标准使用液180 d的相对误差为-1.7%~3.1%,360 d的相对误差为-6.9%~-0.7%。根据现行相关标准方法、保存期限试验结果并结合实际工作情况,本标准推荐标准贮备液、标准中间液和标准使用液的保存期限分别为2 a、1 a和180 d。参考现行标

准方法及各实验室日常工作中标准溶液保存方式及贮存材质，保存条件一般为4℃以下冷藏保存，贮存用瓶材质一般为聚乙烯材质。因此规定本标准贮备液、标准中间液、标准使用液转入聚乙烯或相当材质瓶密封，于4℃以下冷藏保存。

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

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（5.5.6），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（5.5.12）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。

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

移取5.00 mL铜标准贮备液（5.5.18）于100 mL容量瓶中，用硝酸溶液II（5.5.12）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。

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

移取5.00 mL铜标准中间液（5.5.19）于250 mL容量瓶中，用硝酸溶液I（5.5.11）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180 d。

5.5.21 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（5.5.7），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（5.5.12）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。

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

移取5.00 mL铅标准贮备液（5.5.21）于100 mL容量瓶中，用硝酸溶液II（5.5.12）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。

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

移取1.00 mL铅标准中间液（5.5.22）于100 mL容量瓶中，用硝酸溶液I（5.5.11）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180 d。

5.5.24 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（5.5.8），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（5.5.12）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。

5.5.25 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（5.5.24）于100 mL容量瓶中，用硝酸溶液II（5.5.12）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。

5.5.26 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（5.5.25）于100 mL容量瓶中，用硝酸溶液I（5.5.11）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180 d。

5.5.27 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（5.5.9），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（5.5.12）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。

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

移取5.00 mL镍标准贮备液（5.5.27）于100 mL容量瓶中，用硝酸溶液II（5.5.12）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。

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

移取1.00 mL镍标准中间液（5.5.28）于100 mL容量瓶中，用硝酸溶液I（5.5.11）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180 d。

5.5.30 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（5.5.10），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（5.5.12）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。

5.5.31 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（5.5.30）于250 mL容量瓶中，用硝酸溶液II（5.5.12）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。

5.5.32 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（5.5.31）于1000 mL容量瓶中，用硝酸溶液I（5.5.11）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180 d。。

5.5.33 氩气：纯度 $\geq 99.99\%$ 。

5.5.34 滤膜：孔径为0.45 μm 的水系微孔滤膜。

5.6 仪器和设备

5.6.1 石墨炉原子吸收分光光度计：具有背景校正功能。

5.6.2 光源：铜、铅、镉、镍、铬空心阴极灯或其他光源。

5.6.3 石墨管：建议选择热解涂层石墨管或平台石墨管。

5.6.4 电加热设备：具有温控功能，温控范围90℃~200℃。

5.6.5 微波消解仪。

5.6.6 样品瓶：聚乙烯或相当材质。

5.6.7 一般常用实验室仪器和设备。

实验所用的玻璃器皿、聚四氟乙烯或相当材质容器等需先用洗涤剂洗净，再用硝酸溶液III（5.5.13）浸泡24 h以上，使用前再依次用自来水和实验用水洗净。

5.7 样品

5.7.1 样品采集

按照HJ 91.2、HJ 164、HJ 91.1和其他相关规定，采集可溶性元素和（或）元素总量的样品。

5.7.2 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滤液加入适量硝酸（5.5.14）酸化至pH为1~2。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11。

表 11 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									
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		18.6		18.4		
		18.7	18.7		18.6		18.8		18.8		18.4		
		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		

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									
		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		
	地下水	15.7	15.2	0.22	15.1	0.21	15.0	0.09	15.3	0.28	15.1	0.18	
		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	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		

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									
Cr	污水	11.7	12.5	0.09	11.7	0.54	11.7	0.33	11.8	0.29	11.5	0.16	
		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。

以上标准作为本标准在样品采集、保存、容器的洗涤和采样体积技术指标的参考依据,本标准的相关内容应与上述规范性引用文件及相关标准方法相衔接。经计算,在中性水体中加入 1 mL 硝酸溶液Ⅳ(5.5.14),样品的 pH 值可达 1.4。因此,本标准建议可溶性样品采集时先用滤膜(5.5.34)过滤,弃去初始滤液 50 mL。至少收集 250 mL 的滤液于样品瓶(5.6.6)中,每 100 mL 滤液中加入 1 mL 硝酸溶液Ⅳ(5.5.14)调节至 pH1~2,14 d 内测定。金属总量样品采集后,每 100 mL 加入 1 mL 硝酸溶液Ⅳ(5.5.14)调节至 pH1~2,储存于样品瓶(5.6.6)中,14 d 内测定。

5.7.3 试样的制备

5.7.3.1 可溶性元素试样的制备

样品采集时已完成过滤,直接上机测定即可。

5.7.3.2 元素总量试样的制备

(1) 硝酸-过氧化氢消解体系。已颁布的《水质金属总量的消解 硝酸消解法》(HJ 677-2013)和《水质金属总量的消解 微波消解法》(HJ 678-2013)采用硝酸-过氧化氢作为消解体系,适用范围中均包含本标准中铜、铅、镉、镍、铬 5 种金属。为验证该消解体系的适宜性,编制组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、高三个浓度进行加标测试。

HJ 677-2013 硝酸消解法的消解步骤为:量取 50 mL 混合均匀的水样于 150 mL 烧杯或锥形瓶中,加入 5 mL 浓硝酸,置于温控加热设备上,盖上表面皿或小漏斗,保持溶液温度 $95 \pm 5^\circ\text{C}$,不沸腾加热回流 30 min,移去表面皿,蒸发至溶液为 5 mL 左右停止加热。待冷却后,再加入 5 mL 浓硝酸,盖上表面皿,继续加热回流。如果有棕色的烟生成,重复这一过程(每次加入 5 mL 浓硝酸),直到不再有棕色的烟产生,将溶液蒸发至 5 mL 左右。

待上述溶液冷却后,缓慢加入 3 mL 过氧化氢,继续盖上表面皿,并保持溶液温度 $95 \pm 5^\circ\text{C}$,加热至不再有大量气泡产生,待溶液冷却,继续加入过氧化氢,每次为 1 mL,直至只有细微气泡或大致外观不发生变化,移去表面皿,继续加热,直到溶液体积蒸发至约 5 mL。

溶液冷却后,用适量实验用水淋洗内壁至少 3 次,转移至 50 mL 容量瓶中定容,待测。

经实验验证,加热温度在 $95 \pm 5^\circ\text{C}$ 所需消解时间较长,且将溶液体积蒸发至约 5 mL 未经完全赶酸对石墨管使用寿命影响较大。

HJ 678-2013 微波消解法的消解步骤为:量取 25 mL 混合均匀的水样于微波消解罐中,加入 1.0 mL 过氧化氢,按元素选择消解液 1 或消解液 2,观察溶液,如有大量气泡产生,置于通风橱中静置,待反应平稳后加盖旋紧。放入微波消解仪中,按照推荐升温程序进行消解。

程序运行完毕后取出消解罐置于通风橱内冷却,待罐内温度与室温平衡后,放气,开盖,

移出罐内消解液，用实验用水荡洗消解罐内壁两次，收集所有溶液，转移到 50 mL 容量瓶中，加水至标线，待测。也可用电热板在亚沸状态下（保持溶液温度 $95 \pm 5^\circ\text{C}$ ），加热浓缩，定容至 25 mL 容量瓶中。

在执行步骤“程序运行完毕后取出消解罐置于通风橱内冷却，待罐内温度与室温平衡后，放气，开盖，移出罐内消解液，用实验用水荡洗消解罐内壁两次，收集所有溶液，转移到 50 mL 容量瓶中，加水至标线，待测。也可用电热板在亚沸状态下（保持溶液温度 $95 \pm 5^\circ\text{C}$ ），加热浓缩，定容至 25 mL 容量瓶中。”经实验验证，如无赶酸步骤，而直接定容，溶液中酸浓度高达 10%，直接上机石墨管损伤较大，而且经过实验验证各元素加标回收率不足 50%。

经加热赶酸和浓缩，测得的金属总量加标回收率为铜 87.8%~103%、铅 92.8%~102%、镉 84.0%~92.5%、镍 84.8%~94.0%、铬 103%~109%具体，结果见表 12。

表 12 各元素实际样品加标回收率汇总表

元素	类型	铜 (%)	铅 (%)	镉 (%)	镍 (%)	铬 (%)
电热板消解	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

工业废水方面，根据不同行业排放标准，分别选取金属选矿废水（某选矿厂）、发电废水（某电厂）、石化废水（某石化分公司）和电子制造废水（某电子管有限公司）的典型工业废水进行实验分析，按照 HJ 677-2013 硝酸消解预处理和 HJ 678-2013 微波酸消解预处理两种方法进行消解，并进行加标回收实验。

HJ 677-2013 硝酸消解预处理方法执行“待上述溶液冷却后，缓慢加入 3 mL 过氧化氢，继续盖上表面皿，并保持溶液温度 $95 \pm 5^\circ\text{C}$ ，加热至不再有大量气泡产生，待溶液冷却，继续加入过氧化氢，每次 1 mL，直至只有细微气泡或大致外观不发生变化，移去表面皿，继续加热，直到溶液体积蒸发至约 5 mL。”步骤时，由于样品中易氧化物质含量较高，加入 10 次过氧化氢仍有大量气泡产生，且 30%过氧化氢中含水较多，氧化还原反应后又生成水，导致预处理时间超过 10 h 仍不能结束，在实际操作中不适用，故需要寻找更省时省力的预处理方式。

采用 HJ 678-2013 微波酸消解预处理方法，各元素加标回收率为：铜-22.8%~81.9%，铅 1.8%~109%，镉 39.7%~99.9%，镍 82.7%~96.7%，铬 61.6%~91.4%，除镍的回收率尚可之外，其他元素回收率过低无法满足方法要求，详见表 13。

表 13 HJ 678-2013 微波酸消解预处理方法测试结果表

元素	平行号		选矿废水		发电废水		石化废水		电子生产废水	
			样品	加标样	样品	加标样	样品	加标样	样品	加标样
铜	测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	9.8	17.3	9.4	13.2	26.2	27.1	2.8	9.2
		2	9.2	19.7	9.6	12.7	26.7	27.9	3.1	9.7
		3	9.8	21.3	9.4	14.1	29.2	26.2	3.1	9.0
		4	10.2	16.9	8.6	13.8	29.9	24.6	3.2	8.9
		5	12.1	17.9	9.5	12.4	30.0	24.6	3.6	9.5
		6	11.3	18.4	9.2	13.2	26.5	24.4	3.7	9.2
	平均值($\mu\text{g/L}$)		10.4	18.6	9.3	13.2	28.1	25.8	3.2	9.2
	加标回收率(%)		81.9		39.4		-22.8		59.9	
铅	测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	24.0	22.0	10.6	19.9	7.3	16.5	8.8	17.6
		2	25.1	25.6	10.5	23.4	6.7	19.6	7.9	12.2
		3	23.3	24.1	11.1	19.0	7.1	15.8	9.8	12.5
		4	21.4	23.3	10.1	21.5	6.7	18.0	6.2	12.8
		5	27.7	26.7	10.0	17.9	6.4	18.5	5.8	12.2
		6	23.6	24.5	11.5	20.8	5.6	16.7	6.4	13.0
	平均值 ($\mu\text{g/L}$)		24.2	24.4	10.6	20.4	6.6	17.5	7.5	13.4
	加标回收率(%)		1.8		97.9		109		59.0	
镉	测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	10.2	13.7	12.1	15.5	9.27	15.4	ND	9.26
		2	11.5	15.6	11.6	15.6	10.7	14.6	ND	10.3
		3	10.4	14.7	11.7	14.6	10.3	15.9	ND	10.2
		4	10.2	13.0	12.1	16.2	9.69	14.4	ND	9.62
		5	10.6	14.9	11.2	16.3	11.0	15.0	ND	10.6
		6	10.1	14.9	11.4	16.1	10.6	15.8	ND	9.90
	平均值 ($\mu\text{g/L}$)		10.5	14.5	11.7	15.7	10.3	15.2	ND	10.0
	加标回收率(%)		39.7		40.3		49.2		99.8	
镍	测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	15	22	12	20	12	24	13	22
		2	12	23	11	20	15	20	14	21
		3	13	22	11	18	14	20	14	23
		4	13	20	12	21	14	22	13	22
		5	12	22	10	19	14	22	13	23
		6	11	18	12	22	14	24	14	27
	平均值 ($\mu\text{g/L}$)		13	21	12	20	14	22	13	23
	加标回收率(%)		83.2		84.7		82.7		96.7	
铬	测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	8.4	15.0	13.0	21.4	8.8	15.0	ND	8.5
		2	9.6	16.7	13.3	21.6	8.8	14.8	ND	8.8
		3	7.6	15.5	13.8	21.3	7.9	13.6	ND	9.5
		4	8.3	14.7	13.7	21.3	8.1	13.6	ND	8.9
		5	7.3	14.9	14.3	20.9	7.5	14.1	ND	9.9
		6	7.9	15.4	14.9	20.8	7.2	14.3	ND	11.4
	平均值($\mu\text{g/L}$)		8.2	15.4	13.8	21.2	8.1	14.2	ND	9.5

元素	平行号	选矿废水		发电废水		石化废水		电子生产废水	
		样品	加标样	样品	加标样	样品	加标样	样品	加标样
	加标回收率(%)	72.0		73.9		61.6		94.9	

实验结果表明，硝酸-过氧化氢消解体系对地表水、地下水、生活污水样品回收率效果较好，满足监测要求，对于基体复杂的工业废水，硝酸-过氧化氢体系存在一定的局限性。

(2) 硝酸-盐酸体系

为解决基体复杂的水样中几种金属总量的测定，编制组查阅大量文献和国内外标准，《水质 铈的测定 石墨炉原子吸收分光光度法》（HJ 1047-2019）、《水质 铝的测定 石墨炉原子吸收分光光度法（征求意见稿）》采用硝酸-盐酸作为消解体系；《水质 钴的测定 石墨炉原子吸收分光光度法》（HJ 958-2018）采用硝酸-高氯酸作为消解体系。研究中发现硝酸-高氯酸体系虽然消解效果不错，但高氯酸蒸汽具有强烈的腐蚀性和刺激性，对眼睛、皮肤和黏膜有强烈的刺激性，可能对实验分析人员产生伤害，且很难保证在赶酸阶段完全祛除高氯酸，容易缩短石墨管使用寿命；EPA Method 7010 中 4.9 部分提出：“在石墨炉中进行的阴离子干扰研究表明，在非等温条件下首选硝酸盐阴离子，硝酸更适用于任何消解或溶解步骤。当需要除硝酸外的另一种酸时应使用最低量，尤其适用于盐酸”，同时结合征求意见稿技术审查会专家意见，编制组选取硝酸-盐酸逆王水体系开展了实验，并对电加热消解法、微波消解法增加赶酸步骤。即减少了盐酸的使用量，又通过赶酸避免了氯离子对分析测定的干扰。

a. 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 6 mL 硝酸和 2 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 3 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、离心或经滤膜过滤后，取澄清液贮存于样品瓶中。

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。

b. 微波消解法

移取 25.0 mL 混合均匀的目标元素总量样品于微波消解罐中，加入 3 mL 硝酸和 1 mL 盐酸。置于微波消解仪中，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、定容体积和酸的加入量。

经验证：地下水、地表水和生活污水实际样品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%。低浓度工业废水电加热消解制备金属总量样品加标回收率为铜元素 86.8%~110%、铅元素 91.0%~116%、镉元素 103%~107%、镍元素 83.7%~97.2%、铬元素 94.3%~112%；具体结果见表 14~表 15。结果表明，采用硝酸-盐酸消解体系对地表水、地下水、生活污水和工业废水样品回收率结果较好，满足监测要求。

表 14 地下水、地表水和生活污水实际样品加标回收率汇总表

	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

表 15 低浓度工业废水实际样品加标回收率汇总表

	类型	铜 (%)	铅 (%)	镉 (%)	镍 (%)	铬 (%)
电加热消解	选矿废水	98.1	101	103	83.7	94.3
	选矿废水	88.1	116	107	93.3	99.3
	石化废水	86.8	110	105	97.2	112
	电子生产废水	110	91.0	104	92.5	95.9

为进一步对比硝酸-过氧化氢体系、硝酸-盐酸体系的消解效果，编制组采集了污水厂废水和选矿废水进行实际样品加标，同时采用两种消解体系，用电加热的方式进行消解，每个样品平行测定六次，结果见表 16。

表 16 低浓度工业废水实际样品两种消解方式加标回收率汇总表

元素	类型	铜 (%)	铅 (%)	镉 (%)	镍 (%)	铬 (%)
硝酸-过氧化氢体系	污水厂水样	114	90	165	88.0	98.0
	选矿厂水样	99.1	125	142	94.0	82.5
硝酸-盐酸体系	污水厂水样	87.2	83	105	85	95.2
	选矿厂水样	96.0	112	124	96.0	105

实验结果表明，两种消解体系对铜、铅、镍、铬的消解效果相当，回收率良好，满足监测需求，镉的加标回收率较低；硝酸-盐酸体系对镉的消解效果明显优于硝酸-过氧化氢体系。综合以上两种消解体系的测定数据，硝酸-盐酸体系适用性更广，尤其对基体复杂的工业废水消解效果要明显优于硝酸-过氧化氢体系，故编制组建议采用硝酸-盐酸消解体系。

5.7.3.3 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。

5.8 分析步骤

5.8.1 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°C/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分别为铜元素 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。

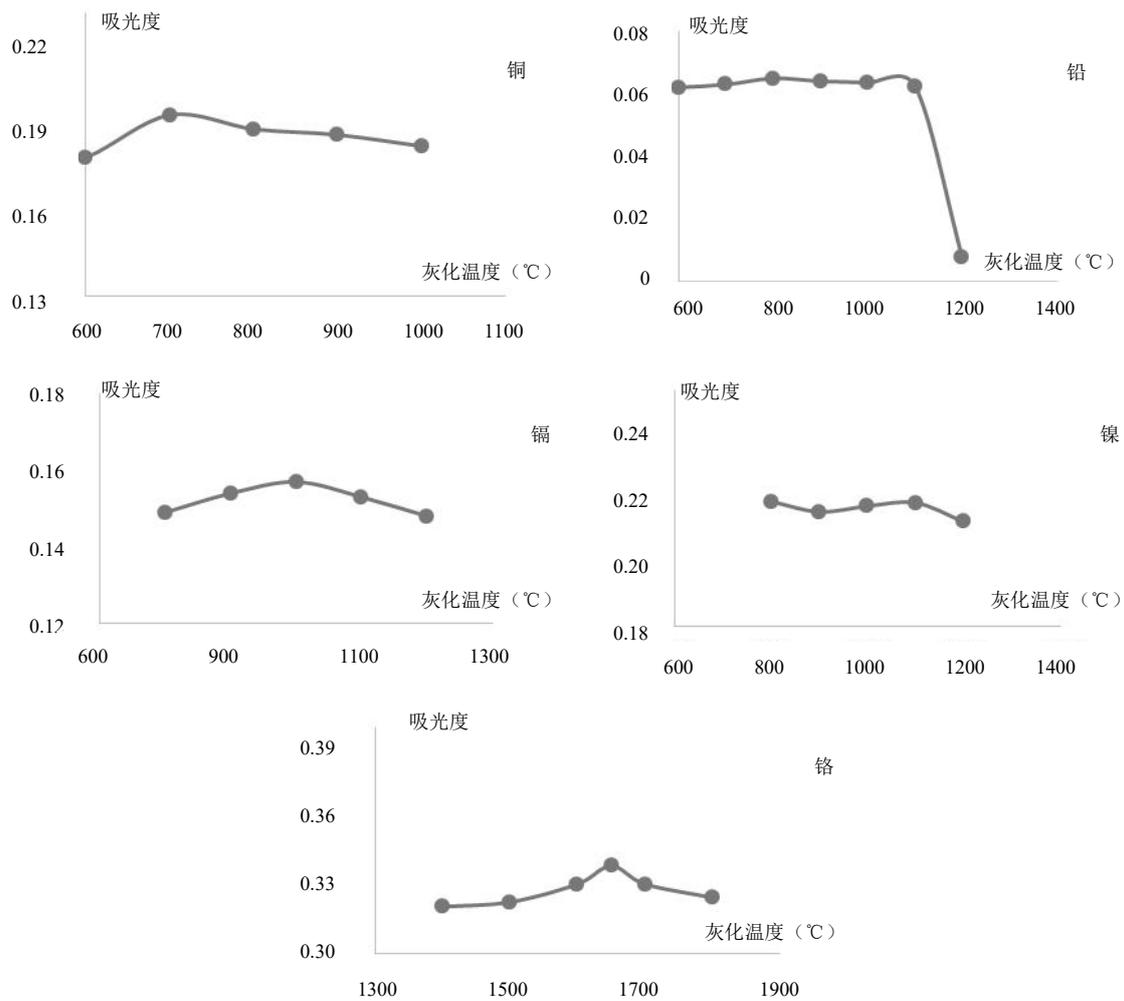


图2 灰化温度对铜、铅、镉、镍、铬等5种元素的测定影响

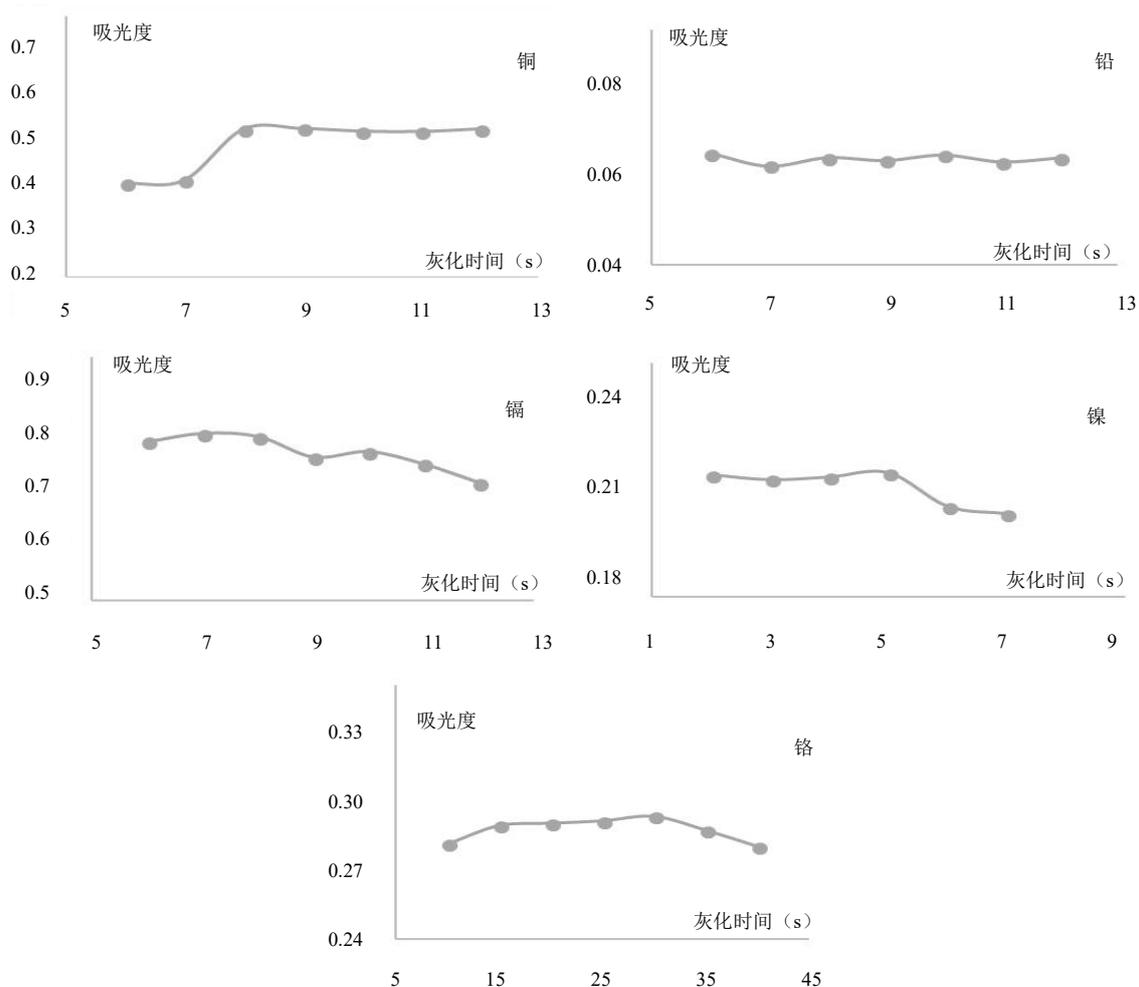


图3 灰化时间对铜、铅、镉、镍、铬等5种元素的测定影响

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℃/8 s、铅元素 1000℃/10 s、镉元素 1000℃/7 s、镍元素 1100℃/5 s、铬元素 1650℃/30 s，除残温度和时间分别为铜元素 2200℃/4 s、铅元素 2400℃/4 s、镉元素 2300℃/4 s、镍元素 2400℃/4 s、铬元素 2500℃/4 s 的条件下，各元素的最佳原子化温度分别为铜元素 2000℃、铅元素 2300℃、镉元素 1850℃、镍元素 2200℃、铬元素 2500℃，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。

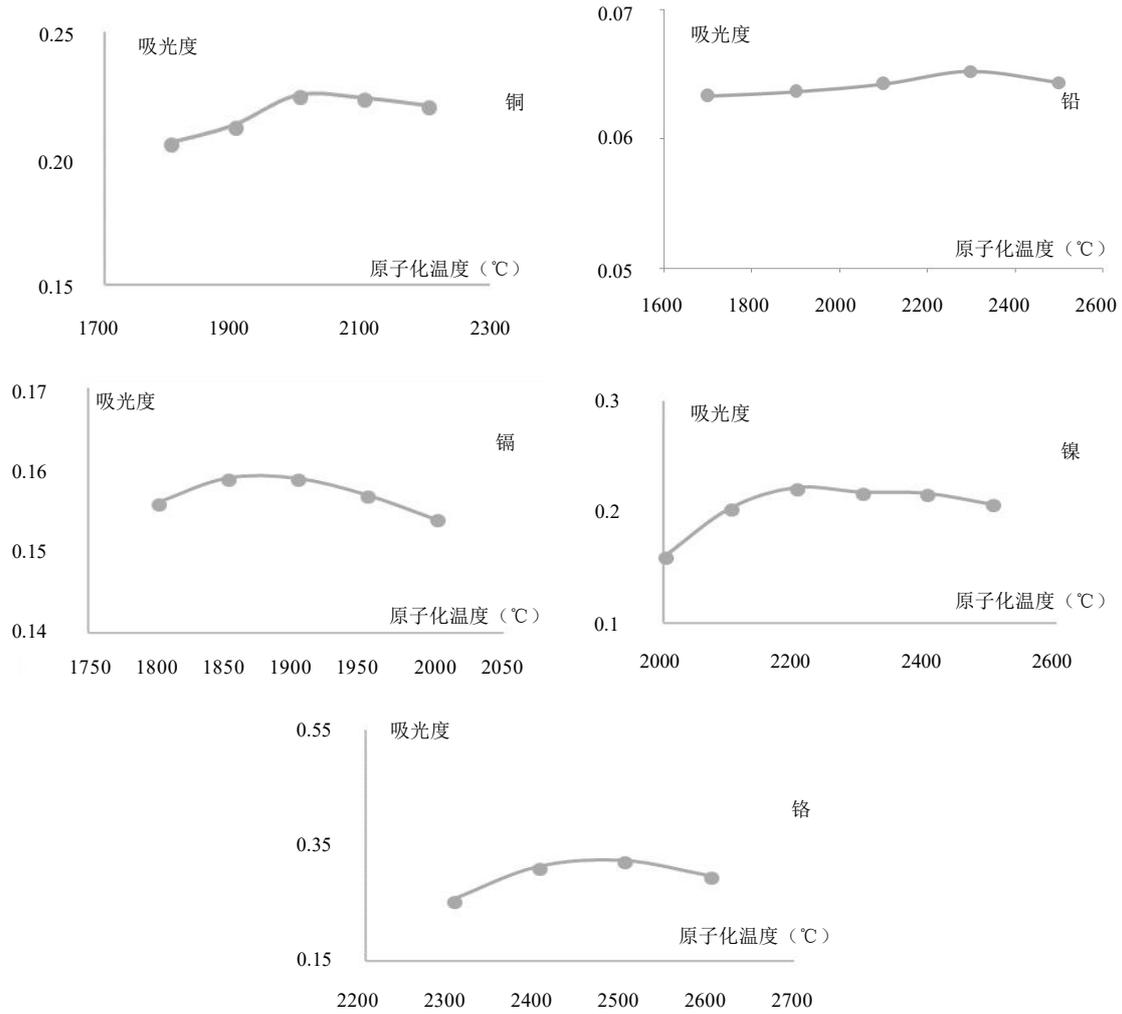


图 4 原子化温度对铜、铅、镉、镍、铬等 5 种元素的测定影响

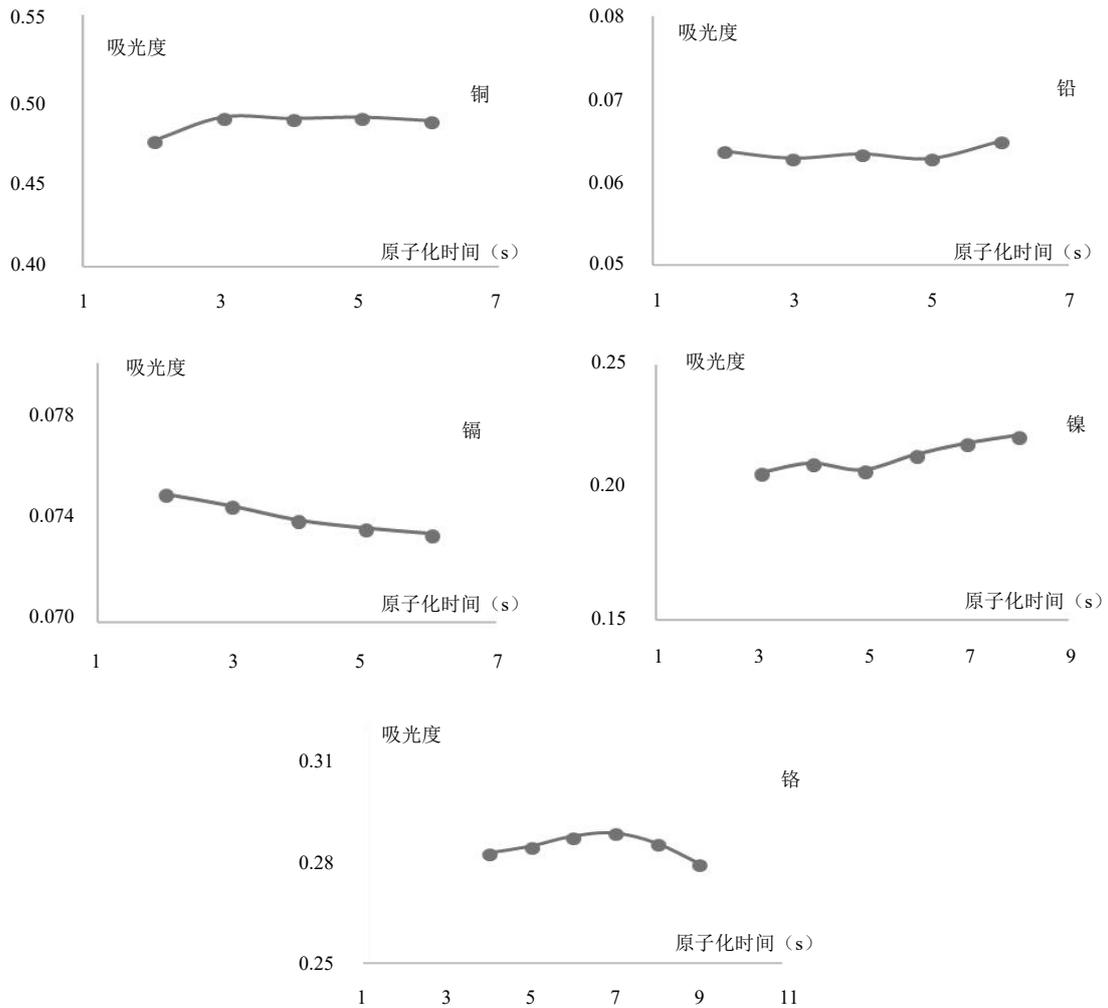


图5 原子化时间对铜、铅、镉、镍、铬等5种元素的测定影响

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 $50^{\circ}\text{C}\sim 100^{\circ}\text{C}$ ，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 $700^{\circ}\text{C}/8\text{ s}$ 、铅元素 $1000^{\circ}\text{C}/10\text{ s}$ 、镉元素 $1000^{\circ}\text{C}/7\text{ s}$ 、镍元素 $1100^{\circ}\text{C}/5\text{ s}$ 、铬元素 $1650^{\circ}\text{C}/30\text{ s}$ ，原子化温度和时间分别为铜元素 $2000^{\circ}\text{C}/3\text{ s}$ 、铅元素 $2300^{\circ}\text{C}/4\text{ s}$ 、镉元素 $1850^{\circ}\text{C}/2\text{ s}$ 、镍元素 $2200^{\circ}\text{C}/5\text{ s}$ 、铬元素 $2500^{\circ}\text{C}/7\text{ s}$ ，除残温度和时间分别为铜元素 $2200^{\circ}\text{C}/4\text{ s}$ 、铅元素 $2400^{\circ}\text{C}/4\text{ s}$ 、镉元素 $2300^{\circ}\text{C}/4\text{ s}$ 、镍元素 $2400^{\circ}\text{C}/4\text{ s}$ 、铬元素 $2500^{\circ}\text{C}/4\text{ s}$ 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。

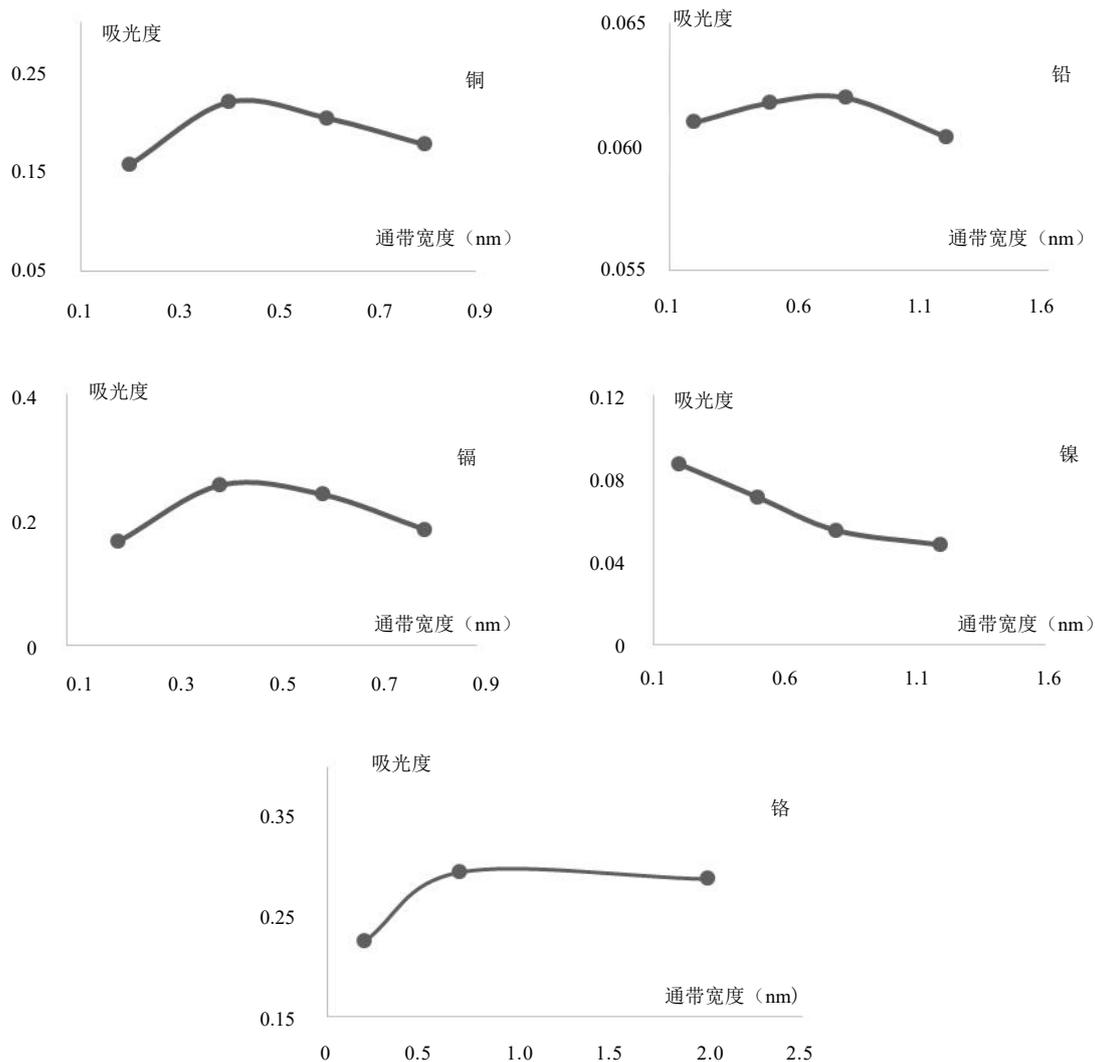


图 6 光谱通带宽度对铜、铅、镉、镍、铬等 5 种元素吸光度的影响

石墨管是由高纯石墨粉通过特定工艺压制成的石墨制品，试样通过进样孔注入石墨管内，经管两端的电极向石墨管供电升温，试样在石墨管中原子化。石墨管是石墨炉原子吸收加热系统的核心部件和主要耗材。石墨管按加热方式可分为 2 类：横向加热石墨管和纵向加热石墨管。石墨管按性能可分为 4 类：普通石墨管（高密石墨管）易氧化和碳化，峰形较宽，适用于低温（ $\leq 2000^{\circ}\text{C}$ ）原子化元素；热解涂层石墨管抑制碳化物生成，峰形尖锐，寿命长，适用于低、中温和高温（ $> 2400^{\circ}\text{C}$ ）原子化元素；平台石墨管稳定性好，峰形较宽，信号响应较低，纵向加热的平台石墨管因高温时平台辐射大致使发射干扰大而仅适用于低、中温（ $\leq 2400^{\circ}\text{C}$ ）原子化元素，但是横向加热的平台石墨管已经对测定高温元素进行了一定程度的改善；特殊涂层石墨管（涂钽或涂锆等石墨管）适用于易形成难融碳化物的高温（ $> 2400^{\circ}\text{C}$ ）原子化元素。根据调查市售石墨管以热解涂层石墨管和平台石墨管为主，方法编制组和 8 家验证单位在方法研究及验证过程中使用的石墨管为热解涂层石墨管及平台石墨管，建议使用热解涂层石墨管或平台石墨管。

查阅相关资料，横向加热石墨管的原子化温度要比纵向加热石墨管低 $200\sim 400^{\circ}\text{C}$ ，因

此使用单位应根据自身仪器调整原子化温度。

不同仪器厂家、不同型号，最佳升温程序条件及石墨管的选择有所差异，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 17。

表 17 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°C~400°C。可采用其他背景校正方式。					

5.8.2 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 18。

a. 氯离子干扰

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，编制组配制铜、铅、镉、镍、铬浓度分别为 25 μg/L、20 μg/L、1 μg/L、20 μg/L、10 μg/L 的空白加标样品，按梯度从 0-15000 mg/L（因海水的氯离子浓度约为 19000 mg/L，考虑到本方法适用范围不包含海水，故编制组添加的氯离子最高浓度为 15000 mg/L。）添加氯离子后进行测定，计算加标回收率，考察氯离子对各元素测定的干扰，综合参考现有的金属测定标准，以加标回收率在 70%~130%之间为可接受范围（且验证单位在做无氯离子干扰的地下水、地表水、生活污水和低浓度工业废水样品时，各元素加标回收率范围分别为：铜 87.8%~126%，铅 82.0%~124%，镉 87.7%~125%，镍 81.2%~116%，铬 84%~116%，取最大值是 126%，实验室内相对偏差最大值也是铅 27.8%）。试验结果表明大于 2000 mg/L 的氯离子对铜、铅测定产生负干扰，大于 2000 mg/L 的氯离子对镉、镍测定产生正干扰，低

于 15000 mg/L 的氯离子对铬测定不产生干扰。具体结果见表 19。

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。分别采集五种感潮断面地表水，测定样品中 5 种目标元素的浓度和氯离子浓度，结果见表 20。实验结果表明，氯离子含量越高，仪器出现峰型异常，无法准确测定其浓度，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 18 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 Stabilized Temperature Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry (EPA method 200.9)	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 200 mg/L 时可对铅的测定产生干扰；当氯化钠含量达到 800 mg/L 时可对铜产生干扰。
《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铝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 19 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
	加标回收率%	加标回收率%	加标回收率%	加标回收率%	加标回收率%
0	100	111	106	114	115
200	92.8	98.9	106	115	105
300	91.6	90.9	104	112	104
800	86.8	90.1	106	110	100
1000	83.2	88.5	111	106	99.3
2000	80.6	76.4	123	110	102
5000	54.2	峰形异常, 仪器报错	峰形异常, 仪器报错	68.8	107
10000	49.4			峰形异常, 仪器报错	105
12000	48.7				97.6
15000	42.6				92.9

表 20 感潮断面地表水测定情况

点位名称	氯离子浓度(mg/L)	铜	铅	镉	镍	铬
		加标回收率 (%)				
大连涨潮	13500	峰形异常	峰形异常	峰形异常	峰形异常	峰形异常
大连落潮	840	113	79.9	123	95.43	109
盘锦赵圈河	1900	62.1	83.4	95.6	101	79.7
营口滨海路桥(涨)	9000	峰形异常	峰形异常	峰形异常	峰形异常	峰形异常
营口滨海路桥(落)	7250	峰形异常	峰形异常	峰形异常	峰形异常	峰形异常

b. 其他阳离子干扰

《生活饮用水标准检验方法 第 6 部分：金属和类金属指标》（GB/T 5750.6-2023）中 12 镉、14 铅均指出水中共存离子一般不产生干扰。编制组在目标元素标准溶液中加入共存离子进行了干扰试验。编制组为进一步验证，选择了常见的共存阳离子钾、钙、钠、镁、铁和锌进行干扰试验。编制组分别配制铜、铅、镉、镍、铬浓度分别为 20 μg/L、20 μg/L、1 μg/L、20 μg/L、10 μg/L，钾、钙、钠、镁、铁和锌离子加标量为 1.00 mg/L、10.0 mg/L、50.0 mg/L、100 mg/L、200 mg/L、500 mg/L 的阳离子干扰试验样品，并分别上机测试。综合参考现有的金属测定标准以及本标准验证数据情况，以加标回收率在 70%-130%之间为可接受范围。试验结果表明低于 500 mg/L 的钾、钙、钠、镁、铁和锌离子对铜、铅、镉、镍、铬测定加标回收率在 76.5%~126%之间，无显著干扰，与《生活饮用水标准检验方法 第 6 部分：金属和类金属指标》（GB/T 5750.6-2023）中的表述基本一致。测定结果见表 21。

表 21 阳离子干扰实验结果

干扰物	离子浓度 (mg/L)	铜 20.0μg/L	铅 20.0μg/L	镉 1.00μg/L	镍 20.0μg/L	铬 10.0μg/L
		加标回收率 (%)				
钾	1	94.0	109	98.0	104	111
	10	93.8	104	100	102	112
	50	94.8	106	100	103	109
	100	94.3	110	99.0	102	110
	200	95.0	111	99.0	106	117
	500	83.2	108	97.0	103	118
钙	1	93.4	108	100	100	118
	10	92.4	108	97.0	100	116
	50	90.2	105	96.0	101	108
	100	90.7	107	100	112	105
	200	89.0	108	101	103	97
	500	85.2	107	96.0	98.5	80
钠	1	91.8	104	100	100	112
	10	91.0	104	97.0	106	112
	50	91.7	107	96.0	103	110
	100	87.8	112	100	100	115
	200	86.5	108	98.0	103	113
	500	76.5	110	96.0	101	126
镁	1	90.2	108	103	99.5	119
	10	89.2	106	103	104	112
	50	92.2	106	104	118	117
	100	93.6	111	97.0	117	113
	200	88.2	110	97.0	98.5	120
	500	87.8	106	95.0	97.5	114
铁	1	93.4	108	98.0	99.5	116
	10	91.6	104	99.0	104	109
	50	90.4	107	103	102	100
	100	89.4	109	101	102	99.0
	200	88.4	107	102	98.0	91.0
	500	87.6	107	98	96.5	99.0
锌	1	94.0	108	103	97.5	119
	10	91.0	110	100	103	113
	50	89.2	107	103	96.5	111
	100	93.6	110	105	95.5	111
	200	94.2	110	98.0	104	116
	500	96.4	110	96.0	95.5	114

(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 22)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 23)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%Pd(NO₃)₃-1%Mg(NO₃)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 24。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 22 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 第 6 部分:金属和类金属指标》(GB/T 5750.6-2023)	无
	《危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别》 ^[104] (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

目标元素	方法名称	基体改进剂
	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)	钼酸铵
	《生活饮用水标准检验方法 第6部分: 金属和类金属指标》(GB/T 5750.6-2023)	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)	钼+硝酸镁
	Determination of Trace Elements in Ambient Waters by Off-Line Chelation Preconcentration and Stabilized Temperature Graphite Furnace Atomic Absorption (EPA method 1637) [105]	钼+硝酸镁
	Determination of Trace Elements in Ambient Waters by Stabilized Temperature Graphite Furnace Atomic Absorption ^[106] (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 第6部分: 金属和类金属指标》(GB/T 5750.6-2023)	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) [107]	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 Waters by 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 第6部分: 金属和类金属指标》(GB/T 5750.6-2023)	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》[108]	硝酸钙

目标元素	方法名称	基体改进剂
	(DBJ440100/T43-2009)	

表 23 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
		1.38%NH ₄ H ₂ PO ₄ -0.2%Mg(NO ₃) ₂	82.0
		0.1%Pd(NO ₃) 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) 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 24 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 7。

使用标准加入法应注意以下几点:

- a. 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. 加入标准溶液后所引起的体积变化不应超过 0.5%。
- c. 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 25，可见加标回收率均有普遍提高。

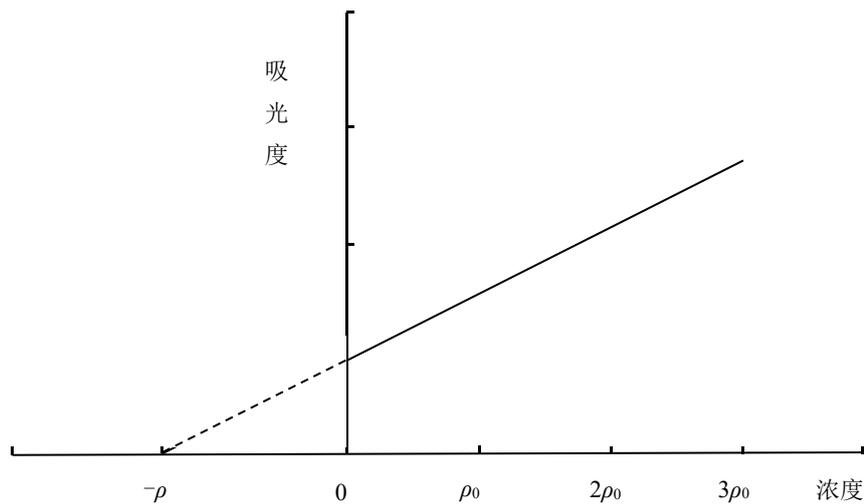


图 7 待测样品中目标元素浓度与对应吸光度的关系

表 25 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

石墨炉仪器背景干扰是在原子化阶段由高浓度基体挥发出来气态分子、盐类颗粒物或者液雾等产生的分子吸收或光散射效应，因背景干扰往往使吸光度增大，导致分析结果偏高，因此背景校正很重要。石墨炉原子吸收分光光度法常见背景校正方式主要有：氘灯背景校正（灵敏度高，适用于 190 nm~350 nm）和塞曼背景校正（全波段，可有效校正光谱干扰或结构化背景干扰），连续背景校正不能校正所有的背景干扰，推荐采用塞曼背景校正器。

5.8.3 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 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（5.5.11）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 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（5.5.11）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 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（5.5.11）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 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（5.5.11）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（5.5.11）定容至标线，摇匀。所得标准系列浓度见表 26，或根据不同仪器的灵敏度自行设定。

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 26。

表 26 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、100	$y=0.00830x+0.0069$	0.9995
铅	0、2.50、5.00、10.0、20.0、50.0	$y=0.000299x+0.000251$	0.9997
镉	0、0.50、1.00、1.50、2.00、3.00	$y=0.0521x+0.00243$	0.9991
镍	0、5.00、10.0、20.0、30.0、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。

5.8.4 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，以 4 倍检出限作为测定下限。

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

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。

标准编制组对空白样品加入目标元素的标准溶液，配制铜元素为 1.8 $\mu\text{g/L}$ 、铅元素为 2.5 $\mu\text{g/L}$ 、镉元素为 0.10 $\mu\text{g/L}$ 、镍元素为 5 $\mu\text{g/L}$ 、铬元素为 0.8 $\mu\text{g/L}$ 的可溶性目标元素和目标元素总量空白加标样品，按照上述要求开展方法检出限试验。实验室内总铜、总铅、总镉、总镍和总铬的方法检出限分别为 0.5 $\mu\text{g/L}$ 、0.5 $\mu\text{g/L}$ 、0.03 $\mu\text{g/L}$ 、1 $\mu\text{g/L}$ 和 0.2 $\mu\text{g/L}$ ，测定下限分别为 2.0 $\mu\text{g/L}$ 、2.0 $\mu\text{g/L}$ 、0.12 $\mu\text{g/L}$ 、4 $\mu\text{g/L}$ 和 0.8 $\mu\text{g/L}$ ；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 0.4 $\mu\text{g/L}$ 、0.5 $\mu\text{g/L}$ 、0.05 $\mu\text{g/L}$ 、0.8 $\mu\text{g/L}$ 和 0.3 $\mu\text{g/L}$ ，测定下限分别为 1.6 $\mu\text{g/L}$ 、2.0 $\mu\text{g/L}$ 、0.20 $\mu\text{g/L}$ 、3.2 $\mu\text{g/L}$ 和 1.2 $\mu\text{g/L}$ 。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。标准编制组的检出限、测定下限的测试结果见表 27 和表 28。

表 27 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	5.2	0.74
	2	1.88	2.36	0.098	5.3	0.81
	3	1.79	2.42	0.104	4.9	0.82
	4	1.68	2.48	0.105	4.8	0.80
	5	1.61	2.62	0.111	4.4	0.83
	6	1.91	2.28	0.089	4.7	0.85
	7	1.62	2.54	0.108	4.7	0.74
测定平均值 ($\mu\text{g/L}$)		1.78	2.47	0.103	4.8	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 28 可溶性目标元素检出限、测定下界的测试结果

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	3.9	1.49
	2	1.83	2.35	0.155	4.0	1.59
	3	1.63	2.56	0.156	4.5	1.45
	4	1.77	2.62	0.146	4.0	1.60
	5	1.69	2.42	0.185	4.0	1.42
	6	1.94	2.49	0.169	3.9	1.48
	7	1.74	2.56	0.156	3.8	1.47
测定平均值 ($\mu\text{g/L}$)		1.75	2.46	0.162	4.0	1.50
标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)		0.11	0.13	0.013	0.25	0.069
t 值		3.143				
检出限 ($\mu\text{g/L}$)		0.4	0.5	0.05	0.8	0.3
测定下限 ($\mu\text{g/L}$)		1.6	2.0	0.20	3.2	1.2

5.8.5 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 29~表 33。

表 29 铜标准溶液的精密度试验结果

平行号		浓度 1 (5.00 $\mu\text{g/L}$)	浓度 2 (50.0 $\mu\text{g/L}$)	浓度 3 (90.0 $\mu\text{g/L}$)
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	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 ($\mu\text{g/L}$)		4.9	50.1	86.9
标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)		0.1	0.6	0.6
相对标准偏差 (%)		2.2	1.1	0.7

表 30 铅标准溶液的精密度试验结果

平行号		浓度 1 (5.00 $\mu\text{g/L}$)	浓度 2 (25.0 $\mu\text{g/L}$)	浓度 3 (45.0 $\mu\text{g/L}$)
测定结果	1	5.3	25.9	45.7
	2	5.3	26.4	46.2
	3	5.3	25.1	45.8

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

表 31 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 32 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 33 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	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

平行号		浓度 1 (2.00 µg/L)	浓度 2 (10.0 µg/L)	浓度 3 (18.0 µg/L)
(µg/L)	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 34。

表 34 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 (µg/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 (µg/L)		6.4	20.9	47.7
	标准偏差 (µg/L)		0.71	0.41	1.61
	相对标准偏差 (%)		11	2.0	3.4
铅	测定结果 (µg/L)	1	3.1	11.3	23.5
		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 (µg/L)		3.2	11.4	23.2
	标准偏差 (µg/L)		0.29	0.31	0.53
	相对标准偏差 (%)		8.9	2.7	2.3
镉	测定结果 (µg/L)	1	0.37	1.04	2.30
		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 (µg/L)		0.38	1.03	2.28
	标准偏差 (µg/L)		0.005	0.023	0.103

目标元素	平行号		地下水	地表水	生活污水
	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	22.6
		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
		6	6.0	17.7	21.8
	测定平均值 ($\mu\text{g/L}$)		5.8	18.2	22.4
	标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)		0.27	0.40	0.49
相对标准偏差 (%)		4.7	2.2	2.2	
铬	测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	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 ($\mu\text{g/L}$)		1.84	6.12	10.0
	标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)		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,分别选取地下水(某公园内井水)、地表水(某河水)和生活污水(某污水处理厂出口)、选矿废水(某选矿厂)、发电废水(某电厂)、石化废水(某石化分公司)进行实际样品加标测定。地下水、地表水和生活污水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%;工业废水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 35~表 37。

表 35 地下水、地表水和生活污水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	生活污水
铜	测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	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

目标元素	平行号		地下水	地表水	生活污水
		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
		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 36 低浓度工业废水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		选矿废水	发电废水	石化废水
铜	测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	7.5	12.8	36.6
		2	7.7	12.4	33.4
		3	7.9	12.3	35.1
		4	7.8	13.0	36.6
		5	7.6	12.4	34.1
		6	7.8	13.0	33.6
	测定平均值 ($\mu\text{g/L}$)		7.7	12.6	34.9
	标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)		0.15	0.30	1.4
	相对标准偏差 (%)		1.9	2.5	4.1
	铅	测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	16.5	6.9
2			17.1	5.9	3.2
3			17.4	6.4	2.7
4			17.4	6.3	2.7
5			19.7	5.8	2.8
6			18.0	5.8	2.6
测定平均值 ($\mu\text{g/L}$)		17.7	6.2	2.8	
标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)		1.1	0.44	0.23	
相对标准偏差 (%)		6.2	7.0	7.9	
镉		测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	4.37	5.39
	2		4.54	6.06	4.83
	3		5.17	5.46	5.04
	4		4.97	5.48	4.71
	5		5.03	5.58	4.71
	6		5.16	6.39	5.18
	测定平均值 ($\mu\text{g/L}$)		4.90	5.70	5.00
	标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)		0.34	0.40	0.24
	相对标准偏差 (%)		6.9	7.1	4.8
	镍	测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	10.6	8.5
2			9.2	8.7	10.6
3			8.6	7.8	10.8
4			8.9	9.3	9.8
5			8.1	9.0	12.0
6			8.7	9.6	10.0
测定平均值 ($\mu\text{g/L}$)		9.0	8.8	10.7	
标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)		0.85	0.64	0.80	
相对标准偏差 (%)		9.5	7.2	7.5	
铬		测定结果	1	8.5	14.0
	2		8.8	12.7	7.3
	3		7.8	13.4	8.9
	4		8.3	13.8	7.4

目标元素	平行号		选矿废水	发电废水	石化废水
	(μg/L)	5	8.1	13.1	7.0
		6	7.9	12.5	9.5
	测定平均值 (μg/L)		8.2	13.2	7.8
	标准偏差 (μg/L)		0.38	0.60	1.1
	相对标准偏差 (%)		4.6	4.5	14

表 37 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	生活污水
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
	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

目标元素	平行号		地下水	地表水	生活污水
		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38~表42。

表 38 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 39 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	1	0.375	46.3	0.125
	2	0.365	45.4	0.122
	3	0.381	45.2	0.116

果 (mg/L)	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 40 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 (mg/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
	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 41 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 (mg/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 42 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)		0.620	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),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 43。

表 43 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，分别选取地下水（某公园内井水）、地表水（某河水）、生活污水（某污水处理厂出口）、选矿废水（某选矿厂）、发电废水（某电厂）、石化废水（某石化分公司）和电子制造废水（某电子管有限公司）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 86.8%~112%、铅元素 91.0%~116%、镉元素 103%~108%、镍元素 83.7%~97.2%、铬元素 94.3%~112%；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 44~表 46。

表 44 地下水、地表水和生活污水电加热消解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	样品	加标样	样品	加标样
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
	加标量 (µg/L)	0.50		1.00		2.00	
	加标回收率 (%)	105		108		107	
镍	测定平均值 (µg/L)	7.5	12.2	17.4	29.2	23.7	46.0
	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 45 工业废水电加热消解元素总量实际样品加标回收率测试结果

目标元素	平行号	选矿废水		发电废水		石化废水		电子制造废水	
		样品	加标样	样品	加标样	样品	加标样	样品	加标样
铜	测定平均值 (µg/L)	7	17.5	12.6	21.4	34.9	43.6	0.9L	11.0
	加标量 (µg/L)	10.0							
	加标回收率 (%)	98.1		88.1		86.8		110	
铅	测定平均值 (µg/L)	1	27.8	6.2	17.8	2.8	13.8	ND	9.1
	加标量 (µg/L)	10.0							
	加标回收率 (%)	101		116		110		91.0	
镉	测定平均值 (µg/L)	4	15.2	5.70	16.4	5.00	15.4	0.09L	10.4
	加标量 (µg/L)	10.0							
	加标回收率 (%)	103		107		105		104	
镍	测定平均值 (µg/L)	9	17.4	8.8	18.2	10.7	20.4	10.4	19.6
	加标量 (µg/L)	10							
	加标回收率 (%)	83.7		93.3		97.2		92.5	
铬	测定平均值 (µg/L)	8	17.7	13.3	23.2	7.8	19.1	ND	9.6

目标元素	平行号	选矿废水	发电废水		石化废水		电子制造废水	
		料 加标样	样品	加标样	样品	加标样	样品	加标样
	加标量 (μg/L)	10.0						
	加标回收率 (%)	94.3	99.3		112		95.9	

表 46 地下水、地表水和生活污水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	样品	加标样	样品	加标样
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	

通过对实验结果的总结,对于基体较为简单的水质,电热板消解方式与微波消解方式的加标回收率结果均满意;对于基体复杂废水水质,使用电热板消解方式,采用硝酸-盐酸消解体系,各元素加标回收率结果均满意。

5.9 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 ——样品中可溶性元素或总量元素 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元素或总量元素 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元素或总量元素 i 的质量浓度, μg/L;

D ——试样稀释倍数。

5.10 质量保证和质量控制

5.10.1 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)^[109]、《水质 钒的测定 石墨炉原子吸收分光光度法》(HJ 673-2013)^[110]、《水质 铊的测定 石墨炉原子吸收分光光度法》(HJ 748-2015)^[111]、《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)、《固体废物 镍和铜的测定 火焰原子吸收分光光度法》(HJ 751-2015)^[112], 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、镉和水质的钒和铬为 0.999, 水中钡和铊为 0.995。经 8 家实验室验证, 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。

5.10.2 实验室空白

参考《水质 钡的测定 石墨炉原子吸收分光光度法》(HJ 602-2011)、《水质 钒的测定 石墨炉原子吸收分光光度法》(HJ 673-2013)、《水质 铊的测定 石墨炉原子吸收分光光度法》(HJ 748-2015)、《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)、《固体废物 镍和铜的测定 火焰原子吸收分光光度法》(HJ 751-2015)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 47。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 47 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
	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	<0.09
	2	$y=0.0575x+0.00342$	0.9995	<0.09

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)
	3	$y=0.0666x+0.0154$	0.9998	<0.09
	4	$y=0.2574x+0.0255$	0.9986	<0.09
	5	$y=0.0839x+0.0046$	0.9992	<0.09
	6	$y=0.0143x-0.0002$	0.9994	<0.09
	7	$y=0.0823x+0.0012$	0.9996	<0.09
	8	$y=0.05183x-0.00050$	0.9992	<0.09
镍	1	$y=0.00957x+0.01619$	0.9986	<1
	2	$y=0.00377x+0.00056$	0.9995	<1
	3	$y=0.00599x+0.0278$	0.9995	<1
	4	$y=0.00178x+0.0058$	0.9977	<1
	5	$y=0.0031x-0.0012$	0.9991	<1
	6	$y=0.0059x-0.0052$	0.9994	<1
	7	$y=0.0038x+0.0039$	0.9994	<1
	8	$y=0.00355x+0.00099$	0.9996	<1
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	$y=0.0118x-0.0004$	0.9998	<0.6
	8	$y=0.00710x+0.00026$	0.9997	<0.6

对于全程序空白的质量控制要求, 编制组分别准备全程序空白样品(可溶性元素)和全程序空白样品(总量元素)各 10 份, 按照本标准要求进行样品保存、制备并上机测试, 经验证各目标元素全程序空白测定值均低于本方法检出限, 见表 48。

表 48 全程序空白情况

类型	铜 (µg/L)	铅 (µg/L)	镉 (µg/L)	镍 (µg/L)	铬 (µg/L)
全程序空白(可溶性元素)	0~0.012	0	0	0	0
全程序空白(总量元素)	0~0.63	0	0	0	0~0.42
本方法检出限	0.9	0.7	0.09	1	0.6

同时, 编制组在实验室内测定了不同类型的实验用硝酸和盐酸中的目标元素含量, 将酸和实验用水以 1:100 的体积比混合后上机测试, 见表 49。

表 49 不同类型消解用酸中目标元素含量

目标元素	检出限	不同类型消解用酸中目标元素含量（酸和实验用水以 1:100 的体积比混合）					
		优级纯硝酸 A	优级纯硝酸 B	trace metal 级硝酸 C	PPT 级硝酸 D	优级纯盐酸 E	优级纯盐酸 F
铜(μg/L)	0.9	0	0	0	0	0	0
铅(μg/L)	0.7	0	0.02~0.05	0	0	0	0
镉(μg/L)	0.09	0	0	0	0	0	0
镍(μg/L)	1	0	0	0	0	0	0
铬(μg/L)	0.6	0	0.15~0.27	0	0	0	0.01~0.02

5.10.3 精密度

通过编制组及 8 家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%,选择 6 个实际样品精密度验证数据值中最大值和最小值计算相对偏差,并以相对偏差最大值确定相对偏差质控要求,经统计相对偏差最大值为 27.8%。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 30%以内。

5.10.4 正确度

通过编制组及 8 家实验室验证结果表明,实际样品加标回收率结果为 80.0%~124%,为保证本方法的普适性,适当放宽加标回收率的要求,因此本方法对正确度要求:每批(20 个)样品至少测定 1 个基体加标样或有证标准物质。样品数量少于 20 个时,应至少测定 1 个基体加标样品或有证标准物质。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。

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、地表水、生活污水和低浓度工业废水，进行实际样品分析比对，每个类型样品分别采集 7 个平行样品。地下水和地表水测定可溶性目标元素，生活污水和低浓度工业废水测定目标元素总量，分别采用上述两个方法进行分析。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）方法对生活污水和低浓度工业废水，进行实际样品分析比对，每个类型样品分别采集 7 个平行样品，生活污水和低浓度工业废水测定目标元素总量，分别采用上述两个方法进行分析。比对结果见表 50~表 52。

表 50 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	8.4	7.61	4.8	4.6	0.06	0.06	15	15.1	3.6	3.8
	7.6	7.64	4.5	5.1	0.06	0.06	16	16.4	3.6	3.8
	7.6	7.35	4.7	4.8	0.06	0.06	16	15.8	3.8	3.7
	7.7	7.37	4.7	5.0	0.06	0.06	15	15.9	3.7	3.7
	7.4	7.17	4.7	5.0	0.06	0.06	15	15.4	3.7	3.6
	7.0	7.26	4.8	4.8	0.06	0.06	16	15.7	3.7	3.7
	7.5	7.59	4.6	4.8	0.06	0.06	16	15.2	3.8	3.7
地表水	19.0	21.1	9.3	8.4	0.12	0.11	23	23.8	6.5	6.8
	19.6	21.5	8.5	8.1	0.11	0.11	24	22.6	6.3	6.7
	17.6	18.0	8.3	8.0	0.11	0.11	24	22.8	6.5	7.0
	18.9	18.8	8.5	8.2	0.12	0.11	23	23.6	6.3	7.1
	21.4	19.8	8.1	8.5	0.12	0.12	23	22.3	6.7	6.6
	18.0	18.4	8.2	8.2	0.11	0.11	24	22.9	6.7	6.7
	19.1	19.0	8.3	8.3	0.12	0.10	23	23.2	6.4	6.2
生活污水	25.8	23.6	12.6	12.7	1.04	1.09	28	26.5	8.8	8.9
	25.5	24.7	9.9	9.5	1.14	1.12	30	28.4	9.9	9.0
	24.0	23.4	10.0	10.3	1.04	1.03	29	27.5	9.1	10.0
	24.6	25.5	9.8	8.4	1.15	1.11	30	29.9	10.0	9.4
	24.6	24.9	10.4	9.2	1.12	1.08	30	25.5	9.7	9.3
	24.5	25.3	10.1	10	1.08	1.01	28	26.7	9.6	10.1
	24.8	25.1	10.4	9.8	1.11	1.12	29	29.5	9.6	9.7
工业废水	56.3	59.6	37.4	37.0	2.35	2.39	40	36.5	18.4	17.8
	56.4	57.5	37.5	38.6	2.30	2.31	40	35.2	18.4	17.6
	52.8	61.9	35.5	37.6	2.16	2.20	38	40.4	17.7	16.5
	59.4	58.7	38.1	37.6	2.42	2.29	41	36.3	19.8	15.7
	55.0	60.7	36.6	38.2	2.24	2.23	39	39.3	18.0	16.7
	58.0	60.4	38.2	37.0	2.38	2.37	41	38.0	19.7	19.3

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
	56.3	56.3	37.2	37.7	2.35	2.39	40	38.2	17.9	17.8

表 51 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	29.7	8.8	9.2
	25.5	26.1	9.9	8.0	1.14	1.12	30	32.9	9.9	9.7
	24.0	26.7	10.0	8.3	1.04	1.14	29	27.5	9.1	9.1
	24.6	25.6	9.8	9.8	1.15	1.16	30	30.1	10.0	10.4
	24.6	24.4	10.4	13.1	1.12	1.08	30	31.1	9.7	10.3
	24.5	25.4	10.1	10.4	1.08	1.11	28	29.6	9.6	9.5
	24.8	25.2	10.4	10.5	1.11	1.11	29	29.3	9.6	9.8
工业废水	56.3	59.6	37.4	40.8	2.35	2.65	40	43.6	18.4	20.1
	56.4	57.5	37.5	38.5	2.30	2.47	40	42.5	18.4	18.9
	52.8	61.9	35.5	39.6	2.16	2.59	38	38.8	17.7	17.8
	59.4	58.7	38.1	38.6	2.42	2.49	41	40.1	19.8	19.2
	55.0	60.7	36.6	37.1	2.24	2.58	39	43.7	18.0	18.9
	58.0	60.4	38.2	38.2	2.38	2.31	41	42.6	19.7	20.4
	56.3	56.2	36.8	37.0	2.28	2.24	40	40.1	17.9	17.9

表 52 本方法与 HJ 700-2014、HJ 776-2015 方法比对

单位: $\mu\text{g/L}$

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
	工业废水	56.3	55.2	2.0	0.23	59.3	-5.1	0.06
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
	工业废水	37.2	37.7	-1.3	0.30	38.5	-3.4	0.07
Cd	地下水	0.06	0.06	-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

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
	工业废水	2.30	2.30	0	0.90	2.48	-6.9	0.06
Ni	地下水	15	15.6	-1.9	0.13	—	—	—
	地表水	23	23.0	1.7	0.16	—	—	—
	生活污水	29	27.7	5.1	0.08	30.0	-3.0	0.11
	工业废水	40	37.7	6.1	0.05	41.6	-3.8	0.07
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
	工业废水	40	37.7	6.1	0.05	41.6	-3.8	0.07

注：“—”表示无此项数据。

表 49 表明本方法与 HJ 700-2014 方法对地下水、地表水和生活污水、工业废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-6.9%~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。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 53。

表 53 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	18.0
地下水（总量）	6.0	3.3	0.47	6	1.9
地下水（可溶态）	5.7	3.5	0.44	6	2.1
地表水（总量）	22.4	10.0	1.01	17	6.1
地表水（可溶态）	21.9	8.0	0.95	17	5.8
生活污水（总量）	47.5	23.8	1.92	25	10.3
生活污水（可溶态）	47	24.1	1.78	22	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 54。

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 55。

表 54 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 55 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。

2025年4月，根据标准审查会专家组意见，编制组组织6个检测实验室对本方法低浓度工业废水精密度和准确度的验证，确认适用范围是否要涵盖低浓度工业废水，按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）的相关规定编写方法验证总报告。

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家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家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56。

表56 检出限和测定下限汇验证结果

单位：μg/L

实验室编号		1	2	3	4	5	6	7	8	
铜	总量	检出限	0.7	0.4	0.3	0.7	0.9	0.8	0.7	0.7
		测定下限	2.8	1.6	1.2	2.8	3.6	3.2	2.8	2.8
	可溶态	检出限	0.6	0.4	0.3	0.4	0.4	0.5	0.5	0.6
		测定下限	2.4	1.6	1.2	1.6	1.6	2.0	2.0	2.4
铅	总量	检出限	0.6	0.6	0.4	0.7	0.3	0.4	0.5	0.5
		测定下限	2.4	2.4	1.6	2.8	1.2	1.6	2.0	2.0
	可溶态	检出限	0.5	0.5	0.4	0.6	0.3	0.3	0.5	0.4
		测定下限	2.0	2.0	1.6	2.4	1.2	1.2	2.0	1.6
镉	总量	检出限	0.09	0.07	0.06	0.04	0.03	0.08	0.07	0.04
		测定下限	0.36	0.28	0.24	0.16	0.12	0.32	0.28	0.16
	可溶态	检出限	0.04	0.04	0.04	0.04	0.03	0.04	0.05	0.04
		测定下限	0.16	0.16	0.16	0.16	0.12	0.16	0.20	0.16
镍	总量	检出限	1	0.9	0.6	0.9	0.8	0.5	1	0.9
		测定下限	4	3.6	2.4	3.6	3.2	2.0	4	3.6
	可溶态	检出限	0.6	0.8	0.4	1	0.7	0.4	0.5	0.6
		测定下限	2.4	3.2	1.6	4	2.8	1.6	2.0	2.4

实验室编号			1	2	3	4	5	6	7	8
铬	总量	检出限	0.5	0.3	0.5	0.3	0.4	0.6	0.5	0.3
		测定下限	2.0	1.2	2.0	1.2	1.6	2.4	2.0	1.2
	可溶态	检出限	0.5	0.3	0.5	0.5	0.3	0.5	0.5	0.3
		测定下限	2.0	1.2	2.0	2.0	1.2	2.0	2.0	1.2

7.2.2.2 方法精密度

(1) 铜元素

经验证，8家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%、0.15%~1.9%；实验室间相对标准偏差分别为3.3%、3.2%、0.68%；8家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的地下水、地表水、生活污水统一实际样品重复测定6次：实验室内极差相对偏差分别为1.7%~7.6%、0.82%~5.9%、1.3%~4.1%；实验室内相对标准偏差分别为1.4%~5.7%、0.57%~4.7%、1.1%~3.1%；实验室间相对标准偏差分别为9.6%、9.1%、3.0%；8家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的地下水、地表水、生活污水统一实际样品重复测定6次：实验室内极差相对偏差分别为0.78%~14%、1.7%~11%、1.6%~5.9%；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。

经验证，6家实验室对铜元素质量浓度为98.9 μg/L的低浓度工业废水统一实际样品重复测定6次：实验室极差相对偏差为1.8%~4.2%；实验室内相对标准偏差为1.3%~2.9%；实验室间相对标准偏差分别为6.8%；方法精密度满足方法特性指标的要求。

(2) 铅元素

经验证，8家实验室分别对铅元素质量浓度为5.0 μg/L、25.0 μg/L、45.0 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1.8%~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家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的地下水、地表水、生活污水统一实际样品重复测定6次：实验室内极差相对偏差分别为1.0%~19%、0%~9.2%、0.23%~6.6%；实验室内相对标准偏差分别为0.80%~17%、0%~6.4%、0.24%~5.8%；实验室间相对标准偏差分别为26%、35%、14%；8家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的地下水、地表水、生活污水统一实际样品重复测定6次：实验室内极差相对偏差分别为5.1%~28%、1.5%~24%、1.5%~16%；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%、22%、16%；方法精密度满足方法特性指标的要求。

经验证，6家实验室对铅元素质量浓度为100 μg/L的低浓度工业废水统一实际样品重复测定6次：实验室极差相对偏差为1.4%~14%；实验室内相对标准偏差为0.52%~9.3%；实验室间相对标准偏差为8.1%；方法精密度满足方法特性指标的要求。

(3) 镉元素

经验证, 8 家实验室分别对镉元素质量浓度为 0.30 $\mu\text{g/L}$ 、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%、0.4%~4.0%、0.4%~2.7%; 实验室间相对标准偏差为 2.5%、1.1%、1.2%; 8 家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 $\mu\text{g/L}$ 的地下水、地表水、生活污水统一实际样品重复测定 6 次: 实验室内极差相对偏差分别为 2.9%~15%、2.8%~5.6%、1.6%~7.1%; 实验室内相对标准偏差分别为 2.3%~11%、2.5%~3.8%、2.0%~5.4%; 实验室间相对标准偏差分别为 14%、5.5%、5.2%; 8 家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 $\mu\text{g/L}$ 的地下水、地表水、生活污水统一实际样品重复测定 6 次: 实验室内极差相对偏差分别为 5.3%~12%、4.3%~14%、0.81%~10%; 实验室内相对标准偏差分别为 3.6%~9.6%、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。

经验证, 6 家实验室对镉元素质量浓度为 10.6 $\mu\text{g/L}$ 的低浓度工业废水统一实际样品重复测定 6 次: 实验室极差相对偏差为 2.6%~11%; 实验室内相对标准偏差为 2.1%~9.1%; 实验室间相对标准偏差为 12%; 方法精密度满足方法特性指标的要求。

(4) 镍元素

经验证, 8 家实验室分别对镍元素质量浓度为 5 $\mu\text{g/L}$ 、25 $\mu\text{g/L}$ 、45 $\mu\text{g/L}$ 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%~2.5%; 实验室间相对标准偏差分别为 4.3%、1.9%、0.76%; 8 家实验室分别对可溶性镍质量浓度为 6 $\mu\text{g/L}$ 、17 $\mu\text{g/L}$ 、22 $\mu\text{g/L}$ 的地下水、地表水、生活污水统一实际样品重复测定 6 次: 实验室内极差相对偏差分别为 0%~9.1%、2.6%~8.6%、0%~4.5%; 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 家实验室分别对总镍质量浓度为 6 $\mu\text{g/L}$ 、17 $\mu\text{g/L}$ 、24 $\mu\text{g/L}$ 的地下水、地表水、生活污水统一实际样品重复测定 6 次: 实验室内极差相对偏差分别为 6.7%~14%、2.7%~14%、0%~9.1%; 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%、7.3%、10%; 方法精密度满足方法特性指标的要求。

经验证, 6 家实验室对镍元素质量浓度为 99.5 $\mu\text{g/L}$ 的低浓度工业废水统一实际样品重复测定 6 次: 实验室极差相对偏差为 1.3%~9.8%; 实验室内相对标准偏差为 1.0%~7.0%; 实验室间相对标准偏差为 9.9%; 方法精密度满足方法特性指标的要求。

(5) 铬元素

经验证, 8 家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 家实验室分别对可溶性铬质量浓度为 2.2 $\mu\text{g/L}$ 、6.1 $\mu\text{g/L}$ 、9.8 $\mu\text{g/L}$ 的地下水、地表水、生活污水统一实际样品重复测定 6 次: 实验室内极差相对偏差分别为 4.5%~20%、1.6%~8.9%、1.5%~21%; 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 21%、18%、14%; 8 家实验室分别对总铬质量浓度为 1.9 $\mu\text{g/L}$ 、6.2 $\mu\text{g/L}$ 、10.2 $\mu\text{g/L}$ 的地下水、地表水、生活污水统一实际样品重复测定 6 次: 实验室内极差相对偏差分别为 2.7%~18%、2.3%~12%、1.0%~6.3%; 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 13%、5.3%、3.1%；方法精密度满足方法特性指标的要求。

经验证，6 家实验室对铬元素质量浓度为 199 $\mu\text{g/L}$ 的低浓度工业废水统一实际样品重复测定 6 次；实验室极差相对偏差为 1.5%~4.1%；实验室内相对标准偏差为 1.2%~3.0%；实验室间相对标准偏差为 5.2%；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 家实验室分别对浓度为 0.198 $\text{mg/L} \pm 0.014 \text{ mg/L}$ 、1.07 $\text{mg/L} \pm 0.04 \text{ mg/L}$ 、1.42 $\text{mg/L} \pm 0.07 \text{ mg/L}$ 的铜元素有证标准物质重复测定 6 次；相对误差分别为 0.51%~2.5%、0.93%~2.8%、0%~3.5%；8 家实验室按照要求进行实际样品加标及加标回收试验，分别对总铜质量浓度为 5.9 $\mu\text{g/L}$ 、22.6 $\mu\text{g/L}$ 、47.6 $\mu\text{g/L}$ ，加标浓度为 10.0 $\mu\text{g/L}$ 、25.0 $\mu\text{g/L}$ 、50.0 $\mu\text{g/L}$ 的地下水、地表水、生活污水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 家实验室按照要求进行实际样品加标及加标回收试验，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 $\mu\text{g/L}$ ，加标浓度为 10.0 $\mu\text{g/L}$ 、25.0 $\mu\text{g/L}$ 、50.0 $\mu\text{g/L}$ 的地下水、地表水、生活污水统一实际样品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%；方法正确度满足方法特性指标的要求。

6 家实验室按照要求进行实际样品加标及加标回收试验，对总铜质量浓度为 98.9 $\mu\text{g/L}$ ，加标浓度为 100 $\mu\text{g/L}$ 的低浓度工业废水统一实际样品重复测定 6 次，加标回收率为 94.0%~126%，方法正确度满足方法特性指标的要求。

(2) 铅元素

8 家实验室分别对浓度为 0.0448 $\text{mg/L} \pm 0.0025 \text{ mg/L}$ 、0.118 $\text{mg/L} \pm 0.008 \text{ mg/L}$ 、0.378 $\text{mg/L} \pm 0.017 \text{ mg/L}$ 的铅元素有证标准物质重复测定 6 次；相对误差分别为 0.45%~4.5%、0%~4.2%、0%~4.8%；8 家实验室按照要求进行实际样品加标及加标回收试验，分别对总铅质量浓度为 3.3 $\mu\text{g/L}$ 、9.9 $\mu\text{g/L}$ 、23.5 $\mu\text{g/L}$ ，加标浓度为 5.00 $\mu\text{g/L}$ 、12.5 $\mu\text{g/L}$ 、25.0 $\mu\text{g/L}$ 的地下水、地表水、生活污水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 家实验室按照要求进行实际样品加标及加标回收试验，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 $\mu\text{g/L}$ ，加标浓度为 5.00 $\mu\text{g/L}$ 、12.5 $\mu\text{g/L}$ 、25.0 $\mu\text{g/L}$ 的地下水、地表水、生活污水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%；方法正确度满足方法特性指标的要求。

6 家实验室按照要求进行实际样品加标及加标回收试验，对总铅质量浓度为 100 $\mu\text{g/L}$ ，加标浓度为 100 $\mu\text{g/L}$ 的低浓度工业废水统一实际样品重复测定 6 次，加标回收率为 93.8%~110%，方法正确度满足方法特性指标的要求。

(3) 镉元素

8 家实验室分别对浓度为 0.0648 $\text{mg/L} \pm 0.0056 \text{ mg/L}$ 、0.158 $\text{mg/L} \pm 0.006 \text{ mg/L}$ 、0.234 $\text{mg/L} \pm 0.010 \text{ mg/L}$ 的镉元素有证标准物质重复测定 6 次；相对误差分别为 0.46%~4.3%、0%~2.5%、0%~3.0%；8 家实验室按照要求进行实际样品加标及加标回收试验，分别对总

镉质量浓度为 0.46 $\mu\text{g/L}$ 、0.99 $\mu\text{g/L}$ 、1.92 $\mu\text{g/L}$ ，加标浓度为 0.50 $\mu\text{g/L}$ 、1.00 $\mu\text{g/L}$ 、2.00 $\mu\text{g/L}$ 的地下水、地表水、生活污水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 家实验室按照要求进行实际样品加标及加标回收试验，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 $\mu\text{g/L}$ ，加标浓度为 0.50 $\mu\text{g/L}$ 、1.00 $\mu\text{g/L}$ 、2.00 $\mu\text{g/L}$ 的地下水、地表水、生活污水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。

6 家实验室按照要求进行实际样品加标及加标回收试验，对总镉质量浓度为 10.6 $\mu\text{g/L}$ ，加标浓度为 10.0 $\mu\text{g/L}$ 的低浓度工业废水统一实际样品重复测定 6 次，加标回收率为 87.7%~125%，方法正确度满足方法特性指标的要求。

(4) 镍元素

8 家实验室分别对浓度为 0.511 $\text{mg/L} \pm 0.031 \text{ mg/L}$ 、0.778 $\text{mg/L} \pm 0.030 \text{ mg/L}$ 、1.20 $\text{mg/L} \pm 0.05 \text{ mg/L}$ 的镍元素有证标准物质重复测定 6 次：相对误差分别为 1.2%~3.5%、0.13%~3.6%、0%~3.3%；8 家实验室按照要求进行实际样品加标及加标回收试验，分别对总镍质量浓度为 6 $\mu\text{g/L}$ 、17 $\mu\text{g/L}$ 、24 $\mu\text{g/L}$ ，加标浓度为 5.00 $\mu\text{g/L}$ 、12.5 $\mu\text{g/L}$ 、25.0 $\mu\text{g/L}$ 的地下水、地表水、生活污水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 家实验室按照要求进行实际样品加标及加标回收试验，分别对可溶性镍质量浓度为 6 $\mu\text{g/L}$ 、17 $\mu\text{g/L}$ 、22 $\mu\text{g/L}$ ，加标浓度为 5.00 $\mu\text{g/L}$ 、12.5 $\mu\text{g/L}$ 、25.0 $\mu\text{g/L}$ 的地下水、地表水、生活污水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%；方法正确度满足方法特性指标的要求。

6 家实验室按照要求进行实际样品加标及加标回收试验，对总镍质量浓度为 100 $\mu\text{g/L}$ ，加标浓度为 100 $\mu\text{g/L}$ 的低浓度工业废水统一实际样品重复测定 6 次，加标回收率为 92.0%~112%，方法正确度满足方法特性指标的要求。

(5) 铬元素

8 家实验室分别对浓度为 0.700 $\text{mg/L} \pm 0.037 \text{ mg/L}$ 、1.21 $\text{mg/L} \pm 0.05 \text{ mg/L}$ 、1.32 $\text{mg/L} \pm 0.06 \text{ mg/L}$ 的铬元素有证标准物质重复测定 6 次：相对误差分别为 1.3%~4.4%、0.83%~4.1%、0%~3.0%；8 家实验室按照要求进行实际样品加标及加标回收试验，分别对总铬质量浓度为 1.9 $\mu\text{g/L}$ 、6.2 $\mu\text{g/L}$ 、10.2 $\mu\text{g/L}$ ，加标浓度为 2.00 $\mu\text{g/L}$ 、5.00 $\mu\text{g/L}$ 、10.0 $\mu\text{g/L}$ 的地下水、地表水、生活污水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 家实验室按照要求进行实际样品加标及加标回收试验，分别对可溶性铬质量浓度为 2.1 $\mu\text{g/L}$ 、6.1 $\mu\text{g/L}$ 、9.8 $\mu\text{g/L}$ ，加标浓度为 2.00 $\mu\text{g/L}$ 、5.00 $\mu\text{g/L}$ 、10.0 $\mu\text{g/L}$ 的地下水、地表水、生活污水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%；方法正确度满足方法特性指标的要求。

6 家实验室按照要求进行实际样品加标及加标回收试验，对总铬质量浓度为 199 $\mu\text{g/L}$ ，加标浓度为 200 $\mu\text{g/L}$ 的低浓度工业废水统一实际样品重复测定 6 次，加标回收率为 92.0%~102%，方法正确度满足方法特性指标的要求。

经 8 家实验室验证，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。

标准的适用范围由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 标准征求意见情况

2023年4月20日，生态环境部发布了《关于公开征求〈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）〉等两项国家生态环境标准意见的通知》（环办标征函〔2023〕6号），征求了生态环境部、交通运输部、住房和城乡建设部办公厅、水利部等部门、相关直属单位和地方生态环境部门的意见，并面向社会公开征求意见。

标准编制组共收到 66 条意见，对重要的技术性修改建议和意见进行了认真研究和修改，采纳和原则采纳意见 63 条，占 95.5%，未采纳意见 3 条，占 4.5%。并在征求意见汇总表中给予了说明和解释。

11 参考文献

- [1] 生态环境部.HJ 168-2020 环境监测分析方法标准制订技术导则[S].北京:中国环境出版社,2020.
- [2] 环境保护部.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:环境保护部,2009.
- [3] 环境保护部.HJ 565-2010 环境保护标准编制出版技术指南[S].北京:中国环境科学出版社,2010.
- [4] 生态环境部.国环规法规(2020)4号 国家生态环境标准制修订工作规则[S].北京:生态环境部,2020.
- [5] 国家环境保护总局,国家质量监督检验检疫总局.GB 3838-2002 地表水环境质量标准[S].北京:中国环境科学出版社,2002.
- [6] 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.GB/T 14848-2017 地下水质量标准[S].北京:中国标准出版社,2017.
- [7] 中华人民共和国卫生部,国家标准化管理委员会.GB 5749-2022 生活饮用水卫生标准[S].北京:中国标准出版社,2022.
- [8] 生态环境部,国家市场监督管理总局.GB 5084-2021 农田灌溉水质标准[S].北京:中国环境出版社,2021.
- [9] 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.GB 8537-2018 食品安全国家标准饮用天然矿泉水[S].北京:中国标准出版社,2018.
- [10] 国家环境保护局.GB 11607-89 渔业水质标准[S].北京:中国标准出版社,1989.
- [11] 国家环境保护局.GB 3097-1997 海水水质标准[S].北京:中国环境科学出版社,1997.
- [12] 国家环境保护局.GB 8978-1996 污水综合排放标准[S].北京:中国环境科学出版社,1996.
- [13] 国家环境保护总局,国家质量监督检验检疫总局.GB 18486-2001 污水海洋处置工程污染控制标准[S].北京:中国环境科学出版社,2001.
- [14] 国家环境保护总局,国家质量监督检验检疫总局.GB 14470.1-2002 兵器工业水污染物排放标准火炸药[S].北京:中国环境科学出版社,2002.
- [15] 国家环境保护总局,国家质量监督检验检疫总局.GB 14470.2-2002 兵器工业水污染物排放标准火工药剂[S].北京:,2002.
- [16] 国家环境保护总局,国家质量监督检验检疫总局.GB 18918-2002 城镇污水处理厂排放标准[S].北京:中国环境科学出版社,2002.
- [17] 国家环境保护总局,国家质量监督检验检疫总局.GB 18466-2005 医疗机构水污染物排放标准[S].北京:中国环境科学出版社,2005.
- [18] 国家环境保护总局,国家质量监督检验检疫总局.GB 20426-2006 煤炭工业污染物排放标准[S].北京:中国环境科学出版社,2006.
- [19] 环境保护部,国家质量监督检验检疫总局.GB 21900-2008 电镀污染物排放标准[S].北京:中国环境科学出版社,2008.
- [20] 环境保护部,国家质量监督检验检疫总局.GB 21904-2008 化学合成类制药工业水污染物

- 排放标准[S].北京:中国环境科学出版社,2008.
- [21] 环境保护部,国家质量监督检验检疫总局.GB 25463-2010 油墨工业水污染物排放标准[S].北京:中国环境科学出版社,2010.
- [22] 环境保护部,国家质量监督检验检疫总局.GB 25464-2010 陶瓷工业污染物排放标准[S].北京:中国环境科学出版社,2010.
- [23] 环境保护部,国家质量监督检验检疫总局.GB 25466-2010 铅、锌工业污染物排放标准[S].北京:中国环境科学出版社,2010.
- [24] 环境保护部,国家质量监督检验检疫总局.GB 25467-2010 铜、镍、钴工业污染物排放标准[S].北京:中国环境科学出版社,2010.
- [25] 环境保护部,国家质量监督检验检疫总局.GB 25468-2010 镁、钛工业污染物排放标准[S].北京:中国环境科学出版社,2010.
- [26] 环境保护部,国家质量监督检验检疫总局.GB 26132-2010 硫酸工业污染物排放标准[S].北京:中国环境科学出版社,2010.
- [27] 环境保护部,国家质量监督检验检疫总局.GB 26451-2011 稀土工业污染物排放标准[S].北京:中国环境科学出版社,2011.
- [28] 环境保护部,国家质量监督检验检疫总局.GB 26452-2011 钒工业污染物排放标准[S].北京:中国环境科学出版社,2011.
- [29] 环境保护部,国家质量监督检验检疫总局.GB 28661-2012 铁矿采选工业污染物排放标准[S].北京:中国环境科学出版社,2012.
- [30] 环境保护部,国家质量监督检验检疫总局.GB 28666-2012 铁合金工业污染物排放标准[S].北京:中国环境科学出版社,2012.
- [31] 环境保护部,国家质量监督检验检疫总局.GB 13456-2012 钢铁工业水污染排放标准[S].北京:中国环境科学出版社,2012.
- [32] 环境保护部,国家质量监督检验检疫总局.GB 30484-2013 电池工业污染物排放标准[S].北京:中国环境出版社,2013.
- [33] 环境保护部,国家质量监督检验检疫总局.GB 30486-2013 制革及毛皮加工工业污染物排放标准[S].北京:中国环境出版社,2013.
- [34] 环境保护部,国家质量监督检验检疫总局.GB 30770-2014 锡、锑、汞工业污染物排放标准[S].北京:中国环境出版社,2014.
- [35] 环境保护部,国家质量监督检验检疫总局.GB 31570-2015 石油炼制工业污染物排放标准》[S].北京:中国环境出版社,2015.
- [36] 环境保护部,国家质量监督检验检疫总局.GB 31571-2015 石油化学工业污染物排放标准[S].北京:中国环境出版社,2015.
- [37] 环境保护部,国家质量监督检验检疫总局.GB 31572-2015 合成树脂工业污染物排放标准[S].北京:中国环境出版社,2015.
- [38] 环境保护部,国家质量监督检验检疫总局.GB 31573-2015 无机化学工业污染物排放标准[S].北京:中国环境出版社,2015.
- [39] 环境保护部,国家质量监督检验检疫总局.GB 31574-2015 再生铜铝铅锌工业污染物排放

- 标准[S].北京:中国环境出版社,2015.
- [40] 环境保护部,国家质量监督检验检疫总局.GB 15581-2016 烧碱、聚氯乙烯工业污染物排放标准[S].北京:中国环境出版社,2016.
- [41] 生态环境部,国家市场监督管理总局.GB 39731-2020 电子工业水污染物排放标准[S].北京:中国环境出版社,2021.
- [42] 生态环境部,国家市场监督管理总局.GB 21523-2024 农药工业水污染物排放标准[S].北京:中国环境出版社,2024.
- [43] 环境保护部.HJ 493-2009 水质样品的保存和管理技术规定[S].北京:中国环境科学出版社,2009.
- [44] 环境保护部.HJ 677-2013 水质 金属总量的消解 硝酸消解法[S].北京:中国环境科学出版社,2013.
- [45] 环境保护部.HJ 678-2013 水质 金属总量的消解 微波消解法[S].北京:中国环境科学出版社,2013.
- [46] EPA method 200.9 Trace Elements in Water, Solids, and Biosolids by Stabilized Temperature Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry.
- [47] EPA method 220.2 Copper (AA, Furnace)
- [48] EPA method 239.2 Lead (AA, Furnace Technique)
- [49] EPA method 213.2 Cadmium (AA, Furnace Technique)
- [50] EPA method 249.2 Nickel (AA, Furnace)
- [51] EPA method 218.2 Chromium, total (AA, Furnace)
- [52] U.S.APHA 3113 Metals by Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry.
- [53] EPA method 1639 Determination of Trace Elements in Ambient Waters by Stabilized Temperature Graphite Furnance Atomic Absorption.
- [54] ISO 15586-2003 Water Quality- Determination of Trace Elements Using Atomic Absorption Spectrometry with Graphite Furnace.
- [55] 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
- [56] 国家环境保护局.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:中国标准出版社,1987.
- [57] 国家市场监督管理总局,国家标准化管理委员会.GB/T 5750.6-2023 生活饮用水标准检验方法金属指标 第6部分:金属和类金属指标[S].北京:中国标准出版社,2023.
- [58] 国家环境保护局.GB/T 11912-1989 水质 镍的测定 火焰原子吸收分光光度法[S].北京:中国标准出版社,1989.
- [59] 环境保护部.HJ 757-2015 水质 总铬的测定 火焰原子吸收法[S].北京:中国环境科学出版社,2015.
- [60] 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.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:中国标准出版社,2022.
- [61] 中华人民共和国住房和城乡建设部.CJ/T 51-2018 城镇污水水质标准检验方法[S].北京:中国标准出版社,2018.

- [62] 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.GB 17378.4-2007 海洋监测规范 第4部分:海水分析[S].北京:中国标准出版社,2008.
- [63] 环境保护部.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:中国环境科学出版社,2014.
- [64] 环境保护部.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:中国环境科学出版社,2015.
- [65] 环境保护部.HJ 485-2009 水质 铜的测定 二乙基二硫代氨基甲酸钠分光光度法[S].北京:中国环境科学出版社,2000.
- [66] 环境保护部.HJ 486-2009 水质 铜的测定 2,9-二甲基-1,10-菲啉分光光度法[S].北京:中国环境科学出版社,2000.
- [67] 国家环境保护局.GB/T 7470-1987 水质 铅的测定 双硫脲分光光度法[S].北京:中国标准出版社,1987.
- [68] 国家环境保护局.GB/T 7471-1987 水质 镉的测定 双硫脲分光光度法[S].北京:中国标准出版社,1987.
- [69] 国家环境保护局.GB 11910-1989 水质 镍的测定 丁二酮肟分光光度法[S].北京:中国标准出版社,1989.
- [70] 国家环境保护局.GB 7466-1987 水质 总铬的测定[S].北京:中国标准出版社,1987.
- [71] 国家环境保护局,国家技术监督局.GB/T 13896-1992 水质 铅的测定 示波极谱法[S].北京:中国标准出版社,1992.
- [72] 中华人民共和国自然资源部.DZ/T 0064.18-2021 地下水水质分析方法 第18部分:总铬和六价铬量的测量 催化极谱法[S].北京:中国地质出版社,2021.
- [73] 环境保护部.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:中国环境出版社,2013.
- [74] 生态环境部.HJ 91.2-2022 地表水环境质量监测技术规范[S].北京:中国环境出版社,2022.
- [75] 生态环境部.HJ 91.1-2019 污水监测技术规范[S].北京:中国环境出版社,2019.
- [76] 生态环境部.HJ/T 164-2020 地下水监测技术规范[S].中国环境出版社,2020.
- [77] 李振声.塞曼效应原子吸收法测定黄河水中铜、铅、镉、铬、镍、钴、钼、铍、锑、锂、锡、钒、铁、锰、砷[J],环境科学丛刊,1985,2(2):40-45.
- [78] 白英彬、边荣兰.ICP-AES法测定环境水样中的微量镉铬铜镍铅锌[J],分析测试技术与仪器.1999,5(3):164-167.
- [79] 刘丽萍.电感耦合等离子体质谱法测定矿泉水中23种元素[J],质谱学报.2005,26(1):27-31.
- [80] 于铁力.微分阳极溶出伏安法连续测定天然水中铜、铅、镉、锌[J],世界地质,2002,21(4):415-416.
- [81] 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.
- [82] 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.
- [83] 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.

- [84] 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.
- [85] 梁红洁.GFAAS 法测定高钙食品中铅的基体干扰及消除试验研究[J],中国卫生检验杂志,2003,4(13):418-424.
- [86] 肖乐勤.石墨炉原子吸收光谱法测定水中镉[J],仪器仪表与分析监测,2007,3(3): 38-39.
- [87] 陈雅丽、王春丹、姚佳希、徐菁、曹伊楠、余静.石墨炉原子吸收光谱法测定河水中铅的条件选择研究[J],中国卫生检验杂志,2015,25(23): 4004-4009.
- [88] 陈雪、郝伟、赵雪、柯建明.微波消解-石墨炉原子吸收法测定废水中的铅和铬[G],中国环境科学学会学术年会论文集,2015,1152-1155.
- [89] 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.GB/T 20001.4-2015 标准编写规则 第4部分: 试验方法标准[S].北京: 中国标准出版社,2015.
- [90] 国家市场监督管理总局,国家标准化管理委员会.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:中国标准出版社,2020.
- [91] 夏青.水质基准与水质标准[M].北京:中国标准出版社,2004.
- [92] 环境保护部.环办监测函[2017]249号 国家地表水环境质量监测网任务作业指导书(试行)[M].北京:环境保护部,2017.
- [93] 中国环境监测总站.总站土字(2022)112号 地下水环境监测样品采集、保存和流转技术规定[S].北京:中国环境监测总站, 2022.
- [94] 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.GB/T 27404-2008 实验室质量控制规范 食品理化检测[S].北京: 中国标准出版社,2008.
- [95] 生态环境部.HJ 1315-2023 土壤和沉积物 19种金属元素总量的测定 电感耦合等离子体质谱法[S].北京:中国环境出版社,2023.
- [96] 生态环境部.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: 中国环境出版社, 2019.
- [97] 环境保护部.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:中国环境科学出版社,2016.
- [98] 环境保护部.HJ 757-2015 水质 铬的测定 火焰原子吸收分光光度法[S].北京:中国环境科学出版社,2015.
- [99] 环境保护部.HJ 539-2015 环境空气 铅的测定 石墨炉原子吸收分光光度法[S].北京:中国环境科学出版社,2015.
- [100] 生态环境部.HJ 958-2018 水质 钴的测定 石墨炉原子吸收分光光度法[S].北京:中国环境出版社,2018.
- [101] 环境保护部.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:中国环境出版社,2016.
- [102] 高飞.重金属标准溶液使用有效期的分析[J],广东化工.2015,3(42):55-58.
- [103] 吕云妮.重金属标准使用液有效期的分析与探讨[J],中国卫生检验杂志.2011,10(10):2579-2582.
- [104] 国家环境保护总局,国家质量监督检验检疫总局.GB 5085.3-2007 危险废物鉴别标准

浸出毒性鉴别[S].北京: 中国环境科学出版社,2007.

[105] EPA method 1637 Determination of Trace Elements in Ambient Waters by Off-Line Chelation Preconcentration and Stabilized Temperature Graphite Furnace Atomic Absorption.

[106] EPA method 1639 Determination of Trace Elements in Ambient Waters by Stabilized Temperature Graphite Furnace Atomic Absorption.

[107] 国家环境保护局,国家技术监督局.GB/T 17141-1997 土壤质量 铅镉的测定 石墨炉原子吸收分光光度法[S].北京: 中国标准出版社,1997.

[108] 广州市质量技术监督局.DBJ440100/T43-2009 水质 总铬的测定 石墨炉原子吸收分光光度法[S].广州:广州市标准化研究院,2009.

[109] 环境保护部.HJ 602-2011 水质 钡的测定 石墨炉原子吸收分光光度法 [S].北京: 中国环境科学出版社,2011.

[110] 环境保护部.HJ 673-2013 水质 钒的测定 石墨炉原子吸收分光光度法[S].北京:中国环境科学出版社,2013.

[111] 环境保护部.HJ 748-2015 水质 铊的测定 石墨炉原子吸收分光光度法[S].北京:中国环境出版社,2015.

[112] 环境保护部.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].中国环境出版社,2015.

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：东明 高级工程师

通讯地址：沈阳市浑南区双园路 30 甲-3 号 电话：13889264326

报告编写人及职称：东明 高级工程师

报告日期：2025 年 4 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
	荀钰娴	女	46	工程师	工业催化	19	
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	
	唐昊	男	29	助理工程师	应用化学	2	
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
	周若婷	女	28	助理工程师	无机化学	1	
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	11	
	管晨	女	26	助理工程师	化学	2	
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	
	刘新颖	女	35	/	环境工程	9	
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
			原子吸收分光光度计	赛默飞 iCE3400	AA340017	
			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
			原子吸收分光光度计	ContrAA 700	161K0609	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	A30464100861SA	是
			原子吸收分光光度计	PinAAcle D900	N3300893	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	15-0993-01-00163/18-990A-02-0035	是
			原子吸收分光光度计	A3 AFG-00	29-09032-01-0003	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
	盐酸	天津市科密欧化学试剂有限公司	无	电子纯
	过氧化氢	天津市科密欧化学试剂有限公司	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
	硝酸	国药集团化学试剂有限公司	无	优级纯
	盐酸	国药集团化学试剂有限公司	无	优级纯
	过氧化氢	国药集团化学试剂有限公司	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
	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
	盐酸	成都市科隆化学品有限公司	无	优级纯
	过氧化氢	天津市大茂化学试剂厂	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	—
辽宁省营口生态环境监测中心	硝酸	北京化学试剂研究所	无	优级纯
	硝酸	天津市科密欧化学试剂有限公司	无	优级纯
	盐酸	天津市科密欧化学试剂有限公司	无	优级纯
	过氧化氢	天津市光复精细化工研究所	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	—
辽宁省锦州生态环境监测中心	硝酸	德国默克	无	优级纯
	硝酸	北京化学试剂研究所有限责任公司	无	BV-III
	盐酸	天津市科密欧化学试剂有限公司	无	优级纯
	过氧化氢	天津市大茂化学试剂厂	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	—

验证实验室	名称	生产厂家、规格	纯化处理方法	备注
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
	盐酸	国药集团化学试剂有限公司	无	优级纯
	过氧化氢	国药集团化学试剂有限公司	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
	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	$y=0.0133x+0.0086$	0.9997
	2	$y=0.00382x+0.00282$	0.9992
	3	$y=0.00377x+0.0209$	0.9995
	4	$y=0.0109x+0.0206$	0.9974

目标元素	实验室编号	标准曲线	相关性系数
	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
	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。

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

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	2.4
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	0.15	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	4.9	4.6	5.2	4.5	5.2	5.2	5.1	4.9	0.31	3.143	1	4
可溶性镍	3.1	2.8	2.8	2.9	2.7	2.8	3.2	2.9	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	0.15	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	4.1	4.4	3.6	3.9	4.0	4.3	4.2	4.1	0.27	3.143	0.9	3.6
可溶性镍	4.0	3.9	4.3	3.7	3.7	3.9	4.2	4.0	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	1.9	1.7	2.0	1.6	1.8	1.5	1.9	1.8	0.17	3.143	0.6	2.4
可溶性镍	2.1	1.9	2.0	1.8	1.8	2.0	2.0	1.9	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	4.0	3.5	3.7	4.1	4.0	4.2	4.0	3.9	0.27	3.143	0.9	3.6
可溶性镍	5.0	4.8	5.3	4.8	4.7	4.5	5.1	4.9	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	3.3	3.2	3.3	2.6	2.8	3.1	3.1	3.1	0.25	3.143	0.8	3.2
可溶性镍	3.2	3.3	3.8	3.2	3.3	3.3	3.1	3.3	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	1.7	1.8	1.7	1.5	1.8	1.9	1.6	1.7	0.13	3.143	0.5	2.0
可溶性镍	1.6	1.8	1.6	1.6	1.9	1.7	1.7	1.7	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	0.13	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	5.0	4.9	4.8	4.7	4.5	4.6	5.4	4.8	0.30	3.143	1	4
可溶性镍	2.3	1.9	2.1	2.0	2.2	1.9	1.9	2.0	0.15	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	4.5	4.1	4.0	3.9	4.7	4.1	4.4	4.2	0.28	3.143	0.9	3.6
可溶性镍	2.8	3.2	2.8	2.8	3.1	2.8	3.1	3.0	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 µg/L、25 µg/L、45 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	5	5	5	5	5	5	0.13	2.6
	25.0	25	25	26	26	26	26	26	0.33	1.3
	45.0	46	44	44	46	47	44	46	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
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

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			
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	5	5	5	5	5	5	5	0.10	2.1
	25.0	25	25	25	24	24	24	24	0.44	1.8
	45.0	45	45	45	44	44	44	44	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 (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	4.6	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	5	5	5	5	5	5	0.052	1.0
	25.0	26	25	25	25	25	25	25	0.13	0.51
	45.0	45	45	45	45	45	45	45	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
	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 (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	4.8	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	5	5	5	5	5	5	0.22	4.5
	25.0	26	25	24	25	25	25	25	0.47	1.9
	45.0	45	44	45	45	45	45	45	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 (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	4.8	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
	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	6	6	5	6	6	6	6	0.30	5.5

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			
	25.0	25	25	26	26	26	25	26	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 (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	4.9	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	5	5	5	5	5	5	5	0.22	4.4
	25.0	26	24	24	25	24	25	25	0.68	2.7
	45.0	45	44	45	44	45	44	45	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
	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 (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	4.6	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

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			
	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	5	5	5	5	5	5	0.19	3.8
	25.0	26	25	27	26	26	26	26	0.52	2.0
	45.0	46	46	44	45	44	46	45	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: 辽宁中怿检测有限公司

测试日期: 2021.6

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	5.1	5.0	5.1	5.0	5.0	0.055	1.1
	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	5	5	5	5	5	5	0.082	1.7
	25.0	26	25	25	25	26	26	25	0.29	1.1
	45.0	46	45	46	45	45	45	45	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 (µg/L)						测定平均值 (µg/L)	极差 (µg/L)	标准偏差 (µg/L)	极差相对偏差 (%)	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	0.8	0.30	6.8	5.2
	地表水	23.2	22.7	24.0	21.1	21.3	25.7	23.0	4.6	1.7	9.8	7.4
	生活污水	50.2	51.0	52.0	47.3	48.3	50.3	49.9	4.7	1.7	4.7	3.4
铅	地下水	3.1	2.7	2.4	2.9	3.2	3.2	2.9	0.8	0.32	14	11
	地表水	6.3	6.4	6.6	6.1	5.6	5.6	6.1	1.0	0.42	8.2	6.9
	生活污水	23.9	23.7	26.2	25.5	22.7	25.0	24.5	3.5	1.3	7.2	5.3
镉	地下水	0.38	0.33	0.36	0.36	0.38	0.40	0.37	0.07	0.27	9.6	9.6
	地表水	0.87	0.97	0.93	0.91	0.95	0.89	0.92	0.10	0.037	5.4	4.0
	生活污水	1.96	1.93	1.96	2.02	1.93	1.96	1.96	0.09	0.033	2.3	1.7
镍	地下水	6	5	6	6	6	6	6	1	0.38	9.1	6.3
	地表水	17	18	17	17	17	18	17	1	0.38	2.9	2.2
	生活污水	23	22	23	21	21	22	22.0	2	0.72	4.5	3.3
铬	地下水	1.8	1.8	2.0	1.8	1.9	1.7	1.8	0.2	0.071	5.6	3.9
	地表水	6.3	6.3	6.2	6.6	6.6	6.2	6.4	0.4	0.19	3.1	3.0
	生活污水	10.2	10.2	10.8	10.1	10.5	10.8	10.4	0.7	0.31	3.3	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)	极差 (µg/L)	标准偏差 (µg/L)	极差相对偏差 (%)	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	0.5	0.20	4.3	3.5
	地表水	22.3	22.1	20.2	22.2	22.3	22.1	21.9	2.1	0.82	4.9	4.7
	生活污水	48.2	47.8	48.6	48.3	47.1	47.5	47.9	1.5	0.56	1.6	1.2

目标元素	样品类型	测定结果 (µg/L)						测定平均值 (µg/L)	极差 (µg/L)	标准偏差 (µg/L)	极差相对偏差 (%)	相对标准偏差 (%)
		1	2	3	4	5	6					
铅	地下水	3.0	2.6	2.8	3.2	2.5	3.0	2.8	0.7	0.27	12	9.6
	地表水	6.0	5.8	6.3	5.5	5.9	5.7	5.9	0.8	0.27	6.8	4.6
	生活污水	24.7	24.0	23.4	24.5	24.0	23.7	24.0	1.3	0.48	2.7	2
镉	地下水	0.34	0.36	0.37	0.46	0.38	0.35	0.38	0.12	0.043	15	11
	地表水	0.90	0.91	0.97	0.92	0.91	0.93	0.92	0.07	0.025	3.7	2.7
	生活污水	1.87	1.88	1.86	1.88	1.83	1.90	1.87	0.07	0.024	1.9	1.3
镍	地下水	6	6	6	6	6	6	6	0	0.16	0.0	2.8
	地表水	16	15	15	16	16	16	16	1	0.32	3.2	2.0
	生活污水	21	21	22	22	22	23	22	2	0.54	4.5	2.5
铬	地下水	2.7	2.5	2.6	2.8	2.7	2.8	2.7	0.3	0.12	5.7	4.4
	地表水	7.6	7.6	7.7	7.5	7.8	7.6	7.6	0.3	0.10	2.0	1.3
	生活污水	12.5	12.8	12.6	12.6	12.3	12.7	12.6	0.5	0.17	2.0	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)	极差 (µg/L)	标准偏差 (µg/L)	极差相对偏差 (%)	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	0.8	0.31	7.4	5.6
	地表水	24.8	23.5	23.7	24.4	25.2	24.0	24.3	1.7	0.66	3.5	2.7
	生活污水	48.4	50.1	48.3	50.7	51.5	49.8	49.8	3.2	1.3	3.2	2.6
铅	地下水	3.2	2.7	3.2	3.1	2.8	2.8	3.0	0.5	0.23	8.5	7.7
	地表水	14.5	13.3	14.6	12.6	12.9	13.8	13.6	2.0	0.83	7.4	6.1
	生活污水	30.4	31.5	32.6	29.3	29.7	30.1	30.6	3.3	1.2	5.3	3.9
镉	地下水	0.54	0.58	0.61	0.62	0.50	0.58	0.57	0.12	0.045	11	7.9
	地表水	1.09	1.14	1.05	1.14	1.17	1.2	1.13	0.15	0.054	6.7	4.8
	生活污水	1.84	1.78	1.92	1.87	1.84	1.86	1.85	0.14	0.046	3.8	2.5
镍	地下水	6	6	5	6	6	6	6	1	0.19	9.1	3.4
	地表水	16	14	17	16	14	15	15	3	0.95	9.7	6.2
	生活污水	24	26	25	26	26	26	25	2	0.92	4.0	3.6
铬	地下水	1.9	1.9	1.9	1.8	1.9	1.9	1.9	0.1	0.041	2.7	2.2
	地表水	6.8	5.3	6.1	5.7	6.3	6.6	6.1	1.5	0.56	12	9.2
	生活污水	10.8	10.5	10.5	10.5	10.7	10.9	10.6	0.4	0.18	1.9	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)	极差 (µg/L)	标准偏差 (µg/L)	极差相对偏差 (%)	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	0.9	0.33	7.6	5.7
	地表水	23.9	23.5	23.4	24.5	23.4	24.9	23.9	1.5	0.63	3.1	2.6
	生活污水	49.3	50.4	48.1	47.9	47.0	50.6	48.9	3.6	1.5	3.7	3.1
铅	地下水	3.1	3.0	2.9	3.1	2.9	2.9	3.0	0.2	0.098	3.3	3.3
	地表水	10.3	10.3	10.0	10.2	10.1	9.9	10.1	0.4	0.16	2.0	1.6
	生活污水	30.3	27.0	29.5	28.9	29.5	29.1	29.0	3.3	1.1	5.8	3.8
镉	地下水	0.51	0.52	0.53	0.50	0.51	0.50	0.51	0.03	0.012	2.9	2.4
	地表水	0.98	1.06	1.01	1.02	0.97	1.01	1.01	0.09	0.032	4.4	3.2
	生活污水	1.71	1.69	1.74	1.75	1.64	1.67	1.70	0.11	0.042	3.2	2.5
镍	地下水	5	6	5	5	5	5	5	1	0.19	9.1	3.6
	地表水	15	16	16	16	16	15	16	1	0.50	3.2	3.2
	生活污水	25	26	25	25	26	26	25	1	0.29	2.0	1.1
铬	地下水	1.9	2.0	1.9	2.2	1.9	1.9	2.0	0.3	0.12	7.3	6.0
	地表水	4.7	4.6	4.8	5.5	5.4	4.6	4.9	0.9	0.41	8.9	8.4
	生活污水	9.2	9.3	9.1	8.6	9.1	9.0	9.0	0.7	0.24	3.9	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	样品类型	测定结果 (µg/L)						测定平均值 (µg/L)	极差 (µg/L)	标准偏差 (µg/L)	极差相对偏差 (%)	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	0.2	0.084	1.7	1.4
	地表水	22.5	21.1	22.2	20.2	23.3	20.3	21.6	3.1	1.3	7.1	6.0
	生活污水	49.3	51.6	50.8	52.8	50.0	49.7	50.7	3.5	1.3	3.4	2.6
铅	地下水	3.9	2.8	2.6	2.7	4.6	4.5	3.5	2.0	0.93	28	27
	地表水	8.1	10.9	7.8	7.9	12.7	12.2	9.9	4.9	2.3	24	23
	生活污水	18.2	16.0	15.5	17.2	18.9	14.8	16.8	4.1	1.6	12	9.5
镉	地下水	0.47	0.43	0.37	0.41	0.45	0.44	0.43	0.10	0.035	12	8.1
	地表水	0.93	0.94	0.81	0.93	1.07	0.88	0.93	0.26	0.085	14	9.1
	生活污水	1.88	1.74	1.92	1.72	2.03	1.94	1.87	0.31	0.12	8.3	6.4

目标元素	样品类型	测定结果 (µg/L)						测定平均值 (µg/L)	极差 (µg/L)	标准偏差 (µg/L)	极差相对偏差 (%)	相对标准偏差 (%)
		1	2	3	4	5	6					
镍	地下水	6	6	6	6	7	7	6	1	0.60	7.7	9.5
	地表水	21	18	16	16	17	16	17	5	1.9	14	11
	生活污水	25	30	28	27	27	28	28	5	1.5	9.1	5.4
铬	地下水	2.1	2.4	3.0	2.3	2.8	2.1	2.4	0.9	0.37	18	15
	地表水	5.8	5.8	5.9	5.7	6.2	5.4	5.8	0.8	0.26	6.9	4.5
	生活污水	9.8	9.8	9.9	9.7	10.2	10.4	10.0	0.7	0.27	3.5	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	样品类型	测定结果 (µg/L)						测定平均值 (µg/L)	极差 (µg/L)	标准偏差 (µg/L)	极差相对偏差 (%)	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	0.2	0.082	1.7	1.4
	地表水	21.2	20.7	21.5	20.8	22.1	19.7	21.0	2.4	0.81	5.7	3.9
	生活污水	46.5	47.2	45.9	46.6	46.9	47.8	46.8	1.9	0.65	2.0	1.4
铅	地下水	2.6	2.6	2.6	2.7	2.6	2.7	2.6	0.1	0.052	1.9	2.0
	地表水	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	0	0	0.0	0
	生活污水	21.4	21.3	21.3	21.4	21.3	21.3	21.3	0.1	0.052	0.23	0.24
镉	地下水	0.44	0.42	0.39	0.4	0.43	0.42	0.42	0.05	0.019	6.0	4.5
	地表水	0.92	0.92	0.90	0.91	0.95	0.88	0.91	0.07	0.023	3.8	2.5
	生活污水	1.76	1.67	1.71	1.74	1.80	1.77	1.74	0.13	0.046	3.7	2.6
镍	地下水	6	6	6	6	6	6	6	0	0.25	0.0	4.2
	地表水	17	16	16	16	16	16	16	1	0.39	3.0	2.4
	生活污水	22	22	22	22	22	21	22	1	0.35	2.3	1.6
铬	地下水	1.4	1.5	1.5	1.4	1.2	1.0	1.3	0.5	0.20	20	15
	地表水	4.8	5.1	5.2	5.2	5.4	4.8	5.1	0.6	0.24	5.9	4.7
	生活污水	6.9	7.1	9.3	8.4	8.6	6.1	7.7	3.2	1.2	21	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	样品类型	测定结果 (µg/L)						测定平均值 (µg/L)	极差 (µg/L)	标准偏差 (µg/L)	极差相对偏差 (%)	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	1.8	0.68	14	10

目标元素	样品类型	测定结果 (µg/L)						测定平均值 (µg/L)	极差 (µg/L)	标准偏差 (µg/L)	极差相对偏差 (%)	相对标准偏差 (%)
		1	2	3	4	5	6					
	地表水	19.4	19.8	24.1	23.8	21.5	21.7	21.7	4.7	2.0	11	9.2
	生活污水	49.9	47.7	48.2	47.8	51.6	50.1	49.2	3.9	1.6	3.9	3.3
铅	地下水	3.0	3.2	2.3	2.7	2.6	3.3	2.8	1.0	0.38	18	14
	地表水	12.6	9.7	10.7	9.7	12.2	12.7	11.3	3.0	1.4	13	12
	生活污水	18.9	21.4	25.8	26.3	23.5	21.0	22.8	7.4	2.9	16	13
镉	地下水	0.35	0.37	0.40	0.35	0.37	0.40	0.37	0.05	0.022	6.7	5.9
	地表水	0.88	0.87	0.85	0.89	0.95	0.95	0.90	0.10	0.042	5.6	4.7
	生活污水	1.78	1.89	1.81	2.1	1.71	1.76	1.84	0.39	0.14	10	7.6
镍	地下水	6	6	6	7	7	6	6	1	0.22	7.7	3.4
	地表水	17	16	16	17	16	17	16	1	0.23	3.0	1.4
	生活污水	22	22	22	22	22	22	22	0	0.12	0.0	0.55
铬	地下水	1.8	1.7	1.7	1.8	1.6	1.7	1.7	0.2	0.075	5.9	4.4
	地表水	6.8	5.9	6.2	5.7	6.0	6.2	6.1	1.1	0.38	8.8	6.2
	生活污水	9.9	10.3	10.4	10.2	10.5	10.3	10.3	0.6	0.21	2.9	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	样品类型	测定结果 (µg/L)						测定平均值 (µg/L)	极差 (µg/L)	标准偏差 (µg/L)	极差相对偏差 (%)	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	0.8	0.29	6.2	4.5
	地表水	21.9	22.6	22.1	22.4	23.7	21.9	22.4	1.8	0.68	3.9	3.0
	生活污水	45.7	47.7	46.7	49.6	48.	46.2	47.3	3.9	1.4	4.1	3.0
铅	地下水	2.9	2.7	2.6	2.9	2.8	2.7	2.8	0.3	0.12	5.5	4.3
	地表水	11.9	10.9	10.3	10.7	11.2	11.0	11.0	1.6	0.54	7.2	4.9
	生活污水	21.7	21.4	23.7	24.2	22.4	21.2	22.4	3.0	1.3	6.6	5.8
镉	地下水	0.36	0.37	0.38	0.36	0.37	0.39	0.37	0.03	0.011	4.0	3.0
	地表水	0.85	0.90	0.91	0.89	0.93	0.95	0.91	0.10	0.034	5.6	3.8
	生活污水	1.85	1.77	2.04	1.88	1.82	1.88	1.87	0.27	0.092	7.1	4.9
镍	地下水	6	6	7	7	6	6	6	1	0.23	7.7	3.6
	地表水	16	19	16	16	16	16	17	3	1.1	8.6	6.6
	生活污水	21	22	22	22	21	22	22	1	0.22	2.3	1.0
铬	地下水	2.1	2.0	1.9	2.2	1.8	1.9	2.0	0.4	0.15	10	7.5
	地表水	5.1	4.9	4.8	5.2	5.1	5.0	5.0	0.4	0.15	4.0	3.0

目标元素	样品类型	测定结果 (µg/L)						测定平均值 (µg/L)	极差 (µg/L)	标准偏差 (µg/L)	极差相对偏差 (%)	相对标准偏差 (%)
		1	2	3	4	5	6					
	生活污水	10.6	10.0	11.0	9.5	10.7	10.2	10.3	1.5	0.54	7.3	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	样品类型	测定结果 (µg/L)						测定平均值 (µg/L)	极差 (µg/L)	标准偏差 (µg/L)	极差相对偏差 (%)	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	0.9	0.40	7.7	6.7
	地表水	20.0	17.5	16.6	16.9	20.3	17.4	18.1	3.7	1.6	10	8.8
	生活污水	40.8	38.2	43.0	39.2	42.9	42.9	41.2	4.8	2.1	5.9	5.1
铅	地下水	5.8	4.9	4.6	4.6	4.7	4.6	4.9	1.2	0.47	12	9.6
	地表水	9.9	10.0	9.9	9.8	10.1	9.8	9.9	0.3	0.12	1.5	1.2
	生活污水	22.5	22.6	21.9	24.0	23.5	23.4	23.0	1.6	0.67	3.5	2.9
镉	地下水	0.55	0.56	0.56	0.54	0.60	0.56	0.56	0.06	0.020	5.3	3.6
	地表水	1.12	1.17	1.12	1.14	1.21	1.08	1.14	0.13	0.045	5.7	3.9
	生活污水	2.11	2.13	2.07	2.03	2.09	2.08	2.09	0.10	0.034	2.4	1.6
镍	地下水	8	8	8	7	7	7	8	1	0.42	6.7	5.6
	地表水	18	19	18	19	18	18	19	1	0.18	2.7	0.97
	生活污水	24	25	26	26	26	26	26	2	0.69	4.0	2.7
铬	地下水	1.5	1.6	1.8	1.6	1.6	1.7	1.6	0.3	0.10	9.1	6.2
	地表水	6.4	6.5	6.6	6.4	6.6	6.7	6.5	0.3	0.12	2.3	1.8
	生活污水	9.4	10.1	9.0	9.4	9.4	10.2	9.6	1.2	0.47	6.3	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	样品类型	测定结果 (µg/L)						测定平均值 (µg/L)	极差 (µg/L)	标准偏差 (µg/L)	极差相对偏差 (%)	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	0.7	0.31	6.1	5.3
	地表水	18.5	17.9	16.6	17.7	18.1	18.7	17.9	2.1	0.74	5.9	4.1
	生活污水	47.1	46.6	47.2	45.5	46.9	46.3	46.6	1.7	0.63	1.8	1.4
铅	地下水	5.1	5.1	5.1	5.1	5.2	5.1	5.1	0.1	0.041	1.0	0.8
	地表水	7.4	6.8	6.7	6.9	7.3	7.3	7.1	0.7	0.30	5.0	4.2
	生活污水	19.8	19.9	19.2	19.1	18.9	19.2	19.4	1.0	0.40	2.6	2.1

目标元素	样品类型	测定结果 (µg/L)						测定平均值 (µg/L)	极差 (µg/L)	标准偏差 (µg/L)	极差相对偏差 (%)	相对标准偏差 (%)
		1	2	3	4	5	6					
镉	地下水	0.53	0.53	0.52	0.51	0.56	0.53	0.53	0.05	0.017	4.7	3.2
	地表水	1.03	1.08	1.01	0.99	1.05	1.07	1.04	0.09	0.035	4.3	3.4
	生活污水	1.98	1.85	1.76	1.72	1.93	1.80	1.84	0.26	0.10	7.0	5.4
镍	地下水	8	8	7	7	8	7	8	1	0.17	6.7	2.3
	地表水	0.2 ^a	—	—	—!	—						
	生活污水	18	18	18	18	18	18	18	0	0.12	0.0	0.66
铬	地下水	2.3	2.2	2.1	2.2	2.2	2.1	2.2	0.2	0.075	4.5	3.4
	地表水	6.2	6.1	6.3	6.3	6.2	6.2	6.2	0.2	0.075	1.6	1.2
	生活污水	9.5	9.8	9.7	9.6	9.9	10.0	9.8	0.5	0.19	2.6	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	样品类型	测定结果 (µg/L)						测定平均值 (µg/L)	极差 (µg/L)	标准偏差 (µg/L)	极差相对偏差 (%)	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	0.1	0.055	0.78	0.86
	地表水	25.8	25.9	25.6	25.6	25.4	24.7	25.5	1.2	0.43	2.4	1.7
	生活污水	44.5	44.7	44.8	44.1	43.8	43.4	44.2	1.4	0.55	1.6	1.2
铅	地下水	2.5	2.7	2.6	2.4	2.5	2.5	2.5	0.3	0.10	5.9	4.0
	地表水	9.1	9.1	8.5	8.9	9.4	9.7	9.1	1.2	0.41	6.6	4.5
	生活污水	24.6	24.5	24.7	24.9	25.3	25.0	24.8	0.8	0.29	1.6	1.2
镉	地下水	0.51	0.50	0.48	0.50	0.56	0.54	0.52	0.08	0.029	7.7	5.6
	地表水	1.08	0.99	1.07	1.08	1.02	1.04	1.05	0.09	0.037	4.3	3.5
	生活污水	1.89	1.88	1.87	1.86	1.98	1.99	1.91	0.13	0.058	3.4	3.0
镍	地下水	7	6	8	7	7	7	7	2	0.44	14	6.3
	地表水	19	18	20	20	20	20	20	2	0.74	5.3	3.8
	生活污水	26	26	26	25	27	26	26	2	0.67	3.8	2.6
铬	地下水	1.9	1.9	1.8	1.8	2.0	2.0	1.9	0.2	0.089	5.3	4.7
	地表水	5.4	6.0	5.7	6.0	5.1	5.5	5.6	0.9	0.35	8.1	6.2
	生活污水	10.5	10.4	10.6	10.5	10.5	10.5	10.5	0.2	0.063	1.0	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	样品类型	测定结果 (µg/L)						测定平均值 (µg/L)	极差 (µg/L)	标准偏差 (µg/L)	极差相对偏差 (%)	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	0.4	0.13	4.3	2.8
	地表水	24.4	24.5	24.4	24.7	24.5	24.3	24.5	0.4	0.14	0.82	0.57
	生活污水	44.8	45.6	44.7	45.5	43.3	43.6	44.6	2.3	0.95	2.6	2.1
铅	地下水	6.0	4.2	4.3	4.1	4.1	4.1	4.5	1.9	0.76	19	17
	地表水	9.9	10.9	10.9	11.4	11.9	11.6	11.1	2.0	0.71	9.2	6.4
	生活污水	27.5	28.0	28.3	28.3	28.4	28.1	28.1	0.9	0.33	1.6	1.2
镉	地下水	0.42	0.42	0.40	0.42	0.42	0.43	0.42	0.03	0.0098	3.6	2.3
	地表水	0.93	0.89	0.93	0.88	0.88	0.89	0.90	0.05	0.024	2.8	2.7
	生活污水	1.61	1.59	1.56	1.63	1.70	1.71	1.63	0.15	0.06	4.6	3.7
镍	地下水	7	6	6	7	6	7	7	1	0.40	7.7	5.9
	地表水	19	19	19	19	20	20	19	1	0.57	2.6	3.0
	生活污水	26	26	25	26	26	26	26	1	0.36	2.0	1.4
铬	地下水	2.3	2.3	2.6	1.9	1.9	2.0	2.2	0.7	0.28	16	13
	地表水	5.4	5.7	5.6	5.7	6.1	6.2	5.8	0.8	0.31	6.9	5.3
	生活污水	9.0	9.6	9.1	8.9	8.6	8.6	9.0	1.0	0.37	5.5	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	样品类型	测定结果 (µg/L)						测定平均值 (µg/L)	极差 (µg/L)	标准偏差 (µg/L)	极差相对偏差 (%)	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	0.5	0.17	4.6	3.1
	地表水	23.4	23.4	23.8	23.7	21.9	23.3	23.2	1.9	0.69	4.2	3.0
	生活污水	48.0	49.8	48.4	49.3	49.0	50.1	49.1	2.1	0.80	2.1	1.6
铅	地下水	2.8	2.9	2.9	2.8	3.1	2.9	2.9	0.3	0.11	5.1	3.8
	地表水	8.9	9.1	9.2	9.1	8.5	8.8	8.9	0.7	0.26	4.0	2.9
	生活污水	21.8	21.5	21.8	22.1	21.6	22.5	21.9	1	0.37	2.3	1.7
镉	地下水	0.45	0.43	0.48	0.48	0.47	0.49	0.47	0.06	0.023	6.5	4.9
	地表水	0.99	0.90	0.97	0.95	0.92	0.99	0.95	0.09	0.037	4.8	3.9
	生活污水	1.86	1.84	1.86	1.84	1.83	1.86	1.85	0.03	0.013	0.81	0.70

目标元素	样品类型	测定结果 (µg/L)						测定平均值 (µg/L)	极差 (µg/L)	标准偏差 (µg/L)	极差相对偏差 (%)	相对标准偏差 (%)
		1	2	3	4	5	6					
镍	地下水	6	5	5	6	5	6	5	1	0.17	9.1	3.1
	地表水	18	17	18	18	18	17	18	1	0.31	2.9	1.8
	生活污水	20	21	21	20	20	20	21	1	0.36	2.4	1.7
铬	地下水	2.1	2.0	2.2	2.1	2.1	2.1	2.1	0.2	0.063	4.8	3.0
	地表水	6.2	6.3	6.4	6.6	6.5	6.3	6.4	0.4	0.15	3.1	2.3
	生活污水	10.0	10.4	10.3	10.3	10.4	10.2	10.3	0.4	0.15	2.0	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	样品类型	测定结果 (µg/L)						测定平均值 (µg/L)	极差 (µg/L)	标准偏差 (µg/L)	极差相对偏差 (%)	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	0.6	0.22	5.7	4.1
	地表水	22.4	23.2	23.9	22.7	23.4	22.2	23.0	1.7	0.65	3.7	2.8
	生活污水	49.5	48.4	48.6	48.9	48.3	48.0	48.6	1.5	0.53	1.5	1.1
铅	地下水	3.0	3.4	2.9	2.9	3.1	3.0	3.0	0.5	0.19	7.9	6.3
	地表水	7.1	7.3	6.9	7.2	7.2	7.0	7.1	0.4	0.15	2.8	2.1
	生活污水	23.1	23.6	24.3	23.8	23.5	24.3	23.8	1.2	0.47	2.5	2.0
镉	地下水	0.44	0.42	0.39	0.41	0.40	0.44	0.42	0.05	0.021	6.0	5.0
	地表水	0.90	0.96	0.93	0.93	0.97	0.90	0.93	0.07	0.029	3.7	3.1
	生活污水	1.82	1.83	1.87	1.88	1.84	1.82	1.84	0.06	0.026	1.6	1.4
镍	地下水	5	6	5	5	5	5	5	1	0.15	9.1	2.8
	地表水	17	18	19	18	17	18	18	2	0.69	5.6	3.9
	生活污水	21	20	21	21	21	21	21	1	0.45	2.4	2.2
铬	地下水	2.1	1.9	2.2	2.2	2.0	2.2	2.1	0.3	0.13	7.3	6.2
	地表水	6.2	6.2	6.5	6.5	6.4	6.2	6.3	0.3	0.15	2.4	2.4
	生活污水	10.4	9.8	9.8	10.0	9.9	9.9	10.0	0.6	0.23	3.0	2.3

表 1-35 精密度验证结果 (实际样品-总量)

验证单位: 辽宁中怿检测有限公司

测试日期: 2021.6

目标元素	样品类型	测定结果 (µg/L)						测定平均值 (µg/L)	极差 (µg/L)	标准偏差 (µg/L)	极差相对偏差 (%)	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	0.3	0.14	2.6	2.4

目标元素	样品类型	测定结果 (µg/L)						测定平均值 (µg/L)	极差 (µg/L)	标准偏差 (µg/L)	极差相对偏差 (%)	相对标准偏差 (%)
		1	2	3	4	5	6					
	地表水	23.1	23.5	23.4	23.4	23.9	23.3	23.4	0.8	0.27	1.7	1.2
	生活污水	46.1	47.7	46.9	47.7	46.2	47.3	47.0	1.6	0.71	1.7	1.5
铅	地下水	3.6	3.5	3.5	3.7	3.9	3.2	3.6	0.7	0.23	9.9	6.4
	地表水	10.4	10.2	10.4	10.9	10.7	10.9	10.6	0.7	0.29	3.3	2.7
	生活污水	23.3	23.6	23.5	23.4	23.9	24.0	23.6	0.7	0.28	1.5	1.2
镉	地下水	0.38	0.33	0.36	0.36	0.38	0.40	0.37	0.07	0.024	9.6	6.5
	地表水	0.87	0.97	0.93	0.91	0.95	0.89	0.92	0.10	0.037	5.4	4.0
	生活污水	1.96	1.93	1.96	2.02	1.93	1.96	1.96	0.09	0.033	2.3	1.7
镍	地下水	6	6	6	6	7	7	6	1	0.14	7.7	2.2
	地表水	17	17	18	18	18	17	18	1	0.29	2.9	1.7
	生活污水	26	26	25	26	26	24	26	2	0.65	4.0	2.5
铬	地下水	1.8	1.8	2.0	1.8	1.9	1.7	1.8	0.2	0.071	5.6	3.9
	地表水	6.3	6.3	6.2	6.6	6.6	6.2	6.4	0.4	0.19	3.1	3.0
	生活污水	10.1	10.1	10	10.1	10	10.2	10.1	0.2	0.075	1.0	0.74

表 1-36 精密度验证结果 (实际样品-可溶态)

验证单位: 辽宁中怿检测有限公司

测试日期: 2021.6

目标元素	样品类型	测定结果 (µg/L)						测定平均值 (µg/L)	极差 (µg/L)	标准偏差 (µg/L)	极差相对偏差 (%)	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	0.2	0.084	2.0	1.7
	地表水	21.8	22	21.9	21.6	21.9	21.8	21.8	0.4	0.14	0.9	0.64
	生活污水	48.9	48.7	48.5	48.4	47.8	47.6	48.3	1.3	0.51	1.3	1.1
铅	地下水	3.4	3.6	3.7	3.5	3.6	3.5	3.6	0.3	0.10	4.2	2.8
	地表水	8.7	8.6	8.8	8.9	8.6	8.6	8.7	0.3	0.13	1.7	1.5
	生活污水	24.4	24.5	24.9	24.4	25.1	24.3	24.6	0.8	0.32	1.6	1.3
镉	地下水	0.34	0.36	0.37	0.46	0.38	0.35	0.38	0.12	0.043	15	11
	地表水	0.90	0.91	0.97	0.92	0.91	0.93	0.92	0.07	0.025	3.7	2.7
	生活污水	1.87	1.88	1.86	1.88	1.83	1.90	1.87	0.07	0.024	1.9	1.3
镍	地下水	6	6	6	6	6	6	6	0	0.16	0.0	2.5
	地表水	16	17	16	16	17	16	16	1	0.21	3.0	1.3
	生活污水	22	23	22	22	22	22	22	1	0.27	2.2	1.2
铬	地下水	2.7	2.5	2.6	2.8	2.7	2.8	2.7	0.3	0.12	5.7	4.4
	地表水	7.6	7.6	7.7	7.5	7.8	7.6	7.6	0.3	0.10	2.0	1.3

目标元素	样品类型	测定结果 (µg/L)						测定平均值 (µg/L)	极差 (µg/L)	标准偏差 (µg/L)	极差相对偏差 (%)	相对标准偏差 (%)
		1	2	3	4	5	6					
	生活污水	10.1	10.4	10.1	10.2	10.3	10.1	10.2	0.3	0.13	1.5	1.3

根据标准审查会专家组意见,标准编制组组织 6 个验证单位对加标的低浓度工业废水实际样品进行验证,实际样品为某选矿厂出口,实际样品精密度验证数据见表 1-37~表 1-42。

表 1-37 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: 2025.4

目标元素	样品类型	测定结果 (µg/L)						测定平均值 (µg/L)	极差 (µg/L)	标准偏差 (µg/L)	极差相对偏差 (%)	相对标准偏差 (%)
		1	2	3	4	5	6					
铜	低浓度工业废水	108	103	110	107	110	112	108	9	3.14	4.2	2.9
铅		93.1	91.9	107	93.9	80.9	88.2	92.5	26.1	8.56	14	9.3
镉		9.42	9.24	8.71	8.72	10.9	10.2	9.53	2.19	0.87	11	9.1
镍		100	87	105	103	102	106	100	19	7.03	9.8	7.0
铬		192	190	187	203	193	188	192	16	5.78	4.1	3.0

表 1-38 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: 2025.4

目标元素	样品类型	测定结果 (µg/L)						测定平均值 (µg/L)	极差 (µg/L)	标准偏差 (µg/L)	极差相对偏差 (%)	相对标准偏差 (%)
		1	2	3	4	5	6					
铜	低浓度工业废水	90.0	91.2	92.3	90.5	89.7	93.1	91.1	3.4	1.34	1.9	1.5
铅		89.4	88.5	91.3	87.9	92.4	91.5	90.2	4.5	1.82	2.5	2.0
镉		10.5	10.1	10.8	9.85	9.75	10.0	10.17	1.1	0.40	5.1	4.0
镍		91	92	92	91	91	89	91	3.2	1.16	1.8	1.3
铬		187	178	181	189	182	175	182	14	5.29	3.8	2.9

表 1-39 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: 2025.4

目标元素	样品类型	测定结果 (µg/L)						测定平均值 (µg/L)	极差 (µg/L)	标准偏差 (µg/L)	极差相对偏差 (%)	相对标准偏差 (%)
		1	2	3	4	5	6					
铜	低浓度工	91.6	93.2	93.0	93.6	96.0	92.6	93.3	4.4	1.47	2.3	1.6

目标元素	样品类型	测定结果 (µg/L)						测定平均值 (µg/L)	极差 (µg/L)	标准偏差 (µg/L)	极差相对偏差 (%)	相对标准偏差 (%)
		1	2	3	4	5	6					
铅	业废水	104	117	123	107	107	106	111	19	7.55	8.4	6.8
镉		12.6	12.8	12.9	12.8	13.6	13.3	13.0	1.0	0.37	3.8	2.9
镍		90	93	90	90	90	96	92	6	2.5	3.2	2.7
铬		202	204	205	201	199	205	203	6	2.42	1.5	1.2

表 1-40 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: 2025.4

目标元素	样品类型	测定结果 (µg/L)						测定平均值 (µg/L)	极差 (µg/L)	标准偏差 (µg/L)	极差相对偏差 (%)	相对标准偏差 (%)
		1	2	3	4	5	6					
铜	低浓度工业废水	97.9	104	102	101	99.8	98.2	101	5.6	2.21	2.8	2.2
铅		102	94.8	95.6	102	96.9	93.1	97.5	9.3	3.85	4.8	4.0
镉		10.2	10.0	9.89	9.48	9.76	9.24	9.77	0.98	0.362	5.0	3.7
镍		97.2	102	100	98.5	104	98.5	100	6.4	2.41	3.2	2.4
铬		193	201	204	205	199	196	200	12	4.63	3.1	2.3

表 1-41 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: 2025.4

目标元素	样品类型	测定结果 (µg/L)						测定平均值 (µg/L)	极差 (µg/L)	标准偏差 (µg/L)	极差相对偏差 (%)	相对标准偏差 (%)
		1	2	3	4	5	6					
铜	低浓度工业废水	93.7	95.2	94.2	95.8	96	97.2	95.4	3.5	1.27	1.8	1.3
铅		107	107	106	107	106	106	106	3	0.55	1.4	0.52
镉		9.83	9.95	9.81	10.1	9.77	10.3	9.96	0.5	0.21	2.6	2.1
镍		117	118	117	117	120	117	118	3	1.21	1.3	1.0
铬		202	212	205	211	215	213	210	13	5.05	3.1	2.4

表 1-42 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：2025.4

目标元素	样品类型	测定结果 (µg/L)						测定平均值 (µg/L)	极差 (µg/L)	标准偏差 (µg/L)	极差相对偏差 (%)	相对标准偏差 (%)
		1	2	3	4	5	6					
铜	低浓度工业废水	104	105	103	107	109	104	105	6	2.51	2.8	2.4
铅		99.6	102	104	105	101	108	103	8.4	3.07	4.0	3.0
镉		10.5	10.6	10.5	11.5	11.2	11.1	10.9	1.0	0.44	4.5	4.0
镍		99	96	92	93	97	96	96	7	2.65	3.7	2.8
铬		209	203	205	210	203	205	206	7	3.06	1.7	1.5

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 1-43 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 1-44~表 1-51。

表 1-43 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 1-44 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 1-45 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 1-46 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 1-47 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			
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 1-48 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

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	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
铬	0.724	0.712	0.719	0.742	0.729	0.715	0.724	0.700±0.037	2.5
铬	1.32	1.31	1.31	1.34	1.30	1.31	1.32	1.32±0.06	0

表 1-49 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 1-50 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

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	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
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 1-51 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1-52，实际样品加标测试数据见表1-53~表1-76。

表 1-52 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 1-53 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	5	6	6	6	6	6	5	116
	加标样品	12	12	12	12	11	12	12		
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		

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			
总铬	样品	1.8	1.8	2.0	1.8	1.9	1.7	1.8	2	85.0
	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 1-54 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	17	18	17	17	17	18	17	12.5	112
	加标样品	30	30	32	32	32	32	31		
可溶性镍	样品	16	15	15	16	16	16	16	12.5	97.6
	加标样品	28	28	28	28	28	29	28		
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 1-55 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	22	23	21	21	22	22	25	104
	加标样品	49	49	46	48	49	48	48		
可溶性镍	样品	21	21	22	22	22	23	22	25	113
	加标样品	50	49	50	50	51	50	50		
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 1-56 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		
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		

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	6	6	5	6	6	6	6	5	98.0
	加标样品	10	12	10	10	10	10	10		
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 1-57 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		
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		

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			
总镍	样品	16	14	17	16	14	15	15	12.5	92.0
	加标样品	28	28	26	26	26	28	27		
可溶性镍	样品	15	16	16	16	16	15	16	12.5	94.4
	加标样品	28	28	27	27	27	27	27		
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 1-58 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	24	26	25	26	26	26	25	25	94.8
	加标样品	49	48	48	50	50	50	49		
可溶性镍	样品	25	26	25	25	26	26	25	25	95.6
	加标样品	49	50	48	49	50	50	49		
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 1-59 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	6	6	6	7	7	6	5	100
	加标样品	12	12	11	10	12	12	11		
可溶性镍	样品	6	6	6	6	6	6	6	5	100
	加标样品	10	12	12	10	11	10	11		
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 1-60 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

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	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	21	18	16	16	17	16	17	12.5	86.4
	加标样品	33	28	27	27	27	26	28		
可溶性镍	样品	17	16	16	16	16	16	16	12.5	93.6
	加标样品	29	28	26	28	28	28	28		
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 1-61 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
	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

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	3.66	3.67	3.78	3.80	3.92	3.73	3.76		
总镍	样品	25	30	28	27	27	28	28	25	81.2
	加标样品	53	49	49	46	43	48	48		
可溶性镍	样品	22	22	22	22	22	21	22	25	103
	加标样品	49	47	47	46	48	48	48		
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 1-62 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
	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	6	6	7	7	6	6	5	94.0
	加标样品	11	11	12	12	11	11	11		
可溶性镍	样品	6	6	7	7	6	6	6	5	100
	加标样品	12	11	11	12	12	11	11		
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

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	4.0	4.4	3.7	4.0	4.1	4.0	4.0		

表 1-63 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	25	93.2
	加标样品	41.2	42.8	48.1	49.6	42.5	46		
可溶性铜	样品	21.9	22.6	22.1	22.4	23.7	21.9	25	98.4
	加标样品	47.6	47.3	46.6	46.4	48.7	45.4		
总铅	样品	12.6	9.7	10.7	9.7	12.2	12.7	12.5	91.2
	加标样品	22.9	20.8	21	23.3	22.4	25.9		
可溶性铅	样品	11.9	10.9	10.3	10.7	11.2	11.0	12.5	97.6
	加标样品	26.2	21.5	22.3	21.0	23.3	24.8		
总镉	样品	0.88	0.87	0.85	0.89	0.95	0.95	1	97.0
	加标样品	1.79	1.81	1.93	1.76	1.92	1.99		
可溶性镉	样品	0.85	0.90	0.91	0.89	0.93	0.95	1	97.0
	加标样品	1.81	1.83	1.94	1.85	1.90	1.90		
总镍	样品	17	16	16	17	16	17	12.5	96.8
	加标样品	30	30	27	27	28	30		
可溶性镍	样品	16	19	16	16	16	16	12.5	96.8
	加标样品	28	32	29	29	28	28		
总铬	样品	6.8	5.9	6.2	5.7	6.0	6.2	5	98.0
	加标样品	11.0..	10.6	11.4	10.5	10.9	11.3		
可溶性铬	样品	5.1	4.9	4.8	5.2	5.1	5.0	5	96.0
	加标样品	11.1	9.5	9.8	10	9	9.4		

表 1-64 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	22	22	22	22	22	22	22	25	83.6
	加标样品	44	42	43	44	42	42	43		
可溶性镍	样品	21	22	22	22	21	22	22	25	80.0
	加标样品	40	41	42	41	41	42	42		
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
	加标样品	18.6	18.6	22.4	20.5	20.9	21.0	20.3		

表 1-65 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		

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	8	8	8.0	7	7	7	8	5	96.0
	加标样品	12	12	13	13	12	12	12		
可溶性镍	样品	8	8	7	7	8	7	8	5	98.0
	加标样品	12	12	12	13	12	13	12		
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 1-66 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		

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			
总镍	样品	18	19	18	19	18	18	19	12.5	96.8
	加标样品	31	30	30	31	31	30	31		
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 1-67 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		
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	25	26	26	26	26	26	25	92.0
	加标样品	47	48	49	49	49	50	49		
可溶性镍	样品	18	18	18	18	18	18	18	25	99.6
	加标样品	43	44	43	43	44	42	43		
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

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	19.0	19.0	19.0	19.0	19.1	19.0	19.0		

表 1-68 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	10	94.0
	加标样品	15.7	16.4	15.8	15.4	15.7	15.8		
可溶性 铜	样品	4.5	4.7	4.7	4.7	4.9	4.6	10	106
	加标样品	15.4	15.6	14.7	15.8	14.2	16.0		
总铅	样品	2.5	2.7	2.6	2.4	2.5	2.5	5	82.0
	加标样品	6.7	6.6	6.6	6.5	6.5	6.9		
可溶性 铅	样品	6.0	4.2	4.3	4.1	4.1	4.1	5	86.0
	加标样品	8.7	8.7	9.0	8.6	8.8	8.8		
总镉	样品	0.51	0.50	0.48	0.50	0.56	0.54	0.5	94.0
	加标样品	1.00	0.99	0.95	0.98	1.02	0.98		
可溶性 镉	样品	0.42	0.42	0.40	0.42	0.42	0.43	0.5	94.0
	加标样品	0.89	0.88	0.90	0.90	0.89	0.90		
总镍	样品	7	6	8	7	7	7	5	88.0
	加标样品	12	11	12	11	11	11		
可溶性 镍	样品	7	6	6	7	6	7	5	92.0
	加标样品	11	12	12	11	11	11		
总铬	样品	1.9	1.9	1.8	1.8	2.0	2.0	2	90.0
	加标样品	3.7	3.8	3.8	3.7	3.6	3.7		
可溶性 铬	样品	2.3	2.3	2.6	1.9	1.9	2.0	2	95.0
	加标样品	4.0	4.2	4.1	4.2	4.1	4.1		

表 1-69 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	18	20	20	20	20	20	10	89.0
	加标样品	28	29	29	28	28	28	28		
可溶性镍	样品	19	19	19	19	20	20	19	10	93.0
	加标样品	29	28	28	29	29	29	29		
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 1-70 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		

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	26	26	26	25	27	26	26	20	90.5
	加标样品	44	44	44	45	43	44	44		
可溶性镍	样品	26	26	25	26	26	26	26	20	92.0
	加标样品	45	44	44	44	45	43	44		
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 1-71 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		

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			
总镍	样品	6	5	5	6	5	6	5	5	96.0
	加标样品	10	10	10	11	10	10	10		
可溶性镍	样品	5	6	5	5	5	5	5	5	102
	加标样品	11	10	11	10	10	10	10		
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 1-72 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
	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	18	17	18	18	18	17	18	12.5	95.2
	加标样品	30	29	30	30	29	29	30		
可溶性镍	样品	17	18	19	18	17	18	18	12.5	106
	加标样品	30	30	31	31	32	31	31		
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

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	11.4	11.1	11.2	11.3	11.2	11.2	11.2		

表 1-73 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		
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	21	21	20	20	20	21	25	97.6
	加标样品	45	43	45	45	46	47	45		
可溶性镍	样品	21	20	21	21	21	21	21	25	108
	加标样品	48	48	48	48	47	49	48		
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 1-74 实际样品加标验证结果（地下水）

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	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	6	6	6	7	7	6	5	96.0
	加标样品	12	11	11	11	11	11	11		
可溶性镍	样品	6	6	6	6	6	6	6	5	98.0
	加标样品	11	11	11	11	11	11	11		
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 1-75 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		

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	0.90	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	17	18	18	18	17	18	12.5	96.8
	加标样品	29	31	30	29	30	29	30		
可溶性镍	样品	16	17	16	16	17	16	16	12.5	102
	加标样品	30	29	29	29	30	29	29		
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 1-76 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 (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	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

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	3.74	3.8	3.77	3.86	3.89	3.84	3.82		
总镍	样品	26	26	25	26	26	24	26	25	98.8
	加标样品	51	51	50	50	50	50	50		
可溶性镍	样品	22	23	22	22	22	22	22	25	100
	加标样品	48	47	47	47	48	47	47		
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		

根据标准审查会专家组意见,标准编制组组织 6 个验证单位对加标的低浓度工业废水实际样品进行正确度验证,实际样品为某选矿厂出口,实际样品加标验证数据见表 1-77~表 1-82。

表 1-77 实际样品加标验证结果 (低浓度工业废水)

验证单位: 辽宁省大连生态环境监测中心

测试日期: 2025.4

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	108	103	110	107	110	112	108	100	116
	加标样品	236	213	230	216	226	226	224		
总铅	样品	93.1	91.9	107	93.9	80.9	88.2	92.5	100	100
	加标样品	219	211	181	179	190	176	193		
总镉	样品	9.42	9.24	8.71	8.72	10.9	10.2	9.53	10	90.7
	加标样品	18.6	16.9	19.4	19.4	19.3	18.4	18.6		
总镍	样品	100	87	105	103	102	106	100	100	112
	加标样品	225	209	208	210	205	215	212		
总铬	样品	192	190	187	203	193	188	192	200	102
	加标样品	415	388	382	384	419	381	395		

表 1-78 实际样品加标验证结果（低浓度工业废水）

验证单位：辽宁省鞍山生态环境监测中心

测试日期：2025.4

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	90.0	91.2	92.3	90.5	89.7	93.1	91.1	100	96.7
	加标样品	185	188	191	193	189	181	188		
总铅	样品	89.4	88.5	91.3	87.9	92.4	91.5	90.2	100	93.8
	加标样品	185	184	185	189	182	179	184		
总镉	样品	10.5	10.1	10.8	9.85	9.75	10	10.2	10	87.7
	加标样品	19.2	19.1	18.2	19.8	18.9	18.4	18.9		
总镍	样品	91.2	91.8	92	90.6	90.5	88.8	90.8	100	92.0
	加标样品	177	186	185	182	179	188	183		
总铬	样品	187	178	181	189	182	175	182	200	92.7
	加标样品	364	361	370	368	373	365	367		

表 1-79 实际样品加标验证结果（低浓度工业废水）

验证单位：辽宁省抚顺生态环境监测中心

测试日期：2025.4

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	91.6	93.2	93.0	93.6	96.0	92.6	93.3	100	126
	加标样品	214	218	223	217	220	221	219		
总铅	样品	104	117	123	107	107	106	111	100	98.0
	加标样品	195	204	197	217	220	219	209		
总镉	样品	12.6	12.8	12.9	12.8	13.6	13.3	13	10	125
	加标样品	23	26.2	25.2	26	26	26.8	25.5		
总镍	样品	90	93	90	90	90	96	92	100	96.0
	加标样品	192	186	190	186	186	186	188		
总铬	样品	202	204	205	201	199	205	203	200	101
	加标样品	404	408	410	402	398	410	405		

表 1-80 实际样品加标验证结果（低浓度工业废水）

验证单位：辽宁省营口生态环境监测中心

测试日期：2025.4

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	97.9	104	102	101	100	98.2	101	100	94.0
	加标样品	189	189	194	196	201	197	195		
总铅	样品	102	94.8	95.6	102	96.9	93.1	97.5	100	98.3
	加标样品	205	192	195	202	188	192	196		
总镉	样品	10.2	10.0	9.89	9.48	9.76	9.24	9.77	10	96.2
	加标样品	20.1	20.0	18.6	18.6	19.6	19.5	19.4		
总镍	样品	97.2	102	100	99	104	98.5	100	100	99.1
	加标样品	192	205	198	204	199	196	199		
总铬	样品	193	201	204	205	199	196	200	200	94.7
	加标样品	390	380	397	392	390	387	389		

表 1-81 实际样品加标验证结果（低浓度工业废水）

验证单位：辽宁省锦州生态环境监测中心

测试日期：2025.4

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	93.7	95.2	94.2	95.8	96	97.2	95.4	100	98.6
	加标样品	194	193	194	193	198	195	194		
总铅	样品	107	107	106	107	106	106	106	100	98.0
	加标样品	205	204	205	204	204	203	204		
总镉	样品	9.83	9.95	9.81	10.1	9.77	10.3	9.96	10	93.4
	加标样品	19.4	18.4	19.8	20	19.1	19.2	19.3		
总镍	样品	117	118	117	117	120	117	118	100	110
	加标样品	228	234	232	226	222	223	228		
总铬	样品	202	212	205	211	215	213	210	200	92.0
	加标样品	392	392	397	394	396	396	394		

表 1-82 实际样品加标验证结果（低浓度工业废水）

验证单位：辽宁中环环境保护监测有限公司

测试日期：2025.4

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	104	105	103	107	109	104	105	100	103
	加标样品	216	200	209	206	202	212	208		
总铅	样品	99.6	102	104	105	101	108	103	100	110
	加标样品	211	217	206	210	224	213	213		
总镉	样品	10.5	10.6	10.5	11.5	11.2	11.1	10.9	10	102
	加标样品	20.3	21.8	21.5	21.4	21.1	20.7	21.1		
总镍	样品	99	96	92	93	97	96	96	101	102
	加标样品	197	192	192	194	202	204	197		
总铬	样品	209	203	205	210	203	205	206	200	97.5
	加标样品	399	404	401	397	405	400	401		

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 家实验室检出限 (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	0.5	0.5	0.3	0.3	0.5	2.0

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：总铜元素 0.9 μg/L、3.6 μg/L；总铅元素 0.7 μg/L、2.8 μg/L；总镉元素 0.09 μg/L、0.36 μg/L；总镍元素 1 μg/L、4 μg/L；总铬元素 0.6 μg/L、2.4 μg/L。可溶性铜元素 0.6 μg/L、2.4 μg/L；可溶性铅元素 0.6 μg/L、2.4 μg/L；可溶性镉元素 0.05 μg/L、0.20 μg/L；可溶性镍元素 1 μg/L、4 μg/L；可溶性铬元素 0.5 μg/L、2.0 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	4.4	6.0
	90.0	89.8	0.15~1.9	0.68	3.3	3.4
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
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
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
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

结论：8家实验室分别对铜元素质量浓度为 5.00 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、4.4 μg/L 和 3.3 μg/L；再现性限为 0.6 μg/L、6.0 μg/L 和 3.4 μg/L。8家实验室分别对铅元素质量浓度为 5.00 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 0.6 μg/L、3.0 μg/L 和 3.4 μg/L，再现性限为 0.6 μg/L、3.2 μg/L 和 3.5 μg/L。8家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、0.10 μg/L 和 0.16 μg/L；再现性限为 0.04 μg/L、0.10 μg/L 和 0.17 μg/L。8家实验室分别对镍元素质量浓度为 5.00 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 1 μg/L、2 μg/L 和 2 μg/L，再现性限为 1 μg/L、2 μg/L 和 2 μg/L。8 家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 0.4 μg/L、1.7 μg/L 和 1.3 μg/L，再现性限为 0.5 μg/L、1.9 μg/L 和 1.6 μg/L。

综上所述，8 家实验室分别对浓度为 5.00 μg/L、50.0 μg/L、90.0 μg/L 的铜统一标准溶液，浓度为 5.0 μg/L、25.0 μg/L、45.0 μg/L 的铅统一标准溶液，浓度为 0.30 μg/L、1.50 μg/L、2.50 μg/L 的镉统一标准溶液，浓度为 5.00 μg/L、25.0 μg/L、45.0 μg/L 的镍统一标准溶液，浓度为 2.0 μg/L、10.0 μg/L、18.0 μg/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 μg/L~4.4 μg/L、再现性限为 0.04 μg/L~6.0 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 1

目标元素	样品类型	总均值 (μg/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 (μg/L)	再现性限 (μg/L)
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
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
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
可溶性铅	地下水	3.4	1.0~19	0.80~17	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
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	0.70~7.6	4.4	0.24	0.32
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
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
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

目标元素	样品类型	总均值 (µg/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 (µg/L)	再现性限 (µg/L)
	生活污水	22	0~4.5	0.66~2.5	11	1	7
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	0.60~4.9	3.1	0.8	1.2
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

结论：8家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，实验室内极差相对偏差为 0.78%~14%、1.7%~11%和 1.6%~5.9%；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 1.1 µg/L、4.0 µg/L 和 4.4 µg/L；再现性限为 1.5 µg/L、7.2 µg/L 和 10 µg/L。8家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，实验室内极差相对偏差为 1.7%~7.6%、0.82%~5.9%和 1.3%~4.1%；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 0.7 µg/L、2.0 µg/L 和 3.0 µg/L；再现性限为 1.7 µg/L、6.0 µg/L 和 4.8 µg/L。8家实验室分别对总铅元素质量浓度为 3.3 µg/L、9.9 µg/L 和 23.5 µg/L 的统一实际样品全消解后进行测定，实验室内极差相对偏差为 5.1%~28%、1.5%~24%和 1.5%~16%；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%、22%和 16%；重复性限为 1.4 µg/L、3.3 µg/L 和 4.4 µg/L；再现性限为 2.5 µg/L、6.7 µg/L 和 11 µg/L。8家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，实验室内极差相对偏差为 1.0%~19%、0%~9.2%和 0.23%~6.6%；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 1.0 µg/L、1.2 µg/L 和 2.2 µg/L；再现性限为 2.7 µg/L、7.9 µg/L 和 9.3 µg/L。8家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，实验室内极差相对偏差为 5.3%~12%、4.3%~14%和 0.81%~10%；实验室内相对标准偏差为 3.6%~9.6%、3.5%~9.1%和 0.70%~7.6%；实验室间相对标准偏差为 19%、11%和 4.6%；重复性限为 0.32 µg/L、0.16 µg/L 和 0.24 µg/L；再现性限为 0.38 µg/L、0.31 µg/L 和 0.32 µg/L；8家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，实验室内极差相对偏差为 2.9%~15%、2.8%~5.6%和 1.6%~7.1%；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 0.08 µg/L、0.09 µg/L 和 0.19 µg/L；再现性限为 0.18 µg/L、0.17 µg/L 和 0.31 µg/L。8家实验室分别对总镍元素质量浓度为 6 µg/L、17 µg/L 和 24 µg/L 的统一实际样品全消解后进行测定，实验室内极差相对偏差为 6.7%~14%、2.7%~14%和 0%~9.1%；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%、7.3%和 10%；重复性限为 1 $\mu\text{g/L}$ 、3 $\mu\text{g/L}$ 和 3 $\mu\text{g/L}$ ；再现性限为 2 $\mu\text{g/L}$ 、4 $\mu\text{g/L}$ 和 7 $\mu\text{g/L}$ 。8 家实验室分别对可溶性镍元素质量浓度为 6 $\mu\text{g/L}$ 、17 $\mu\text{g/L}$ 和 22 $\mu\text{g/L}$ 的统一实际样品过滤后进行测定，实验室内极差相对偏差为 0%~9.1%、2.6%~8.6%和 0%~4.5%；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 $\mu\text{g/L}$ 、2 $\mu\text{g/L}$ 和 1 $\mu\text{g/L}$ ；再现性限为 2 $\mu\text{g/L}$ 、4 $\mu\text{g/L}$ 和 7 $\mu\text{g/L}$ 。8 家实验室分别对总铬元素质量浓度为 1.9 $\mu\text{g/L}$ 、6.2 $\mu\text{g/L}$ 和 10.2 $\mu\text{g/L}$ 的统一实际样品全消解后进行测定，实验室内极差相对偏差为 2.7%~18%、2.3%~12%和 1.0%~6.3%；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 13%、5.3%和 3.1%；重复性限为 0.5 $\mu\text{g/L}$ 、1.0 $\mu\text{g/L}$ 和 0.8 $\mu\text{g/L}$ ；再现性限为 0.8 $\mu\text{g/L}$ 、1.3 $\mu\text{g/L}$ 和 1.2 $\mu\text{g/L}$ 。8 家实验室分别对可溶性铬元素质量浓度为 2.2 $\mu\text{g/L}$ 、6.1 $\mu\text{g/L}$ 和 9.8 $\mu\text{g/L}$ 的统一实际样品过滤后进行测定，实验室内极差相对偏差为 4.5%~20%、1.6%~8.9%和 1.5%~21%；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 21%、18%和 14%；重复性限为 0.5 $\mu\text{g/L}$ 、0.7 $\mu\text{g/L}$ 和 1.6 $\mu\text{g/L}$ ；再现性限为 1.3 $\mu\text{g/L}$ 、3.1 $\mu\text{g/L}$ 和 4.2 $\mu\text{g/L}$ 。

综上所述，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 $\mu\text{g/L}$ 。

表 2-4 实际样品精密度测试数据汇总表 2

目标元素	样品类型	总均值 ($\mu\text{g/L}$)	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 ($\mu\text{g/L}$)
总铜	低浓度工业废水	98.9	1.8~4.2	1.3~2.9	6.8	5.9	19
总铅		100	1.4~14	0.52~9.3	8.1	14	23
总镉		10.6	2.6~11	2.1~9.1	12	1.4	4.6
总镍		100	1.3~9.8	1.0~7.0	9.9	10	28
总铬		199	1.5~4.1	1.2~3.0	5.2	13	29

结论：6 家实验室分别对总铜元素质量浓度为 98.9 $\mu\text{g/L}$ 的统一实际样品全消解后进行测定，实验室内极差相对偏差为 1.8%~4.2%；实验室内相对标准偏差为 1.3%~2.9%；实验室间相对标准偏差为 6.8%；重复性限为 5.9 $\mu\text{g/L}$ ；再现性限为 19 $\mu\text{g/L}$ 。6 家实验室分别对总铅元素质量浓度为 100 $\mu\text{g/L}$ 的统一实际样品全消解后进行测定，实验室内极差相对偏差为 1.4%~14%；实验室内相对标准偏差为 0.52%~9.3%；实验室间相对标准偏差为 8.1%；重复性限为 14 $\mu\text{g/L}$ ；再现性限为 23 $\mu\text{g/L}$ 。6 家实验室分别对总镉元素质量浓度为 10.6 $\mu\text{g/L}$ 的统一实际样品全消解后进行测定，实验室内极差相对偏差为 2.6%~11%；实验室内相对标准偏差为 2.1%~9.1%；实验室间相对标准偏差为 12%；重复性限为 1.4 $\mu\text{g/L}$ ；再现性限为 4.6 $\mu\text{g/L}$ 。6 家实验室分别对总镍元素质量浓度为 100 $\mu\text{g/L}$ 的统一实际样品全消解后进行测定，实验室内极差相对偏差为 1.3%~9.8%；实验室内相对标准偏差为 1.0%~7.0%；实验室间相对标准偏差为 9.9%；重复性限为 10 $\mu\text{g/L}$ ；再现性限为 28 $\mu\text{g/L}$ 。6 家实验室分别对总

铬元素质量浓度为 199 $\mu\text{g/L}$ 的统一实际样品全消解后进行测定，实验室内极差相对偏差为 1.5%~4.1%；实验室内相对标准偏差为 1.2%~3.0%；实验室间相对标准偏差为 5.2%；重复性限为 13 $\mu\text{g/L}$ ；再现性限为 29 $\mu\text{g/L}$ 。

综上所述，6 家实验室对低浓度工业废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 0.52%~9.3%；实验室间相对标准偏差为 5.2%~12%，重复性限为 1.4 $\mu\text{g/L}$ ~14 $\mu\text{g/L}$ ，再现性限为 4.6 $\mu\text{g/L}$ ~29 $\mu\text{g/L}$ 。

根据表 2-3 和表 2-4 实际样品精密度测试数据汇总表中数据统计得出，5 种目标元素的实验室内极差相对偏差为 0%~28%；由此可以确定质量保证和质量控制中对于平行双样测定的相对偏差应在 30%以内。

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 2-5 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 \pm 0.014	0.51~2.5	1.6 \pm 2.0
	GSB 07-1182-2000 (201126)	1.07 \pm 0.04	0.93~2.8	0.82 \pm 1.8
	GSB 07-1182-2000 (201124)	1.42 \pm 0.07	0~3.5	1.9 \pm 3.0
铅	GSB 07-1183-2000 (201227)	0.378 \pm 0.017	0~4.8	2.2 \pm 2.7
	GSB 07-1183-2000 (201229)	0.118 \pm 0.008	0~4.2	1.6 \pm 3.0
	GSB 07-1183-2000 (201228)	0.0448 \pm 0.0025	0.45~4.5	1.9 \pm 3.1
镉	GSB 07-1185-2000 (201413)	0.158 \pm 0.006	0~2.5	0.94 \pm 2.0
	GSB 07-1185-2000 (201414)	0.0648 \pm 0.0056	0.46~4.3	2.0 \pm 2.9
	GSB 07-1185-2000 (201411)	0.234 \pm 0.010	0~3.0	1.2 \pm 1.9
镍	GSB 07-1186-2000 (201515)	0.511 \pm 0.031	1.2~3.5	2.4 \pm 1.6
	GSB 07-1186-2000 (201514)	0.778 \pm 0.030	0.13~3.6	1.3 \pm 2.6
	GSB 07-1186-2000 (201513)	1.20 \pm 0.05	0~3.3	1.5 \pm 3.0
铬	GSB 07-1187-2000 (201621)	1.21 \pm 0.05	0.83~4.1	1.6 \pm 2.2
	GSB 07-1187-2000 (201622)	0.700 \pm 0.037	1.3~4.4	2.7 \pm 2.0
	GSB 07-1187-2000 (201623)	1.32 \pm 0.06	0~3.0	0.95 \pm 2.2

结论：8 家实验室分别对浓度为 0.198 mg/L \pm 0.014 mg/L、1.07 mg/L \pm 0.04 mg/L 和 1.42 mg/L \pm 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 0.51%~2.5%、0.93%~2.8%和 0%~3.5%，相对误差最终值分别为 1.6% \pm 2.0%、0.82% \pm 1.8%和 1.9% \pm 3.0%。8 家实验室分别对 0.0448 mg/L \pm 0.0025 mg/L、0.118 mg/L \pm 0.008 mg/L 和 0.378 mg/L \pm 0.017 mg/L 的铅元素标准物质进行测定，相对误差分别为 0.45%~4.5%、0%~4.2%、0%~4.8%。相对误差最终值为 1.9% \pm 3.1%、1.6% \pm 3.0%、2.2% \pm 2.7%。8 家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 0.46%~4.3%、0%~2.5%和 0%~3.0%，相对误差最终值分别为 2.0%±2.9%、0.94%±2.0%和 1.2%±1.9%。8 家实验室分别对 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 1.2%~3.5%、0.13%~3.6%、0%~3.3%。相对误差最终值为 2.4%±1.6%、1.3%±2.6%、1.5%±3.0%。8 家实验室分别对 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 1.3%~4.4%、0.83%~4.1%、0%~3.0%。相对误差最终值为 2.7%±2.0%、1.6%±2.2%、0.95%±2.2%。

综上所述，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%。

2.3.2 实际样品加标测试结果汇总

表 2-6 实际样品加标测试数据汇总表 1

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 (%)
总铜	地下水	5.9	10	92.0~113	99.9±16.4
	地表水	22.44	25	93.2~108	100±9.6
	生活污水	47.5	50	87.8~104	98.2±12.2
可溶性铜	地下水	5.6	10	94.3~108	101±10.8
	地表水	21.9	25	96.4~103	99.8±4.4
	生活污水	47.0	50	98.4~104	100±3.2
总铅	地下水	3.3	5	82.0~124	103±28
	地表水	10.0	12.5	90.4~116	97.8±17.0
	生活污水	23.8	25	89.6~109	101±13.4
可溶性铅	地下水	3.4	5	86.0~112	101±17.4
	地表水	8.0	12.5	88.8~103	98.1±9.0
	生活污水	24.1	25	85.2~103	97.3±11.0
总镉	地下水	0.46	0.5	94.0~116	107±19.4
	地表水	1.01	1.0	94.0~106	99.8±7.4
	生活污水	1.92	2.0	90.5~108	98.1±12.0
可溶性镉	地下水	0.43	0.5	94.0~102	99.0±4.8
	地表水	0.95	1.0	95.0~101	97.8±3.6
	生活污水	1.78	2.0	95.5~103	98.9±5.2
总镍	地下水	6	5	88.0~116	98.0±16.2
	地表水	17	12.5	86.4~112	95.6±15.4
	生活污水	25	25	81.2~104	92.9±15.6
可溶性镍	地下水	6	5	92.0~102	99.3±6.8

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	17	12.5	93.0~106	97.6 \pm 9.4
	生活污水	22	25	80.0~113	99.0 \pm 20.0
总铬	地下水	1.9	2	85.0~115	100 \pm 20.0
	地表水	6.1	5	84.0~116	102 \pm 20.0
	生活污水	10.3	10	87.0~115	98.9 \pm 19.0
可溶性铬	地下水	2.2	2	85.0~110	98.8 \pm 13.8
	地表水	5.8	5	92.0~106	98.3 \pm 8.6
	生活污水	9.7	10	90.0~100	95.8 \pm 7.2

结论：8家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%~113%、93.2%~105%、87.8%~104%；加标回收率最终值 99.9% \pm 16.4%、100% \pm 9.6%、98.2% \pm 12.2%；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%~108%、96.4%~103%、98.4%~102%；加标回收率最终值 101% \pm 10.8%、99.8% \pm 4.4%、100% \pm 3.2%。8家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%~124%、90.4%~116%、89.6%~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%~112%、88.8%~103%、85.2%~103%；加标回收率最终值：101% \pm 17.4%、98.1% \pm 9.0%、97.3% \pm 11.0%。8家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 $\mu\text{g/L}$ 、1.5 $\mu\text{g/L}$ 和 2.0 $\mu\text{g/L}$ ，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% \pm 19.4%、99.8% \pm 7.4%、98.1% \pm 12.0%；分别对可溶性镉元素质量浓度为 0.43 $\mu\text{g/L}$ 、0.94 $\mu\text{g/L}$ 和 1.80 $\mu\text{g/L}$ 的统一实际样品进行加标回收实验，加标浓度分别为 0.2 $\mu\text{g/L}$ 、1.5 $\mu\text{g/L}$ 和 2.0 $\mu\text{g/L}$ ，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% \pm 4.8%、97.8% \pm 3.6%、98.9% \pm 5.2%。8家实验室分别对总镍元素质量浓度为 6 $\mu\text{g/L}$ 、17 $\mu\text{g/L}$ 和 24 $\mu\text{g/L}$ 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 88.0%~116%、86.4%~112%、81.2%~104%，加标回收率最终值 98.0% \pm 16.2%、95.6% \pm 15.4%、92.9% \pm 15.6%；分别对可溶性镍元素质量浓度为 6 $\mu\text{g/L}$ 、17 $\mu\text{g/L}$ 和 22 $\mu\text{g/L}$ 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 92.0%~102%、93.6%~106%、80.0%~113%，加标回收率最终值 99.3% \pm 6.8%、97.6% \pm 9.4%、99.0% \pm 20.0%。8家实验室分别对总铬元素质量浓度为 1.9 $\mu\text{g/L}$ 、6.2 $\mu\text{g/L}$ 和 10.2 $\mu\text{g/L}$ 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 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%。

综上所述，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%~131%。

表 2-7 实际样品加标测试数据汇总表 2

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	低浓度工业废水	98.9	100	94.0~126	106±25.2
总铅		100	100	93.8~110	99.7±10.9
总镉		10.6	10.0	87.7~125	99.2±27.1
总镍		100	100	92.0~112	102±15.7
总铬		199	200	92.0~102	96.7±8.5

结论：6 家实验室分别对总铜、总铅、总镉、总镍、总铬元素质量浓度为 98.9 µg/L、100 µg/L、10.6 µg/L、99.5 µg/L 和 199 µg/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 100 µg/L、100 µg/L、10 µg/L、100 µg/L 和 200 µg/L，加标回收率分别为 94.0%~126%、93.8%~110%、87.7%~125%、92.0%~112%、92.0%~102%；加标回收率最终值 106%±25.2%、99.7%±10.9%、99.2%±27.1%、102%±15.7%、96.7%±8.5%。

综上所述，6 家实验室对低浓度工业废水统一实际样品进行加标重复测定 6 次。5 种目标元素加标回收率范围为 87.7%~126%，加标回收率最终值范围为 72.0%~131%。

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 家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

目标目标元素	检出限 (µg/L)	测定下限 (µg/L)
总铜	0.9	3.6
可溶性铜	0.6	2.4
总铅	0.7	2.8
可溶性铅	0.6	2.4

目标目标元素	检出限 (µg/L)	测定下限 (µg/L)
总镉	0.09	0.36
可溶性镉	0.05	0.20
总镍	1	4
可溶性镍	1	4
总铬	0.6	2.4
可溶性铬	0.5	2.0

3.2 方法精密度

8家实验室对低、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	4.4	6.0
铅	2.5	3.4	3.5
镉	2.5	0.16	0.17
镍	4.3	2	2
铬	6.5	1.7	1.9

8家实验室对低、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 (µg/L)	再现性限 (µg/L)	相对标准偏差 (%)	重复性限 (µg/L)	再现性限 (µg/L)
铜	9.7	5.9	19	9.6	3.0	6.0
铅	23	14	23	35	2.2	9.3
镉	19	1.4	4.6	14	0.19	0.31
镍	11	10	28	12	2	7
铬	13	13	29	21	1.6	4.2

3.3 方法正确度

8家实验室对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	1.6%±2.0%	0.82%±1.8%	1.9%±3.0%
铅	2.2%±2.7%	1.6%±3.0%	1.9%±3.1%
镉	0.94%±2.0%	2.0%±2.9%	1.2%±1.9%
镍	2.4%±1.6%	1.3%±2.6%	1.5%±3.0%
铬	1.6%±2.2%	2.7%±2.0%	0.95%±2.2%

8 家实验室对 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	低浓度工业废水
铜	99.9%±16.4%	100%±9.6%	98.2%±12.2%	106%±25.2%
铅	103%±28%	97.8%±17.0%	101%±13.4%	99.7%±10.9%
镉	107%±19.4%	99.8%±7.4%	98.1%±12.0%	99.2%±27.1%
镍	98.0%±16.2%	95.6%±15.4%	92.9%±15.6%	102%±15.7%
铬	100%±20.0%	102%±20.0%	98.9%±19.0%	96.7%±8.5%

8 家实验室对 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。

附件二

国家生态环境标准征求意见情况汇总处理表

标准名称		水质 铜、铅、镉、镍、铬的测定 石墨炉原子吸收分光光度法				
标准主编单位		辽宁省生态环境监测中心				
序号	标准条款编号	意见内容	提出单位	处理意见及理由	修改前内容	修改后内容
一、国务院有关部门的意见						
		无				
二、地方有关部门、科研机构、高等院校、有关企业及其他单位的意见						
1	标准文本6和编制说明5.5	试剂和材料部分 新制备的初增加电阻率 $\geq 18.2\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ (25℃) 的描述	北京市生态环境监测中心	采纳。依据 GB/T 6682 修改为：实验用水为新制备电导率 $\leq 0.10\text{mS/m}$ (25℃) 的去离子水或同等纯度的水。	除非另有说明，分析时均使用符合国家标准的优级纯试剂，实验用水为新制备的去离子水或同等纯度的水。	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 $\leq 0.10\text{mS/m}$ (25℃) 的去离子水或同等纯度的水。
2	标准文本标题	标题spectrometry应改为Spectrophotometry		采纳。	Water quality—Determination of copper, lead, cadmium, nickel and chromium—Graphite furnace atomic absorption spectrometry	Water quality—Determination of copper, lead, cadmium, nickel and chromium—Graphite furnace atomic absorption spectrophotometry/
3	标准文本和	硫酸铜 (CuSO ₄)。		采纳。	硫酸铜 (CuSO ₄)。	硫酸铜 (CuSO ₄)：w $\geq 99.99\%$ 。

	<p>编制说明</p> <p>5.3</p>	<p>硫酸铅 (PbSO₄)。</p> <p>硫酸镉 (CdSO₄)。</p> <p>硫酸镍 (NiSO₄)。</p> <p>九水合硝酸铬[Cr(NO₃)₃·9H₂O]。</p> <p>标准储备液应采用超高纯试剂配制 (纯度 99.99~99.999%)。依据参见 EPA Method 200.9 《DETERMINATION OF TRACE ELEMENTS BY STABILIZED TEMPERATURE GRAPHITE FURNACE ATOMIC ABSORPTION》 section 7.8</p>			<p>硫酸铅 (PbSO₄)。</p> <p>硫酸镉 (CdSO₄)。</p> <p>硫酸镍 (NiSO₄)。</p> <p>重铬酸钾 (K₂Cr₂O₇)。</p>	<p>硫酸铅 (PbSO₄) : $w \geq 99.99\%$。</p> <p>硫酸镉 (CdSO₄) $w \geq 99.99\%$。</p> <p>硫酸镍 (NiSO₄) : $w \geq 99.99\%$。</p> <p>重铬酸钾 (K₂Cr₂O₇) : $w \geq 99.99\%$。</p>
4	<p>标准文本</p> <p>6.16、6.19、6.22、6.25、6.28</p>	<p>6.16、6.19、6.22、6.25、6.28中于4℃以下冷藏可保存1 a。“1 a”表述在标准中不常见,建议改成“1年或12个月”</p>	<p>生态环境部淮河流域生态环境监督管理局生态环境监测与科学研究中心</p>	<p>未采纳。参考《空间和时间的量和单位》(GB/T 3102.1-1993)以及新发布标准方法《水质 全氟辛基磺酸和全氟辛酸及其盐类的测定 同位素稀释/液相色谱-三重四极杆质谱法》(HJ 1333-2023)、《水质 总氮的测定 气相分子吸收光谱法》(HJ 199-2023代替HJ/T</p>	<p>于4℃以下冷藏可保存1 a。</p>	<p>于4℃以下冷藏可保存1 a。</p>

				199-2005)、《水质 氨氮的测定 气相分子吸收光谱法》(HJ 195-2023代替HJ/T 195-2005)中时间的表达方式,天为d,年为a。		
5	标准文本 6.30和编制 说明5.5.25	标准文本6.30铬标准使用液与编制说明 5.5.25铬标准使用液试剂配置比例不一致,建议进一步核实。	生态环境部淮 河流域生态环 境监督管理局 生态环境部淮 河流域生态环 境监督管理局 生态环境监测 与科学研究中心	采纳。已进一步核实并 统一表述。	6.30铬标准使用液: $\rho(\text{Cr})=0.10 \text{ mg/L}$ 。 移取5.00 mL铬标准中间液 (6.29)于100 mL容量瓶中, 用硝酸溶液I(6.10)定容至 标线,摇匀。转入样品瓶中, 临用现配。 5.5.25 铬标准使用液: $\rho(\text{Cr})=0.10 \text{ mg/L}$ 。移取0.50 mL铬标准中间液(5.5.24) 于100 mL容量瓶中,用硝酸 溶液 I(5.5.8)定容至标线, 摇匀,转入样品瓶中,临用 现配。	6.30铬标准使用液: $\rho(\text{Cr})=0.10 \text{ mg/L}$ 。 移取5.00 mL铬标准中间液(6.29)于1000 mL容量瓶中,用硝酸溶液I(6.10)定容 至标线,摇匀。转入样品瓶中,临用现配。 5.5.25铬标准使用液: $\rho(\text{Cr})=0.10 \text{ mg/L}$ 。 移取5.00 mL铬标准中间液(5.5.24)于1000 mL容量瓶中,用硝酸溶液I(5.5.8)定容 至标线,摇匀。转入样品瓶中,临用现配。
6	标准文本 警告	关于警告,“实验过程中使用的硝酸、过氧化氢和高氯酸具有……”其中“过氧	中国环境科学 研究院	采纳。已删除过氧化氢 和高氯酸	警告:实验过程中使用的硝 酸、过氧化氢和高氯酸具有	警告:实验过程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

		化氢和高氯酸”在文中没有出现，建议删除。	新疆维吾尔自治区生态环境厅		强腐蚀性和强氧化性，试剂配制和样品前处理过程应在通风橱内操作；操作时应按要求佩戴防护器具，避免接触皮肤和衣物。	刺激性，试剂配制和样品前处理过程应在通风橱内操作；操作时应按要求佩戴防护器具，避免接触皮肤和衣物。
7	标准文本 8.2.1	标准中 8.2.1 中提到“弃去初始滤液”，而 HJ 164-2020、HJ 91.1-2019、HJ 91.2-2020 中未明确说明，是否确需弃去初始滤液并明确初始滤液量。	山西省生态环境监测和应急保障中心	采纳。确需弃去初始滤液。参考《水质 镉的测定 火焰原子吸收分光光度法》（HJ 1397—2024）表述。	8.2.1可溶性目标元素样品的保存 样品采集后用滤膜（6.32）过滤，弃去初始滤液，收集所需体积的滤液于样品瓶（7.1）中，每100 mL加入1 mL硝酸（6.1）酸化，14 d内测定。	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pH至1~2，14 d内测定。
8	标准文本 附录C	标准中“10.2 结果表示”中要求“测定结果小数点后位数与方法检出限一致”。标准中“1 适用范围”中明确镍的检出限为 1 ug/L，而标准中“附录 C”表中总镍的值分别为 6.4 ug/L、17.4 ug/L、24.3 ug/L。这里测定结果小数点后位数与方法检出限并不一致。		采纳。“附录C”表中总镍数据修改为测定结果与方法检出限小数点后位数一致。	“附录C.1、C.3”表中总镍的值分别为 6.4ug/L、17.4ug/L、24.3ug/L。可溶性镍的值分别为 6.2ug/L、16.8ug/L、22.2ug/L。	“附录C.1、C.3”表中总镍的值分别为6 ug/L、17 ug/L、24 ug/L。可溶性镍的值分别为6 ug/L、17 ug/L、22 ug/L。

9	标准文本 1	适用范围:建议删除“取样体积为 50 mL, 定容体积为 50 mL”的描述试剂和材料: 具体描述金属标准储备液的配置	上海市环境监测中心	原则采纳。	取样体积为50 mL, 定容体积为50 mL, 进样体积为20 μL 时, 铜、铅、镉、镍和铬的方法检出限分别为	进样体积为20 μL时, 铜、铅、镉、镍和铬的方法检出限分别为 金属标准贮备液配制表述见标准文本 6.16、6.19、6.21、6.24、6.27
10	标准文本 10.1	结果计算与表示:根据质量保证和控制要求, 空白结果需要低于检出限, 所以结果计算无需减去空白样品质量浓度	上海市环境监测中心 河南省生态环境监测和安全中心	未采纳。根据实验验证, 实验室空白及全程序空白中待测元素均低于本方法检出限, 参考相关标准方法及征求意见稿技术审查会专家意见, 均需在计算中减去空白样品的质量浓度。	样品中元素的质量浓度 (μg/L), 按照公式 (1) 计算: $\rho_i = (\rho_{1i} - \rho_{0i}) \times D \quad (1)$ 式中: ρ_i ——样品中可溶性目标元素或目标元素总量 <i>i</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>i</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>i</i> 的质量浓度, μg/L; D ——试样稀释倍数。	样品中元素的质量浓度 (μg/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>i</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元素或总量元素 <i>i</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元素或总量元素 <i>i</i> 的质量浓度, μg/L; D ——试样稀释倍数。

11	标准文本 12.4	质量保证和控制，12.4 中建议加上:或使用质控样。	上海市环境监测中心	采纳。	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。	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。
12	标准文本 6、14.2	征求意见稿中“实验用水”表述不准确，建议全文进行统一界定，精确表述。如第6章中的过程是溶液配制，不是进行实验，因此“实验用水”建议修改为“溶液配制用水”；第14.2条中的“实验用水”建议修改为“去离子水”		采纳。文本已统一表述为实验用水。	实验用水为新制备的去离子水或同等纯度的水。用适量水溶解后，转移至100 mL容量瓶中，用水定容至标线。	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。标准文本中已重新表述。
13	标准文本 8.2.1、8.2.2 编制说明 表6	在第8.2.1条和第8.2.2条增加样品保存14天的保存温度和条件；编制说明表6中增加《城镇污水水质标准检验方法》(CJ/T51-2018)	住房和城乡建设部标准定额司	原则采纳。根据实验结果，样品可常温保存。在文本8.2.1和8.2.2中已列出样品保存条件。《地表水环境监测技术规范》(HJ 91.2-2022)，《地下水监测技术规范》(HJ 164-2020)，《污水监测技术规范》(HJ 91.1-2019)中均未对目标元素样品保存温	标准文本 8.2.1可溶性目标元素样品的保存 样品采集后用滤膜（6.32）过滤，弃去初始滤液，收集所需体积的滤液于样品瓶（7.1）中，每100 mL加入1 mL硝酸（6.1）酸化，14 d内测定。 8.2.2目标元素总量样品的保存	标准文本 8.2.1可溶性元素样品 样品采集后用滤膜（6.32）过滤，弃去初始滤液，收集所需体积的滤液于样品瓶（7.1）中，每100 mL加入1 mL硝酸（6.1）酸化，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pH至1~2，储存于样品瓶（7.6）中，14 d内测定。 编制说明表6

				度进行规定。 在编制说明表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中增加《城镇污水水质标准检验方法》(CJ/T51-2018)相关信息。	样品采集后,每100 mL加入1 mL硝酸(6.1)酸化,储存于样品瓶(7.1)中,14 d内测定。	《城镇污水水质标准检验方法》(CJ/T 51-2018)目标元素:铅;检出限($\mu\text{g/L}$):一;波长(nm):283.3;干燥条件($^{\circ}\text{C/s}$):120/30;灰化条件($^{\circ}\text{C/s}$):550/20;原子化条件($^{\circ}\text{C/s}$):2300/6; 目标元素:镉;检出限($\mu\text{g/L}$):一;波长(nm):228.8;干燥条件($^{\circ}\text{C/s}$):120/30;灰化条件($^{\circ}\text{C/s}$):350/20;原子化条件($^{\circ}\text{C/s}$):2000/6;
14	标准文本 8.3.2.1	在 8.3.2.1 增加注 3:可根据实际情况采用不同材质的消解器皿。	广东省广州生态环境监测中心站	采纳。已删除对消解器皿材料要求,以保证本方法的普适性。	7仪器和设备部分 7.6烧杯:150mL,聚四氟乙烯材质。	7仪器和设备部分 7.6一般实验室常用仪器和设备。
15	标准文本 9.1	将 9.1 部分“仪器参考测量条件”修改为“仪器测量参考工作条件”。		未采纳。结合专家审核意见,参考《水质 铍的测定 火焰原子吸收分光光度法》(HJ 1397—2024)中表述。	9.1 仪器参考测量条件	9.1 仪器参考测量条件
16	标准文本 表1	在表1备注部分增加“或采用其他背景校正方式”。		采纳。在表1备注中增加可采用其他背景校正方式。	注:若采用横向加热塞曼原子吸收仪器,建议原子化温度降低200 $^{\circ}\text{C}$ 。	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 $^{\circ}\text{C}$ ~400 $^{\circ}\text{C}$ 。可采用其他背景校正方式。

17	标准文本 表2	将表2表头修改为“铜、铅、镉、镍和铬标准系列参考浓度”。		采纳。	表2铜、铅、镉、镍和铬标准系列	表2铜、铅、镉、镍和铬标准系列参考浓度
18	标准文本 10.2	将10.2部分“最多保留3位有效数字”修改为“最多保留3位数字”		未采纳。根据《环境监测分析方法标准制订技术导则》HJ168-2020中8.15.5要求结果表达中一般要求小数位数与检出限保持一致，但一般不超过3位有效数字。	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。	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。
19	标准文本 12.2	将12.2相关系数要求修改为 ≥ 0.990 ，理由是：回判率0.995的平方等于0.99，0.990的平方等于0.98，回判率0.98已满足痕量分析的需求		未采纳。本标准中相关系数实验室内和外部验证数据表明，各家实验室（包括两家国产仪器）可以达到 $r \geq 0.995$ ，且目前已发布的石墨炉相关标准中要求相关系数 $r \geq 0.995$ 。文本中相关系数即为开平方后 r 值。	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 。
20	标准文本	建议核实第4页6.30铬标准使用液浓度。	江苏省生态环	采纳。已进一步核实并	6.30铬标准使用液：	6.30铬标准使用液： $\rho(\text{Cr})=0.10\text{mg/L}$ 。

	6.30	理由:按照 6.28~6.30 的步骤依次稀释,标准使用液浓度为 1.0mg/L。	境厅	统一表述。	<p>$\rho(\text{Cr})=0.10 \text{ mg/L}$。</p> <p>移取5.00 mL铬标准中间液 (6.29) 于100 mL容量瓶中,用硝酸溶液 I (6.10) 定容至标线,摇匀。转入样品瓶中,临用现配。</p> <p>5.5.25 铬标准使用液: $\rho(\text{Cr})=0.10 \text{ mg/L}$。移取0.50 mL铬标准中间液 (5.5.24) 于100 mL容量瓶中,用硝酸溶液 I (5.5.8) 定容至标线,摇匀,转入样品瓶中,临用现配。</p>	<p>移取5.00 mL铬标准中间液 (6.29) 于1000 mL容量瓶中,用硝酸溶液 I (6.10) 定容至标线,摇匀。转入样品瓶中,临用现配。</p> <p>5.5.25铬标准使用液: $\rho(\text{Cr})=0.10\text{mg/L}$。</p> <p>移取5.00 mL铬标准中间液(5.5.24)于1000 mL容量瓶中,用硝酸溶液 I (5.5.8) 定容至标线,摇匀。转入样品瓶中,临用现配。</p>
21	标准文本 8.3.2.1	建议在第5页8.3.2.1电加热消解中补充沉淀物的处理方法。理由:样品中悬浊物含量较高时不易消解,可能会产生沉淀物。		采纳。在8.3.1中补充沉淀物的处理方法。	/	<p>在8.3.1增加表述:</p> <p>若试样中有不溶颗粒,可静置、离心或经滤膜 (6.33) 过滤后,取澄清液贮存于样品瓶中。</p>

22	标准文本 表1	建议将第5页表1第1行光源名称分别修改为铜空心阴极灯、铅空心阴极灯、镉空心阴极灯、镍空心阴极灯、铬空心阴极灯；将第5行删除。理由:光源名称应补充完整，第5行与第1行重复。		采纳。	/	光源名称分别修改为铜空心阴极灯、铅空心阴极灯、镉空心阴极灯、镍空心阴极灯、铬空心阴极灯（相关表述见标准文本表1）
23	标准文本 8.3.2.2	标准中“8.3.2.2 微波消解完毕，将消解液移至烧杯中,置于电加热设备上赶酸”，建议增加一种方法：将消解罐放在赶酸仪中赶酸(目前已有赶酸仪，消解罐可以直接放赶酸仪上进行赶酸)。	江西省生态环境厅	采纳。文本中电加热设备已包含赶酸仪。	/	文本中电加热设备已包含赶酸仪。本标准对电加热设备的要求为：具有温控功能，温控范围90℃~200℃。
24	标准文本 附录C	按照 HJ168 “A.6.2” 要求，重复性限 r 和再现性限 R 小数位数应与检出限保持一致，但一般不超过 2 位有效数字。标准文本中部分有效数字保留不符合规定，建议重新确认和修改。	辽宁省大连生态环境监测中心	采纳。	/	已修改为“重复性限和再现性限小数位数与检出限保持一致，最多两位有效数字”（相关数据见标准文本附录 C 及编制说明附件一中 2.2 方法精密度数据汇总。）
25	标准文本 6.16~6.30	标准文本“6.16~6.30”中提到“样品瓶”，未明确此样品瓶具体规格以及是否需要应用“7.1”中样品瓶。		采纳。对文本“6.16~6.30”中提到“样品瓶”修改为“聚乙烯或相当材质样品瓶”	文本“6.16~6.30”中表述为“样品瓶”	文本“6.16~6.30”中表述的“样品瓶”修改为“聚乙烯或相当材质样品瓶”

26	标准文本 8.3.2.1	建议在 8.3.2 中，“可静置或经滤膜过滤后”更改为“可静置或离心或经滤膜过滤后”	青海省生态环境厅	采纳。8.3.2中已增加离心表述。	若试样中有不溶颗粒，可静置或经滤膜（6.32）过滤后，取澄清液贮存于样品瓶中。	若试样中有不溶颗粒，可静置、离心或经滤膜（6.33）过滤后，取澄清液贮存于样品瓶中。
27	标准文本 表2	建议第 6 页表 2 中将“表 2 铜、铅、镉、镍和铬标准系列”更改为“表 2 铜、铅、镉、镍和铬推荐标准系列”，“标准系列浓度(ug/L)”修改为“推荐标准系列浓度(ug/L)”		采纳。对表2相应文字进行了修改，重新表述。	表2铜、铅、镉、镍和铬标准系列 标准系列浓度（ $\mu\text{g/L}$ ）	表2铜、铅、镉、镍和铬标准系列参考浓度 标准系列参考浓度（ $\mu\text{g/L}$ ）
28	标准文本	前言部分应添加本标准体例格式的规范性文件。单位格式应进一步规范，例如:m1和 mL 镍的结果表示全文应一致。	水利部国际合作与科技司	采纳。	/	对文本及编制说明进行规范表述，毫升均以“m1”表述。
29	标准文本	建议复核文本前后的一致性，如“水”“自来水”“实验用水”等概念不清，应进一步精确描述实验步骤。		采纳。复核文本前后保证表述统一。	实验用水为新制备的去离子水或同等纯度的水。 用适量水溶解后，转移至 100mL容量瓶中，用水定容至标线。	依据GB/T 6682修改为：实验用水为新制备电导率 $\leq 0.10 \text{ mS/m}$ （25℃）的去离子水或同等纯度的水。标准文本中实验过程中使用的“水”均表述为“实验用水”。

30	标准文本 1	建议复核“1 适用范围”中“进样体积为20u1时，铜、铅、镉……测定下限分别为3.6µg/L、2.8ug/L、0.36ug/L”，尤其是铜、镉是否可达。理由：《生活饮用水标准检验方法》(GB/T5750.6-2023)中无火焰法，同样进样体积为20u1时，铜、铅、镉最低检测质量分别为5ug/L、2.5ug/L、0.5ug/L，与本方法相差较大。		采纳。对本方法检出限进行了复核。《生活饮用水标准检验方法》(GB/T5750.6-2023)中无火焰法铜、铅、镉最低检测质量分别为5ug/L、2.5ug/L、0.5ug/L，最低检测质量涵义与测定下限相对应。	/	验证数据见编制说明P70中8家实验室方法检出限和测定下限汇总表。P139表2-1中已分别列述可溶性、总量目标元素检出限。
31	标准文本 6	建议明确“6 试剂和材料”中实验用水电导率、试剂状态(粉末还是溶液)。如硫酸铜是无水硫酸铜还是硫酸铜溶液等。		采纳。	实验用水为新制备的去离子水或同等纯度的水。 硫酸铜 (CuSO ₄)。 硫酸铅 (PbSO ₄)。 硫酸镉 (CdSO ₄)。 硫酸镍 (NiSO ₄)。 重铬酸钾 (K ₂ Cr ₂ O ₇)。	实验用水为新制备电导率≤0.10mS/m (25℃) 的去离子水或同等纯度的水。 硫酸铜 (CuSO ₄)。 硫酸铅 (PbSO ₄)。 硫酸镉 (CdSO ₄)。 硫酸镍 (NiSO ₄)。 重铬酸钾 (K ₂ Cr ₂ O ₇)。
32	标准文本 5.1	标准 5.1 中的基体改进剂应在文中进行说明。		采纳。	/	在文本表1、6.14、6.15、6.16中已明确列述基体改进剂及使用方式。

33	编制说明 7.1.3	精密度测试所选样品的浓度均在给定曲线中间浓度以下，应补充曲线中间点浓度以上部分的测试数据。		采纳。	/	编制说明P50~P51及P67~P68已列述标准编制单位及8家实验室单位曲线中间点浓度精密度测试数据。
34	标准文本 附录C	建议复核附录 C 总铬和可溶性铬有关数据，一般来说，可溶性铬不应高于总铬的浓度。		采纳。对附录C总铬和可溶性铬有关数据进行复核。数据差异可能是测量误差导致。	地下水总铬测定平均值为： 1.9 μg/L 地下水可溶性铬测定平均值为： 2.2 μg/L	已复核附录C中总铬和可溶性铬有关数据，数据差异可能是测量误差导致。
三、生态环境部有关归口业务司局的意见						
35	标准文本 8.3.2.2	关于 8.3.2.2，“注：可根据消解罐的体积适当调整取样体积和酸的加入量”，建议增加：8.3.2.1 节注 1、注 2 内容（适当调整取样、定容体积及酸用量），或“注 2 同 8.3.2.1 节注 1、注 2”。	中国环境科学研究院	采纳。	8.3.2.2注：可根据消解罐的体积适当调整取样体积和酸的加入量。	8.3.2注：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。
36	标准文本 8.4	关于 8.4，“……用水代替样品……”文中多次提到“水”，“水”的表述不够严谨，建议修改为“实验用水”。	中国环境科学研究院	采纳。文本已统一表述为实验用水。	8.4空白试样的制备 用水代替样品，按照与试样制备（8.3）相同的步骤制备空白试样。	8.4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。
37	编制说明 表1-47~表	关于编制说明，部分数据有效位数未跟标准中检出限保持一致。如 97 页表 1-47 中		采纳。	表1-47~表1-70中镍的数据有效位数未跟标准中检出限保	对编制说明镍的数据进行核实，镍的数据有效位数与检出限小数点位数保持一致。

	1-70	镍的数据等多处。建议检出限小数点位数保持一致。			持一致。	具体数据见编制说明P98表1-53~表1-82。
38	标准文本 1	因实际样品浓度不同取样体积和定容体积会有调整且不会影响检出限,故建议去掉适用范围中关于体积的要求,参照HJ1193-2021。	中国环境监测 总站	采纳。	取样体积为50 mL,定容体积为50 mL,进样体积为20 μ L时,铜、铅、镉、镍和铬的方法检出限分别为	总铜、总铅、总镉、总镍和总铬的方法检出限分别为0.9 μ g/L、0.7 μ g/L、0.09 μ g/L、1 μ g/L和0.6 μ g/L,测定下限分别为3.6 μ g/L、2.8 μ g/L、0.36 μ g/L、4 μ g/L和2.4 μ g/L;测定可溶性铜、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 μ g/L、0.6 μ g/L、0.05 μ g/L、1 μ g/L和0.5 μ g/L,测定下限分别为1.6 μ g/L、2.4 μ g/L、0.20 μ g/L、4 μ g/L和2.0 μ g/L。
39	标准文本 1	标准文中所列内容测定了可溶性元素和元素总量,但编制说明中同种元素两者检出限并不完全相同,建议分别说明或者在附录中列出。		采纳。	/	已按要求在标准文本中进行修改,将可溶性和总量的检出限分开表述。
40	标准文本 6	对“试剂和材料”部分,相关实验用水的规定建议参照GB/T 6682实验室用水分类进行表述。		采纳。依据 GB/T 6682 修改为:实验用水为新制备电导率 ≤ 0.10 mS/m (25 $^{\circ}$ C)的去离子水或同等纯度的水。	除非另有说明,分析时均使用符合国家标准的优级纯试剂,实验用水为新制备的去离子水或同等纯度的水。	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 $^{\circ}$ C)的去离子水或同等纯度的水。
41	标准文本 6.1、6.2、	文本中 ρ 的表达式不统一,有的加了分子式(有的没有),建议根据相关规定,统		已对文本中 ρ 进行统一表述,液态纯物质表述	/	硝酸(HNO ₃): $\rho=1.42$ g/mL, $w \in [65\%, 69\%]$ 。

	6.13~6.30	一文本中 ρ 的表述。		为 ρ 后未加分子式，配制试剂表述为 ρ 后加分子式。		盐酸（HCl）： $\rho=1.19\text{ g/mL}$ ， $w\in[36\%, 38\%]$ 。 磷酸氢二铵溶液 I： $\rho[(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4]=10\text{ g/L}$ 。 铜标准贮备液： $\rho(\text{Cu})=1000\text{ mg/L}$ 。
42	标准文本 11	文本中“11 准确度”的内容过于繁杂，建议简化相关做法建议参考 HJ 1211-2021。		采纳。参考《固体废物无机元素的测定 波长色散 X射线荧光光谱法》（HJ 1211-2021）及《土壤和沉积物 19种金属元素总量的测定 电感耦合等离子体质谱法》（HJ 1315-2023）对文本中“11 准确度”的内容简化表述。	见征求意见稿“11准确度”	见标准文本 11.1,11.2 和附录 C 中表 C.1。
43	标准文本 附录C	建议文本中重复性限和再现性限的保留位数按照 HJ168-2020 规定设置，且与各元素检出限统一，即“重复性限和再现性限小数位数与检出限保持一致，最多两位有效数字”。		采纳。已修改为“重复性限和再现性限小数位数与检出限保持一致，最多两位有效数字”	/	已修改为“重复性限和再现性限小数位数与检出限保持一致，最多两位有效数字”（相关数据见标准文本附录 C 及编制说明附件一中 2.2 方法精密度数据汇总。）
44	标准文本 12.4	文本中“质量控制和质量保证”12.4 部分，加标回收率 70%~130%是的确定依据不明确。在编制说明中，对方法验证数		采纳。统计本标准所有验证数据加标回收率范	/	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

	编制说明 5.8	据进行汇总,可得加标回收率范围小于文本中给出的范围(见编制说明表 3-5、3-6),建议进一步明确。		围在80.0%~124%,为保证本方法的普适性,适当放宽加标回收率的要求,确定加标回收率应控制在70%~130%。		基体加标样品或有证标准物质。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。 编制说明 5.10 质量保证和质量控制中表述为:通过编制组及 8 家实验室验证结果表明,实际样品加标回收率结果为 80.0%~124%,为保证本方法的普适性,适当放宽加标回收率的要求,因此本方法对正确度要求:每批(20 个)样品至少测定 1 个基体加标样或有证标准物质。样品数量少于 20 个时,应至少测定 1 个基体加标样品或有证标准物质。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。
45	编制说明 1	《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)》适用范围明确,该标准适用于地表水、地下水和生活污水中铜、铅、镉、镍、铬的测定。依据该标准编制说明第 9 页“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”,建议进一步论证该标准是否适用于工业废水。	水生态环境司	采纳。进一步在实验室内和实验室间开展低浓度工业废水验证,本标准虽适用于部分低浓度工业废水,但测定大部分工业废水时均需要进行稀释,误差较大,且对石墨管损耗过大,工	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	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

				业废水已有更适用的、经典的分析方法，故不建议将本标准方法用于工业废水。		
四、通过生态环境部政府网站留言、寄送信函等方式提出的意见						
46	标准文本 1	新方法的检出限很低，是否国产仪器可以达到？如果不能，对于欠发达地区的区县站来说扩新方法存在很大困难。建议提供方法编制过程中的全套操作视频供大家学习。		采纳。本标准验证仪器包括国产石墨炉原子吸收分光光度计，性能可以满足本标准使用。	/	编制说明附件一中表1-2消解方式及使用仪器情况有国产石墨炉原子吸收分光光度计规格型号的表述。编制说明7.2.2中表56列述了国产仪器验证的检出限和测定下限结果。
47	标准文本 1	检出限太低，不利于实际操作，难以判断待测元素是否真实存在。		采纳。	/	本标准检出限经由8家实验室验证后确定。编制说明7.2.2中表56列述了8家验证单位的检出限和测定下限验证结果。
48	标准文本 6.18、6.21、 6.24、6.27、 6.30	重金属使用液的酸度比较高，是否考虑到石墨管寿命太短耗材成本高的问题。		采纳。方法制定过程中已考虑酸对石墨管寿命的影响，本实验室验证过程中每根石墨管可以至少使用500次。《地表水环境质量监测技术规范》（HJ 91.2-2022），《地下水监测技术规范》（HJ 164-2020），	/	经方法制定单位和8家实验室验证，目标元素标准使用液的酸度对石墨管使用寿命影响很小。

				《污水监测技术规范》 (HJ 91.1-2019)中要求 样品保存剂加入量为： 加HNO ₃ 使其含量达到 1%。可知样品酸度与本 标准目标元素标准使用 液的酸度一致。		
49	标准文本 1	本标准上写的适用于地表水、地下水、生活污水，请问包括生活污水处理厂的进水和出水、工业污水处厂的进水和出水、综合污水处厂的进水和出水等废水吗？（如果不能测某一类污水处理厂的水，建议包括或明确，因为《城镇污水处理厂污染物排放标准》（GB 18918-2002）中有铅、镉等的测定需求。）		采纳。经专家论证及实 验室验证，本标准适用 范围为地表水、地下水 和生活污水铜、铅、镉、 镍、铬的测定。《城镇 污水处理厂污染物排放 标准》（GB 18918-2002） 中铅、镉测定推荐的方 法为火焰原子吸收分光 光度法（螯合萃取）。	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。	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。
50	标准文本 1	但《城镇污水处理厂污染物排放标准》 （GB 18918-2002）铅镉的方法是，GB 7475-1987 原子吸收分光光度法（螯合萃 取法）和 GB 7471-1987 双硫脲分光光度 法。意思是必须用这两个方法吗？可不 可以用其他国标方法呢？建议明确		采纳。	/	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。根据实际 需要，选择相应的标准方法。

51	标准文本 3	消解是必须进行了吗，如果样品较为干净，直接上机也能做出来，还需要消解吗？建议明确		采纳。	/	建议参考标准文本3 术语和定义中可溶性元素和总量元素的定义确定样品是否需要消解。
52	标准文本 表1	背景校正方法可以用氘灯校正吗？还是说必须按照标准用纵向塞曼校正？建议明确如果设备不具备塞曼校正功能，是否意味着必须换设备？		采纳。在表1备注中增加可采用其他背景校正方式。	注：若采用横向加热塞曼原子吸收仪器，建议原子化温度降低200℃。	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。
53	标准文本 表1	干燥、灰化、原子化等温度和时间，是仅供参考，可以根据自身设备性能调整？还是说必须按照标准做？不能随意调整？建议明确		采纳。	/	本标准所述仪器工作条件为仪器测量参考工作条件，可以根据实际情况调整。
54	标准文本 表1	基体改进剂是否必须加？还是说可以视情况加或者不加？建议明确		采纳。	/	建议参考标准文本5.1中表述： 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。 浓度低于500 mg/L的钾、钙、钠、镁、铁和锌对测定不产生干扰。 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。 如样品中存在上述干扰可通过加入基体改进剂以去除；建议实际使用中加入基体改进剂以避免干扰。

55	标准文本 表1	仪器参考条件是仅供参考,还是可以根据自身设备性能改变仪器条件? 建议明确		采纳。	/	本标准所述仪器工作条件为仪器测量参考工作条件,可以根据实际情况调整。
56	标准文本 表1	标准所列出的仪器原子化条件是采用电流控制时的升温方式吗? 建议明确。如果设备有光控升温方式,可以使用吗? (光控升温方式原子化条件和电流控制不一样,是否会被说不按照标准做?)		采纳。	/	本标准所述仪器工作条件为仪器测量参考工作条件,可以根据实际情况调整。
57	标准文本 表1	不同的原子化条件,出峰时间不一样,即便同样的原子化条件,出峰时间也可能不一样,假如标样出峰在1s处,样品出峰时间也必须在1s处吗? 还是说有标准规定在多大时间范围内可接受?		采纳。	/	本标准所述仪器工作条件为仪器测量参考工作条件,可以根据实际情况调整。
58	标准文本 表2	标准中的标准系列是仅供参考,可以根据自身设备灵敏度性能延展或缩小标准系列? 还是说必须按照标准系列来配制,不得延展或缩小? 建议明确		采纳。	/	本标准所述目标元素标准系列为目标元素标准系列参考浓度。
59	标准文本 10.2	样品检测结果小于或等于检出限时,如何表示? 建议明确		采纳。	/	按照相应的标准规定执行。如《地表水环境监测技术规范》(HJ 91.2-2022),《地下水监测技术规范》(HJ 164-2020),《污水监测技术规范》(HJ 91.1-2019)中规定:当测定结果低于分析方法检出限时,报使用的“方法检出限”,并加标志位“L”表示。《环境监测质量管理技术

						导则》（HJ 630-2011）中规定：监测结果低于方法检出限时，用“ND”表示，并注明“ND”表示未检出，同时给出方法检出限值。
60	标准文本 10.2	样品检测结果小于测定下限，大于检出限时，如何表示？建议明确		采纳。	/	按照标准文本10结果计算与表示执行。
61	/	我单位原有的方法是“石墨炉原子吸收法测定镉、铜和铅（B）《水和废水监测分析方法》（第四版）（增补版）国家环境保护总局（2002年）第三篇综合指标和无机污染物”，现在新方法出来了，我单位是进行方法变更，还是扩项呢？		采纳。	/	按照检验检测机构资质认定相关规定执行。
62	标准文本 10.2	如果样品未检出，还需要做平行样或加标吗？（因为样品未检出时，结果本身不确定性很大，做平行样就没有意义）		采纳。	/	按照标准文本12质量保证和质量控制执行。
63	标准文本 1	标准编制说明中去掉了工业废水的检测范围，是否意味着本标准不能用于检测工业废水。那么《城镇污水处理厂污染物排放标准》（GB 18918-2002）中有铅、镉等的测定就必须按照执行标准说的GB 7475-1987 原子吸收分光光度法（螯合萃取法）（次方法文本描述的适用范围为地下水和清洁地表水。文本中不包括城镇污		采纳。经专家论证及实验室验证，本标准适用于地表水、地下水、生活污水和低浓度工业废水中铜、铅、镉、镍、铬的测定。	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。	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。

		水，但执行标准又说可以用？）和 GB 7471-1987 双硫脲分光光度法这两个方法吗？执行标准中所列方法是参考方法，还是必须执行的方法？可以使用《水和废水监测分析方法》（第四版）方法吗（该方法文本描述为适用于地下水、清洁地表水）？				
64	标准文本 1	编制说明中表 6 中，“石墨炉原子吸收法测定镉、铜和铅（B）《水和废水监测分析方法》（第四版）（增补版）国家环境保护总局（2002 年）第三篇 综合指标和无机污染物”铅的检出限为 1ug/L、镉的检出限为 0.1ug/L，该说法是否正确？因为《水和废水监测分析方法》（第四版）上边描述的是铅的适用浓度范围为 1-5ug/L、镉的适用浓度范围为 0.1-2ug/L，适用浓度范围的最低点（铅 1ug/L、镉 0.1ug/L）应该理解为检出限还是测定下限？		采纳。	/	建议参考本标准文本1 适用范围及编制说明P14。
65	标准文本 1	石墨炉原子吸收法测定镉、铜和铅（B）《水和废水监测分析方法》（第四版）（增补版）国家环境保护总局（2002 年）第三篇 综合指标和无机污染物”上边描述的		采纳。	/	建议参考本标准文本1 适用范围及编制说明P14。

		是铅的适用浓度范围为 1-5ug/L，此处是否存在不合理？因为参考了其他标准，铅的测定范围都在 10-100ug/L 之间。《水和废水监测分析方法》（第四版）铅 1-5ug/L 的范围，仪器灵敏度无法满足，如果按照 1-5ug/L 配制的标准系列，上机后吸光度都会很小，难以保证准确度。				
66	标准文本表2	石墨炉原子吸收法测定镉、铜和铅（B）《水和废水监测分析方法》（第四版）（增补版）国家环境保护总局（2002年）第三篇“综合指标和无机污染物”上边描述的铅、镉、铜标准系列均为 0-2ug/mL，此处是否存错误？		采纳。	/	建议参考本标准文本表2铜、铅、镉、镍和铬标准系列参考浓度。

五、征求意见单位名单及返回意见情况：

序号	发送征求意见稿单位名称	是否复函	是否提出书面意见	备注
1	住房和城乡建设部办公厅	是	是	
2	交通运输部办公厅	是	否	
3	水利部办公厅	是	是	
4	北京市生态环境局	是	否	
5	天津市生态环境局	是	否	
6	河北省生态环境厅	是	—	
7	山西省生态环境厅	是	否	

8	内蒙古自治区生态环境厅	是	否	
9	辽宁省生态环境厅	是	否	
10	吉林省生态环境厅	是	否	
11	黑龙江省生态环境厅	是	—	
12	上海市生态环境局	是	否	
13	江苏省生态环境厅	是	是	
14	浙江省生态环境厅	是	否	
15	安徽省生态环境厅	是	—	
16	福建省生态环境厅	是	—	
17	江西省生态环境厅	是	是	
18	山东省生态环境厅	是	—	
19	河南省生态环境厅	是	否	
20	湖北省生态环境厅	是	—	
21	湖南省生态环境厅	是	—	
22	广东省生态环境厅	是	—	
23	广西壮族自治区生态环境厅	是	否	
24	海南省生态环境厅	是	—	
25	重庆市生态环境局	是	—	
26	四川省生态环境厅	是	否	
27	贵州省生态环境厅	是	否	
28	云南省生态环境厅	是	否	
29	西藏自治区生态环境厅	是	否	

30	陕西省生态环境厅	是	否	
31	甘肃省生态环境厅	是	—	
32	青海省生态环境厅	是	是	
33	宁夏回族自治区生态环境厅	是	—	
34	新疆维吾尔自治区生态环境厅	是	是	
35	新疆生产建设兵团生态环境局	是	否	
36	生态环境部淮河流域生态环境监督管理局	是	是	
37	生态环境部珠江流域南海海域生态环境监督管理局	是	否	
38	生态环境部太湖流域东海海域生态环境监督管理局	是	否	
39	生态环境部海河流域北海海域生态环境监督管理局	是	—	
40	生态环境部长江流域生态环境监督管理局	是	—	
41	生态环境部松江流域生态环境监督管理局	是	—	
42	生态环境部黄河流域生态环境监督管理局	是	否	
43	生态环境部淮河流域生态环境监督管理局生态环境监测与科学研究中心	是	是	
44	生态环境部珠江流域南海海域生态环境监督管理局生态环境监测与科学研究中心	是	—	
45	生态环境部太湖流域东海海域生态环境监督管理局生态环境监测与科学研究中心	是	—	
46	生态环境部海河流域北海海域生态环境监督管理局生态环境监测与科学研究中心	是	—	
47	生态环境部长江流域生态环境监督管理局生态环境监测与科学研究中心	是	—	
48	生态环境部松江流域生态环境监督管理局生态环境监测与科学研究中心	是	—	
49	生态环境部黄河流域生态环境监督管理局生态环境监测与科学研究中心	是	—	
50	北京市生态环境监测中心	是	否	
51	天津市生态环境监测中心	是	否	

52	河北省生态环境监测中心	是	—	
53	山西省生态环境监测和应急保障中心	是	是	
54	内蒙古自治区生态环境监测中心	是	—	
55	辽宁省生态环境监测中心	是	否	
56	吉林省生态环境监测中心	是	—	
57	黑龙江省生态环境监测中心	是	—	
58	上海市环境监测中心	是	是	
59	江苏省环境监测中心	是	是	
60	浙江省生态环境监测中心	是	—	
61	安徽省生态环境监测中心	是	—	
62	福建省环境监测中心站	是	—	
63	江西省生态环境监测中心	是	—	
64	山东省生态环境监测中心	是	—	
65	河南省生态环境监测与安全中心	是	是	
66	湖北省生态环境监测中心站	是	—	
67	湖南省生态环境监测中心	是	—	
68	广东省生态环境监测中心	是	—	
69	广西壮族自治区生态环境监测中心	是	—	
70	海南省生态环境监测中心	是	—	
71	重庆市生态环境监测中心	是	—	
72	四川省生态环境监测总站	是	—	
73	贵州省生态环境监测中心	是	—	

74	云南省生态环境监测中心	是	否	
75	西藏自治区生态环境监测中心	是	否	
76	陕西省环境监测中心站	是	—	
77	甘肃省环境监测中心站	是	—	
78	青海省生态环境监测中心	是	—	
79	宁夏回族自治区生态环境监测中心	是	—	
80	新疆维吾尔自治区环境监测总站	是	—	
81	新疆生产建设兵团生态环境第一监测站	是	否	
82	上海市浦东新区环境监测站	否	—	
83	河北省石家庄生态环境监测中心	否	—	
84	山西省太原生态环境监测中心	否	—	
85	内蒙古自治区呼和浩特生态环境监测站	否	—	
86	辽宁省沈阳生态环境监测中心	否	—	
87	吉林省长春生态环境监测中心	否	—	
88	黑龙江省哈尔滨生态环境监测中心	否	—	
89	江苏省南京环境监测中心	否	—	
90	浙江省杭州生态环境监测中心	是	否	
91	安徽省合肥生态环境监测中心	否	—	
92	福建省福州环境监测中心站	否	—	
93	江西省南昌生态环境监测中心	否	—	
94	山东省济南生态环境监测中心	否	—	
95	河南省郑州生态环境监测中心	否	—	

96	湖北省生态环境厅武汉生态环境监测中心	否	—	
97	湖南省长沙生态环境监测中心	否	—	
98	广东省广州生态环境监测中心站	是	是	
99	广西壮族自治区南宁生态环境监测中心	否	—	
100	海南省海口生态环境监测中心	否	—	
101	四川省成都生态环境监测中心站	否	—	
102	贵州省贵阳生态环境监测中心	否	—	
103	云南省生态环境厅驻昆明市生态环境监测站	否	—	
104	拉萨市环境监测站	否	—	
105	西安市环境监测站	否	—	
106	甘肃省兰州生态环境监测中心	否	—	
107	西宁市生态环境监测站	否	—	
108	银川市生态环境监测站	否	—	
109	乌鲁木齐市环境监测中心站	否	—	
110	辽宁省大连生态环境监测中心	是	是	
111	山东省青岛生态环境监测中心	否	—	
112	浙江省宁波生态环境监测中心	否	—	
113	福建省厦门环境监测中心站	否	—	
114	广东省深圳生态环境监测中心站	否	—	
115	河北省秦皇岛生态环境监测中心	否	—	
116	河北省唐山生态环境监测中心	否	—	
117	河北省保定生态环境监测中心	否	—	

118	河北省邯郸生态环境监测中心	否	—	
119	山西省长治生态环境监测中心	否	—	
120	山西省临汾生态环境监测中心	否	—	
121	山西省阳泉生态环境监测中心	否	—	
122	山西省大同市生态环境监测中心	否	—	
123	内蒙古自治区包头生态环境监测站	否	—	
124	内蒙古自治区赤峰生态环境监测站	否	—	
125	辽宁省鞍山生态环境监测中心	否	—	
126	辽宁省抚顺生态环境监测中心	否	—	
127	辽宁省本溪生态环境监测中心	否	—	
128	辽宁省锦州生态环境监测中心	否	—	
129	吉林省吉林生态环境监测中心	否	—	
130	黑龙江省牡丹江生态环境监测中心	否	—	
131	黑龙江省齐齐哈尔生态环境监测中心	否	—	
132	黑龙江省大庆生态环境监测中心	否	—	
133	江苏省苏州环境监测中心	否	—	
134	江苏省南通环境监测中心	否	—	
135	江苏省连云港环境监测中心	否	—	
136	江苏省无锡环境监测中心	否	—	
137	江苏省常州环境监测中心	否	—	
138	江苏省扬州环境监测中心	否	—	
139	江苏省徐州环境监测中心	否	—	

140	浙江省温州生态环境监测中心	否	—	
141	浙江省嘉兴生态环境监测中心	否	—	
142	浙江省绍兴生态环境监测中心	否	—	
143	浙江省台州生态环境监测中心	否	—	
144	浙江省湖州生态环境监测中心	否	—	
145	安徽省马鞍山生态环境监测中心	否	—	
146	安徽省芜湖生态环境监测中心	否	—	
147	福建省泉州生态环境监测中心站	否	—	
148	江西省九江生态环境监测中心	否	—	
149	山东省烟台生态环境监测中心	否	—	
150	山东省淄博生态环境监测中心	否	—	
151	山东省泰安生态环境监测中心	否	—	
152	山东省威海生态环境监测中心	否	—	
153	山东省枣庄生态环境监测中心	否	—	
154	山东省济宁生态环境监测中心	否	—	
155	山东省潍坊生态环境监测中心	否	—	
156	山东省日照生态环境监测中心	否	—	
157	河南省洛阳生态环境监测中心	否	—	
158	河南省安阳生态环境监测中心	否	—	
159	河南省焦作生态环境监测中心	否	—	
160	河南省开封生态环境监测中心	否	—	
161	河南省平顶山生态环境监测中心	否	—	

162	湖北省生态环境厅荆州生态环境监测中心	否	—	
163	湖北省生态环境厅宜昌生态环境监测中心	否	—	
164	湖南省岳阳生态环境监测中心	否	—	
165	湖南省湘潭生态环境监测中心	否	—	
166	湖南省张家界生态环境监测中心	否	—	
167	湖南省株洲生态环境监测中心	否	—	
168	湖南省常德生态环境监测中心	否	—	
169	广东省湛江生态环境监测中心站	否	—	
170	广东省珠海生态环境监测中心	否	—	
171	广东省汕头生态环境监测中心	否	—	
172	广东省佛山生态环境监测中心	否	—	
173	广东省中山生态环境监测中心	否	—	
174	广东省韶关生态环境监测中心	否	—	
175	广西壮族自治区桂林生态环境监测中心	否	—	
176	广西壮族自治区北海生态环境监测中心	否	—	
177	广西壮族自治区柳州生态环境监测中心	否	—	
178	海南省三亚生态环境监测中心	否	—	
179	四川省绵阳生态环境监测中心	否	—	
180	四川省攀枝花生态环境监测中心	否	—	
181	四川省泸州生态环境监测中心	否	—	
182	四川省宜宾生态环境监测中心	否	—	
183	贵州省遵义生态环境监测中心	否	—	

184	云南省生态环境厅驻曲靖市生态环境监测站	否	—	
185	咸阳市环境监测站	否	—	
186	延安市环境保护监测站	否	—	
187	宝鸡市环境监测中心站	否	—	
188	铜川市环境监测站	否	—	
189	甘肃省金昌生态环境监测中心	否	—	
190	石嘴山市环境监测站	否	—	
191	克拉玛依市环境科研监测中心站	否	—	
192	中国科学院生态环境研究中心	是	—	
193	生态环境部环境应急与事故调查中心	是	否	
194	中国环境科学研究院	是	是	
195	中国环境监测总站	是	是	
196	生态环境部环境发展中心	是	—	
197	生态环境部南京环境科学研究所	是	否	
198	生态环境部华南环境科学研究所	是	否	
199	生态环境部环境工程评估中心	是	否	
200	国家海洋环境监测中心	是	—	
201	国家环境分析测试中心	是	—	
202	河北环境工程学院	是	—	
203	生态环境部法规与标准司	是	—	
204	生态环境部水生态环境司	是	是	
205	生态环境部大气环境司	是	—	

206	生态环境部土壤生态环境司	是	否	
207	生态环境部环境影响评价与排放管理司	是	否	
208	生态环境部生态环境执法局	是	否	
六、附加说明				
收到反馈意见数目：66条；采纳和原则采纳意见61条，占92.4%，未采纳意见5条，占7.6%。				