

附件五：

《水质 铊的测定 石墨炉原子吸收分光光度法》  
(征求意见稿) 编制说明

《水质 铊的测定 石墨炉原子吸收分光光度法》标准编制组

二〇一二年六月

项目名称：水质 铊的测定 石墨炉原子吸收分光光度法

项目统一编号：950

承担单位：上海市环境监测中心

编制组成员：谢争 陈丰 刘芳 王燕萍 马微 徐非 王琳

标准所技术管理负责人：戴天有、王宗爽

标准处项目负责人：谷雪景

# 目 录

1	项目背景.....	1
1.1	任务来源.....	1
1.2	工作过程.....	1
2	标准制订的必要性分析.....	2
2.1	铊的环境危害.....	2
2.2	相关环保标准和环保工作的需要.....	3
2.3	铊分析方法的最新研究进展.....	3
3	国内外相关分析方法研究.....	5
3.1	主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究.....	5
3.2	国内相关分析方法研究.....	6
4	标准制修订的基本原则和技术路线.....	6
4.1	标准制修订的基本原则.....	6
4.2	标准的适用范围和主要技术内容.....	6
4.3	标准制修订的技术路线.....	6
5	方法研究报告.....	8
5.1	方法研究的目标.....	8
5.2	规范性引用文件.....	9
5.3	方法原理.....	9
5.4	试剂和材料.....	9
5.5	仪器和设备.....	10
5.6	样品.....	10
5.7	分析步骤.....	11
5.8	结果计算.....	17
5.9	精密度和准确度.....	17
6	方法验证.....	19
6.1	方法验证方案.....	19
6.2	方法验证过程.....	19
7	参考文献.....	20
	附 1 方法验证报告	

# 《水质 铊的测定 石墨炉原子吸收分光光度法》编制说明

## 1 项目背景

### 1.1 任务来源

《水质 铊的测定 石墨炉原子吸收分光光度法》标准制（修）订项目为国家环境保护总局 2009 年度国家环境保护标准(修)订项目（环办函[ 2009 （163）]），本标准制修订任务的承担单位为上海市环境监测中心。项目统一编号为 950。

### 1.2 工作过程

#### （1）成立标准编制小组，查询资料，完成开题报告

本任务下达后，上海市环境监测中心成立了标准编制组。根据国家环境保护部颁布的《环境监测分析方法标准制定技术导则》（HJ/T168-2004）相关要求，标准编制组成员即时查阅国内外相关资料，拟定标准方法制修订的基本原则和技术路线；开展实验测试工作，确定了标准方法的各项特征参数。此次开展《水质 铊的测定 石墨炉原子吸收分光光度法》方法以《生活饮用水标准检验方法》、GB/T5750.6-2006 和 EPA Method 200.9，ISO 15586 为基础，对方法主要研究内容中包括方法的精密度、准确度及检出限等技术参数、样品前处理方法、干扰实验等方面做更细致的研究和探讨，形成了方法标准草案，同时编写了开题论证报告。

#### （2）组织专家论证，确定标准制定的技术路线和制定原则

2010 年 5 月组织专家开题论证，确定了标准制定的技术路线。并将《水质 铊的测定 火焰原子吸收分光光度法、石墨炉原子吸收分光光度法》更名为《水质 铊的测定 石墨炉原子吸收分光光度法》。

#### （3）研究建立标准方法，进行标准方法论证及验证工作

2009 年 6 月到 2010 年 7 月 标准编制组按照计划任务书的要求，结合开题论证意见以及其它制定标准的要求，研究并建立标准方法。2010 年 7 月到 12 月组织了 6 家有资质的实验室进行方法验证，进行验证试验。2010 年 12 月，进行了数据的汇总和数据的整理分析工作，并编写完成了《水质 铊的测定 石墨炉原子吸收分光光度法》方法验证报告。

#### （4）编制标准征求意见稿和编制说明

2010 年 10 月至 2010 年 12 月，编写《水质 铊的测定 石墨炉原子吸收分光光度法》的标准征求意见稿和编制说明。

## 2 标准制订的必要性分析

### 2.1 铊的环境危害

#### 2.1.1 铊的基本理化性质

铊是一种稀散、高毒性的重金属元素，分子式：Tl，带蓝光的银白色，质柔软。其化合物有毒。在元素周期表中位于 IIIA 族，原子序数和分子量分别为 81 和 204.37。熔点：302.5℃，沸点：1457℃。危险标记：14（剧毒品）。基本理化性质不稳定，避免接触空气。铊在地壳中的丰度值为 0.75ug/g，主要分布在钾矿物中，如钾长石和云母等，表现出亲石性特征；另一方面，Tl 还可以广泛分布在硫化物中，常常与 Pb、Zn、Cu、As、Sb、Fe、Hg 和 Au 等在硫化物中形成元素共生组合，表现出亲硫性特征。Tl 是一种典型的分散元素，被广泛应用于如国防、航天、电子、通讯、卫生等重要领域，已经成为高新技术必须支撑材料的重要组成部分，其需求量也是与日俱增。

#### 2.1.2 铊的环境危害

自然界中发现的 Tl 矿物大多数为 Tl 的硫化物和硫盐矿物，矿产资源的开发利用使得这些矿物暴露于地表，在表生作用下，其中的 Tl 容易被释放出来，并进入表生地球化学循环，对环境造成危害。龙江平曾对含 Tl 矿石在常温常压下的浸泡实验进行了初步研究，结果表明，在氯化钠等流体介质作用下，Tl 很容易从矿石中活化出来，浸出的 Tl 浓度很高；浸泡介质的 pH 值越低，流体的盐度越高，越有利于矿石中 Tl 的活化迁移；成矿地球化学模拟实验也表明，低 pH 值和温度升高有利于岩矿石中 Tl 的活化、迁移；即使在低温条件下，Tl 也有很高的溶解性。矿石和围岩中的矿物在表生作用下一般容易形成酸性介质，降低了环境的 pH 值，从而加速对含 Tl 矿石的酸性淋滤作用，造成了环境中 Tl 的超常富集。金属硫化物矿区中 Tl 含量异常升高的事例在国内外均有报道：英国 Idaho 州 Kellogg Pb-Zn-Cu-Ag 矿开采区，流经尾矿的地表水中 Tl 的含量高达 110μg/L；加拿大新不瑞克省有色金属矿化区，流经矿区的两条河流的河水中，Tl 的含量达到 1-80μg/L；中国黔西南滥木厂 Hg-Tl 矿化区，Tl 在地下水中的平均含量高达 13~1966μg/L，在地表溪流水中的平均含量为 1.9~8.1μg/L。金属冶炼厂、使用含 Tl 矿渣的水泥厂、燃煤热电站以及地热开发利用是 Tl 进入环境的另外一些途径。

Tl 进入表生环境后，会通过各种生物地球化学循环，最终进入到生物体内，并对生物体造成危害。Tl 和 K 具有相同的电荷和相似的离子半径，而 K 是与植物生长发育关系密切的元素，Tl 有可能替代 K 参与植物生理过程，影响营养物质在植物中的正常运输，以及对植

物造成损害。Tl 可导致生物中毒，在自然高 Tl 含量的国家，如前南斯拉夫和以色列，许多饲养动物由于摄食高 Tl 植物而发生 Tl 中毒。Tl 对人体致命剂量为 0.1~0.7g。一般人群主要是由于食用富 Tl 食物而摄入 Tl。Tl 污染区的食用农作物是人体内 Tl 的最主要来源：原联邦德国北部地区某水泥厂由于含 Tl 粉尘污染，导致附近居民长期食用污染蔬菜和水果而发生慢性 Tl 中毒。研究表明，在黔西南 Tl 污染区，农业土壤使用富含 Tl 的溪流水灌溉而受到污染，而农作物对 Tl 的摄取率很高，从而导致居民食用这些农作物后造成体内 Tl 的积累而中毒，在土壤 Tl 含量高的地区，癌症发病率和死亡率也比其他地区高。

### 2.1.3 铊在水体中的含量

铊广泛分布于自然界的水体，含量普遍较低，且地区性差异较大。北极雪水中含量仅为 0.3~0.9pg/L。河水、湖水中含量分别为 0.006~0.715μg/L 和 0.001~0.036μg/L；地下水为 0.001~1.264μg/L。英国某硫化物混合矿区尾砂的地表水中为 110μg/L。Tl 在流经加拿大某矿区河流的河水中为 1~80μg/L。南华铊矿矿坑水中为 26.6~26.9μg/L。贵州黔西南矿区地下水中高达 13~1966μg/L，地表水中为 1.9~8.1μg/L。

## 2.2 相关环保标准和环保工作的需要

Tl 是一个典型的毒害元素，其毒性远超过 Hg、Cd、Cu、Pb 等；Tl 有极强的蓄积性，会造成持续伤害。Tl 是 WHO 重点限制清单中主要危险废物之一，已被我国列入优先控制的污染物名单。

近几年，关于铊中毒的事件常见报道，但迄今 WHO 和大多数国家还未制定水源和饮用水中 Tl 的安全标准。美国环保署（1993 年）制定了饮用水中 Tl 安全阈值为 2μg/L，远期安全值为 0.5μg/L。俄罗斯饮用水 Tl 的安全标准更加严格，仅为 0.1μg/L。我国已对 Tl 毒害性的关注，以下是我国制定的相应标准：

1. 《生活饮用水卫生标准》GB5749-2006 铊 限值 0.1μg/L
2. 《地表水环境质量标准》GB3838-2002 铊 限值 0.1μg/L。
3. 建设部于 2006 年设立了 Tl 在城市供水水质中的标准，也为 0.1μg/L。
4. 目前尚无铊的污染物排放（控制）标准和任何行业标准。

目前我国仅在《地表水环境质量标准》（GB3838-2002）中规定铊的检测方法。规定采用无火焰原子吸收分光光度法（《生活饮用水卫生标准 生活饮用水标准检验方法》GB/T5750.6-2006，中华人民共和国卫生部，2007 年）检测，方法的最低检出限为 0.01μg/L。

## 2.3 铊分析方法的最新研究进展

### 2.3.1 现行铊分析方法标准及其局限

美国 EPA Method 200.9: Determination of Trace Elements by Stabilized Temperature Graphite Furnace Atomic Absorption 和 ISO 15586:2003 Water quality -- Determination of trace elements using atomic absorption spectrometry with graphite furnace, 以上标准适用于地下水、地表水、饮用水和废水中痕量金属的分析测定, 其中铊的检出限分别为 0.7 $\mu\text{g/L}$  和 1 $\mu\text{g/L}$ 。高于《地表水环境质量标准》GB3838-2002 环境质量标准 0.1 $\mu\text{g/L}$ 。

EPA Method7000b--Flame atomic absorption spectrometry, 和 EPA Method7840--Flame atomic absorption spectrometry, 该标准适用于地下水、工业和生活废水、土壤、沉积物、淤泥等金属的分析测定, 铊的检出限为 0.5 $\text{mg/L}$ 。远高于《地表水环境质量标准》GB3838-2002 环境质量标准 0.1 $\mu\text{g/L}$ 。

《生活饮用水卫生标准 生活饮用水标准检验方法》GB/T5750.6-2006 中规定用石墨炉原子吸收分光光度法测定生活饮用水和水源水中铊, 样品通过沉淀法富集, 所用试剂少, 过程简单、安全。方法适用生活饮用水和水源水。是《地表水环境质量标准》(GB3838-2002) 中推荐的铊检测方法。

《水和废水监测分析方法》(第四版) 中提供的铊的分析方法为“萃取石墨炉原子吸收法”, 采用 MIBK 萃取法。所需试剂较多, 测定体系整体条件较难控制, 影响了精密度, 且有机溶剂的应用会危害操作人员和环境。

### 2.3.2 铊分析仪器、设备、方法等的最新进展

目前对水样中铊的测定方法主要有分光光度法、原子吸收光谱法(火焰原子吸收法和石墨炉原子吸收法)、电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)、电化学分析法、中子活化分析及质子诱导 X 射线发射等

分光光度法是水中铊定量分析中应用最多、最普遍的一种测试方法。精密度和准确度较高, 含量范围较宽, 有一定的灵敏度和选择性, 适于铊的常量分析。但它测定铊的介质条件要求比较严格, 灵敏度较低, 在微量半微量测定时需大量有机试剂萃取, 影响了回收率, 且大量有机溶剂的应用会危害操作人员和环境。

火焰原子吸收法可直接用来测定铊含量较高的废水。但其灵敏度较低。

石墨炉原子吸收法因其灵敏度高、取样量少、操作简便等优点而广泛应用于水中微量铊的测定, 但其受基体干扰较严重。为了消除基体的干扰, 测铊时常辅以基体改进剂或一些分离富集的手段。常用的单一基体改进剂有 Li、Ni、Mg、Pd、V 和抗坏血酸等; 常用的分离富集手段有液相萃取、固相萃取、流动注射技术和氢化物发生法等。

电感耦合等离子体质谱法 (ICP-MS) 检出限低、动态线性范围宽、抗干扰性强、分析精密度高、测定速度快。但由于其成本较高, 目前还未被广泛使用。

电化学分析法具有灵敏度高、操作简便、仪器简单、成本低廉等优点。但其干扰因素较多, 且有一定的选择性, 这给该方法的推广使用带来了一定的困难。

### 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

##### 3.1.1 国外相关标准分析方法的特点、应用情况

通过检索, 目前与铊分析方法有关的标准有: EPA Method 200.9, 美国 EPA Method 200.8, ISO 15586, EPA Method7010, EPA Method7000b, EPA Method7840

美国 EPA Method 200.9: Determination of Trace Elements by Stabilized Temperature Graphite Furnace Atomic Absorption, 该标准适用于地下水、地表水、饮用水、雨水、工业和生活废水中痕量金属的分析测定, 其中铊的检出限为  $0.7\mu\text{g/L}$ , 在池塘水、饮用水、井水中的平均加标回收率分别为: 101.0%、95.4%、98.0%, 相应的标准偏差为 5.2%、2.8%、1.4%。

美国 EPA Method 200.8: Determination of Trace Elements in Waters and Wastes by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry, 该标准适用于地下水、地表水、饮用水和废水中痕量金属的分析测定, 其中铊的检出限为  $0.02\mu\text{g/L}$ , 在饮用水、井水、池塘水和工业废水中的平均加标回收率分别为: 97.5%、93.9%、108.5%、90.5%。

ISO 15586:2003 Water quality -- Determination of trace elements using atomic absorption spectrometry with graphite furnace, 该标准适用于地下水、地表水、饮用水和废水中痕量金属的分析测定, 其中铊的检出限为  $1\mu\text{g/L}$ 。

EPA Method7010--Graphite furnace absorption spectrometry, 该标准适用于地下水、工业和生活废水、土壤、沉积物、淤泥等金属的分析测定, 其中铊的检出限为  $1\mu\text{g/L}$ 。

EPA Method7000b--Flame atomic absorption spectrometry, 该标准适用于地下水、工业和生活废水、土壤、沉积物、淤泥等金属的分析测定, 其中铊的检出限为  $0.5\text{mg/L}$ 。

EPA Method7840--Flame atomic absorption spectrometry, 该标准适用于地下水、工业和生活废水、土壤、沉积物、淤泥等金属的分析测定, 其中铊的检出限为  $0.5\text{mg/L}$ 。

##### 3.1.2 国外铊分析方法的发展趋势

所查国外标准采用电感耦合等离子体质谱法, 石墨炉原子吸收法。

### 3.1.3 与本方法标准的关系

根据我国环境监测站技术装备水平和铊在环境中的含量，采用石墨炉原子吸收法，制定出我国环境保护工作要求的标准分析方法。

## 3.2 国内相关分析方法研究

### 3.2.1 目前国内推荐分析方法有：

1. 无火焰原子吸收分光光度法， 方法来源：《生活饮用水标准检验方法》，GB5750.6-2006

最低检出质量为 0.01ng，若取 500mL 水样，富集 50 倍后（成为 10mL），吸取 20uL 测定，最低检出限：0.01μg/L。

2. 萃取石墨炉原子吸收法《水和废水监测分析方法》（第四版）。

经过 MIBK 萃取富集 50 倍后，最低检出限：3μg/L。

### 3.2.2 与本方法标准的关系

本方法标准以《生活饮用水标准检验方法》，GB5750.6-2006 为基础。

## 4 标准制修订的基本原则和技术路线

### 4.1 标准制修订的基本原则

该标准应符合 HJ / T168 《环境监测分析方法标准制订导则》，该标准参考国内外相关标准分析方法，结合国内实验室的分析现状，使制订后的标准方法能够满足相关实验室的要求，确保标准方法的科学性、先进性和普遍适用性。方法的检出限和测定范围满足《地表水环境质量标准》GB3838-2002 的要求。

### 4.2 标准的适用范围和主要技术内容

（1）本标准适用于地下水、地表水、饮用水、雨水、工业和生活废水中铊的分析测定。本标准满足《地表水环境质量标准》GB3838-2002。

（2）本标准采用沉淀法富集水样中的铊，使用石墨炉原子吸收分光光度法测定。

### 4.3 标准制修订的技术路线

#### 4.3.1 本标准拟采用的分析测试技术方案的理由

目前对水样中铊的测定方法主要有石墨炉原子吸收分光光度法和等离子体质谱法，考虑到等离子体质谱仪价格昂贵，国内实验室拥有率低，本标准采用石墨炉原子吸收分光光度法。

《地表水环境质量标准》GB3838-2002 中规定地表水中铊的环境排放限值为 0.01 $\mu\text{g/L}$ ，石墨炉原子吸收分光光度法的检出限为 1 $\mu\text{g/L}$ ，因此必须采用分离富集技术。如何选择适宜的分离富集方法是本标准成败的关键。铊的分离技术很多，其中比较成熟的方法为溶剂萃取法（《水和废水监测分析方法》（第四版））和沉淀法（《生活饮用水标准检验方法》，GB5750.6-2006）。在方法的准备阶段中对以上两种分离富集方法进行了比较实验。结果如“表 1 铊的分离富集方法比较”。沉淀法虽然比较耗时，但有较高的富集倍数，操作简便，成本低，对环境和人体污染小，安全。虽然选择性稍差，但石墨炉原子吸收阶段可通过加基体改进剂消除干扰。因此选用沉淀法作为本标准的分离富集技术。石墨炉原子吸收分光光度法阶段，干扰的去除，升温程序的确定是关键。通过前期的文献调研和方法实验，硝酸钡-硝酸镁混合基体改进剂可提高 Tl 的灰化温度，大大降低基体干扰，提高灵敏度，氨盐作为基体改进剂可有效消除氯的干扰。火焰原子吸收分光光度法操作简单，干扰少，但是检出限高，检出下限为 0.5 mg/L，无法满足《地表水环境质量标准》GB3838-2002 中规定地表水中铊的环境排放限值 0.01 $\mu\text{g/L}$ ，不适合作为水质中铊的分析方法。

表 1 铊的分离富集方法比较

方法	方法	缺点	检出限 ( $\mu\text{g/L}$ )
MIBK 萃取法	操作简便，选择性好，回收率高	有机试剂不利于石墨炉原子吸收的分析。所用试剂多，较难控制试剂带来的污染，萃取剂易挥发，易燃和有毒，环境污染大。	3
沉淀法	操作简便，费用低，环境污染小，安全	耗时，选择性稍差	0.01

#### 4.3.2 制订水质中铊最佳分析方法标准工作的技术路线，见图 1

#### 4.3.3 技术难点及解决途径：

本方法标准的要点在于样品的分离富集技术和原子吸收法参数，干扰去除及升温程序的确定。

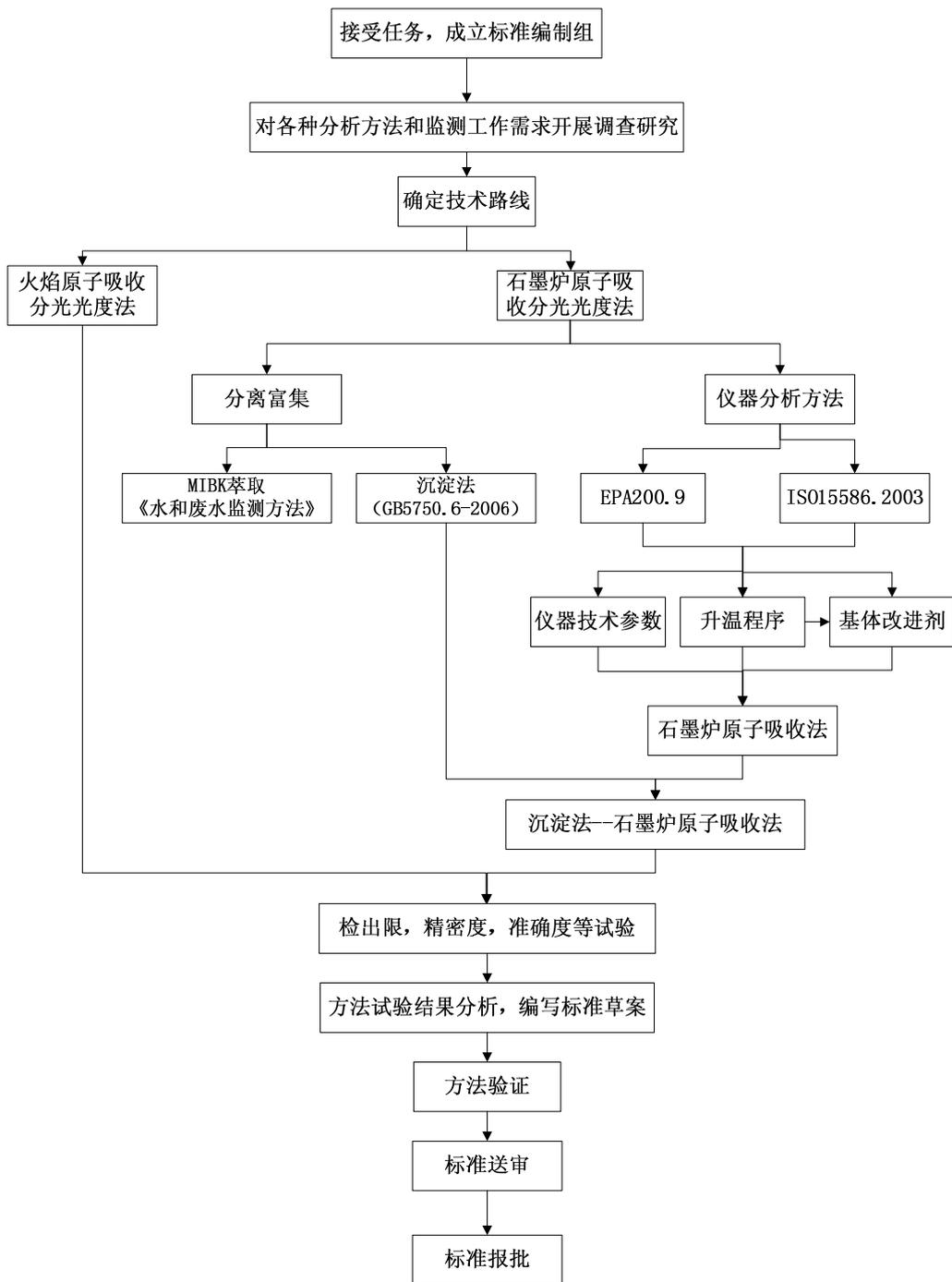


图 1 技术路线图

## 5 方法研究报告

### 5.1 方法研究的目标

(1) 通过本标准的制定, 使标准方法的检出限、测定下限、精密度、准确度等满足地下水、地表水、生活污水和工业废水等环境质量标准的要求。

(2) 本标准分为两个部分。第一部分为直接法, 适合于测定废水和受污染的地表水、

地下水等较高浓度的样品，当进样量为 20 $\mu$ L 时，本方法检出限为 2.00 $\mu$ g/L，测定下限为 8.00 $\mu$ g/L。；第二部分为沉淀浓缩法，适合测定地下水、地表水、生活污水等低浓度的铊，检出限与富集倍数有关，当取样量为 500mL，富集 50 倍后，吸取 20 $\mu$ L 测定时检出限为 0.04 $\mu$ g/L，测定下限为 0.16 $\mu$ g/L。

## 5.2 规范性引用文件

本标准内容引用了下列文件或其中的条款。凡是不注明日期的引用文件，其有效版本适用于本标准。

GB5750.6-2006	生活饮用水标准检验方法
GB/T 8170	数值修约规则与极限数值的表示和判定
HJ/T91-2002	地表水和污水监测技术规范术语和定义
HJ168-2010	环境监测 分析方法标准制修订技术导则

## 5.3 方法原理

### 5.3.1 直接法原理

样品经过过滤或消解后注入石墨炉原子化器中，铊离子在石墨管内高温原子化，基态铊原子对铊空心阴极灯发射的 276.8 nm 的特征谱线选择性吸收，其吸光度值和铊的浓度成正比。

### 5.3.2 沉淀浓缩法原理

在酸性条件下，用溴水作氧化剂，使水中铊呈三价态，用氨水调节 pH，使铊在碱性条件下，与氢氧化铁产生共沉淀，离心分离沉淀，用硝酸溶液溶解沉淀，进行原子吸收测定。

## 5.4 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准和分析纯试剂和去离子水。

5.4.1 硝酸： $\rho(\text{HNO}_3) = 1.42\text{g/mL}$ ，优级纯。

5.4.2 硝酸溶液：1+99，用浓硝酸（5.4.1）配制。

5.4.3 硝酸溶液：1+1，用浓硝酸（5.4.1）配制。

5.4.4 氨水：1+9

5.4.5 溴水：分析纯

5.4.6 铁溶液： $\rho(\text{Fe}) = 500\mu\text{g/mL}$ 。

称取14.28g硫酸铁，溶于500mL去离子水中。

#### 5.4.7 硝酸钡（0.3%）/硝酸镁（0.2%）混合溶液

称取0.3g硝酸钡，加1mL 浓硝酸（5.4.1）溶解。称取0.2g硝酸镁用去离子水溶解。把两种溶液混合，用去离子水定容至100mL。

#### 5.4.8 硫酸氨溶液： $\omega=3\%$ 。

称取3.0g硫酸氨加1 ml硝酸，溶解后用去离子水定容至于100mL。

#### 5.4.9 铊标准储备液： $\rho(\text{Tl})=1.00\text{mg/ml}$ 。

准确称取 1.3030g 硝酸铊（优级纯），硝酸铊必须在 105℃左右干燥 1 小时，溶于 20ml（1+1）硝酸溶液（5.4.3）中，移入 1000 ml 容量瓶中，用去离子水稀释至标线，摇匀。保存于聚乙烯塑料瓶中，或使用市售铊标准溶液。

#### 5.4.10 铊标准中间液： $\rho(\text{Tl})=50.0\text{mg/L}$ 。

准确量取5.0 mL铊标准储备液(5.4.9)于100mL容量瓶中，用硝酸溶液（5.4.7）稀释到标线，摇匀。

#### 5.4.11 铊标准使用液： $\rho(\text{Tl})=1.00\text{mg/L}$ 。

每隔两星期或每次测定前配制，移取2.0 mL铊标准中间液（5.4.10）于100mL容量瓶中，用硝酸溶液（5.4.2）稀释到标线，摇匀。

### 5.5 仪器和设备

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准A级玻璃量器。

#### 5.5.1 原子吸收分光光度计及附属设施。

#### 5.5.2 铊空心阴极灯。

#### 5.5.3 氩气钢瓶（纯度不低于 99.6%）。

#### 5.5.4 磁力搅拌机。

#### 5.5.5 离心机 带 50-100mL 离心管。

#### 5.5.6 塑料、硬质玻璃器皿。

#### 5.5.7 一般实验室常用仪器设备。

### 5.6 样品

#### 5.6.1 样品的采集

参照HJ/T91相关规定进行水样的采集，可溶性铊和总铊应分别采集，样品采集量为1L。

#### 5.6.2 样品的保存

##### 5.6.2.1 可溶性铊样品：

样品采集后立即用0.45 $\mu\text{m}$ 孔径滤膜过滤，弃去初始的滤液，收集所需体积的滤液于聚乙烯塑料瓶中，滤液加浓硝酸酸化至pH1~2，4℃以下保存，14天内测定。

### 5.6.2.2 总铊样品：

样品采集后立即加浓硝酸酸化至pH1~2。样品储存于聚乙烯塑料瓶中。4℃以下保存，14天内测定。

## 5.7 分析步骤

### 5.7.1 试样的制备方法的确定和试样的制备

#### 5.7.1.1 试样制备方法的确定

(1) 废水及被污染的地下水、地表水、生活污水可直接用石墨炉原子吸收法测定。试样采用酸消解法制备。

(2) 地下水、地表水、生活污水中的铊直接用石墨炉原子吸收法测定，不能满足环境质量标准，必须进行样品浓缩。

查阅 ISO 和 EPA 方法，没有相关的样品浓缩方法。

国内的相应方法中《水和废水监测分析方法》（第四版）中提供的铊的分析方法为“萃取石墨炉原子吸收法”，采用 MIBK 萃取法。所需试剂较多，测定体系整体条件较难控制，影响精密度。

《生活饮用水标准检验方法》，GB5750.6-2006 中规定用石墨炉原子吸收分光光度法测定生活饮用水和水源水中铊，样品通过沉淀法富集，所用试剂少，过程简单、安全。方法适用生活饮用水和水源水。是《地表水环境质量标准》（GB3838-2002）中推荐的铊检测方法。

因此我们确定沉淀法富集作为本标准样品浓缩方法。

#### 5.7.1.2 试样的制备

##### 5.7.1.2.1 直接测定法

取 50mL 水样(3.2.2)于 100 mL 烧杯中，加入 5 mL 浓硝酸（5.4.1），盖上表面皿，加热样品至 95±5℃，回流 30 分钟，然后开盖加热，蒸至 5mL。冷却，过滤，用硝酸溶液（5.4.2）定容至 50mL 水样。

##### 5.7.1.2.2 沉淀法富集法

澄清的试样可直接进行共沉淀，若试样中含有悬浮物，应以0.45μm孔径滤膜过滤。

准确移取 500 mL 或适量水样于 1000 mL 烧杯中，用硝酸溶液（5.4.1）酸化至 pH=2，加 0.5~2 mL 溴水（5.4.5），使水样呈黄色，1 分钟不褪色为准，加入 10 mL 铁溶液（5.4.6），在磁力搅拌下，滴加氨水（5.4.4），使 pH>7，产生沉淀后放置过夜。次日，小心移去上清液，沉淀液分数次移入离心管，离心 15~20 分钟，取出离心管，用吸管吸去上层清液。加 1 mL

硝酸溶液（5.4.3）溶解沉淀，并用去离子水洗涤烧杯，最后稀释至 10 mL，混匀，待测。

## 5.7.2 校准溶液的制备

### 5.7.2.1 校准溶液制备方法的确定

为了解沉淀法对校准溶液的影响，配制两套相同浓度的标准系列，一套由铊标准使用液直接配制，绘制标准曲线。另一套经过沉淀法浓缩步骤（5.7.1.2.2）处理，绘制工作曲线。试验结果见表6“工作曲线和标准曲线吸光度的比较”，标准曲线和工作曲线都取得良好的线性，相关系数 $\geq 0.999$ 。但对同一浓度的标准溶液，工作曲线法测定的吸光度比标准曲线法测定的吸光度要低，约为70%左右。因此校准溶液必须采用和试样制备相同的步骤进行制备。

表6 工作曲线和标准曲线吸光度的比较

含量 ( $\mu\text{g/L}$ )	0	10.0	20.0	30.0	40.0	50.0	60.0	70.0	80.0	90.0	100
标准曲线 吸光度	0.000	0.062	0.124	0.178	0.232	0.282	0.334	0.387	0.439	0.488	0.526
工作曲线 吸光度	0.000	0.045	0.093	0.136	0.182	0.221	0.268	0.308	0.353	0.383	0.435

### 5.7.2.2 校准溶液的制备

#### 5.7.2.2.1 直接测定法

分别移取0.00、0.50、1.00、1.50、2.00、2.50、5.00mL铊标准使用液（5.4.11）于50mL容量瓶中，用硝酸溶液（5.4.2）定容至刻线，摇匀。标准系列浓度分别为0.0、10.0、20.0、30.0、40.0、50.0、100.0 $\mu\text{g/L}$ 。

按照参考仪器条件由低浓度到高浓度依次向石墨管内加入20 $\mu\text{L}$ ，测定吸光度。以吸光度为纵坐标，以铊的浓度（ $\mu\text{g/L}$ ）为横坐标，绘制校准曲线。

#### 5.7.2.2.2 沉淀法富集

分别移取0.00、0.50、1.00、1.50、2.00、2.50、5.00mL铊标准使用液（5.4.11）于50mL容量瓶中，用硝酸溶液（5.4.2）定容至刻线，摇匀。标准系列浓度分别为0.0、10.0、20.0、30.0、40.0、50.0、100.0 $\mu\text{g/L}$ 。

分别移取10mL以上标准系列，于500mL容量瓶中，用去离子水稀释定容。按（5.7.1.2.2）试料的制备的步骤，制备工作曲线系列，待测。

### 5.8.2.3 空白样和质控样的制备

空白样和质控样需要采用和试料制备相同的步骤进行制备。

### 5.7.3 仪器条件的优化选择

石墨炉原子吸收光谱法测定水样中铊的仪器条件，包括加热程序的优化，基体改进剂和干扰消除等。

#### 5.7.3.1 加热程序的优化选择

##### A 干燥阶段

干燥阶段的目的是去除试料中溶剂，干燥温度为：80~120℃

##### B 灰化阶段

灰化的目的是去除共存的基体，从而减轻基体干扰，降低背景吸收。在实验中保持原子化温度 1600℃不变，改变灰化温度，温度变化范围为 600~1000℃，确定最佳灰化温度。图 1 为灰化温度试验结果。根据测定结果，灰化温度在 900℃时吸光度最大，故确定灰化温度为 900℃。

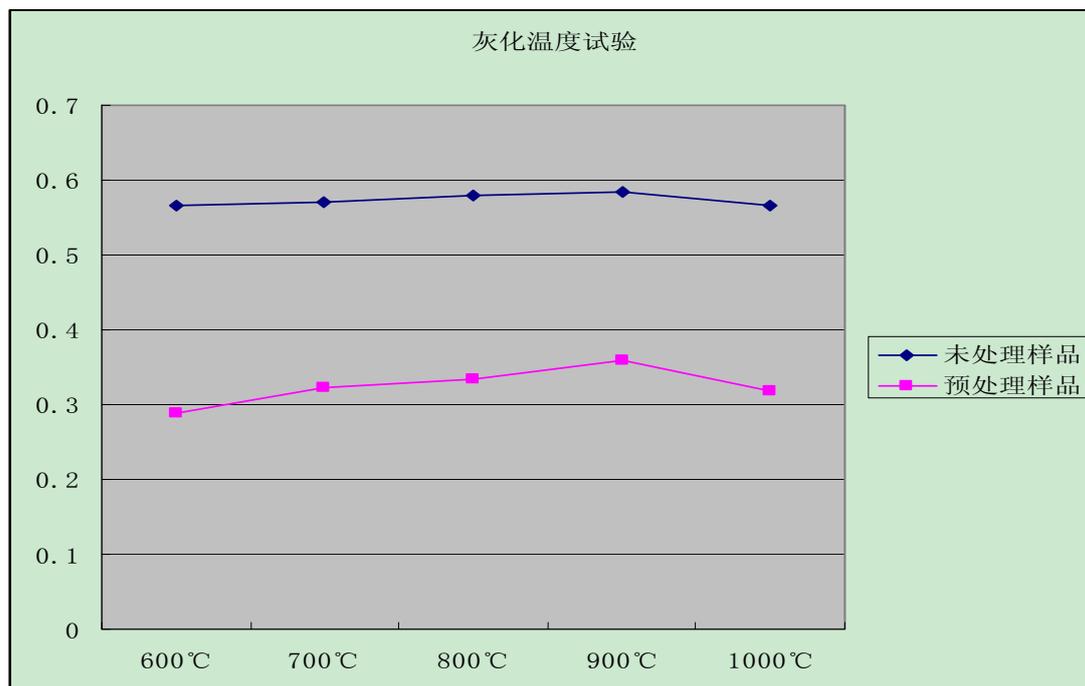


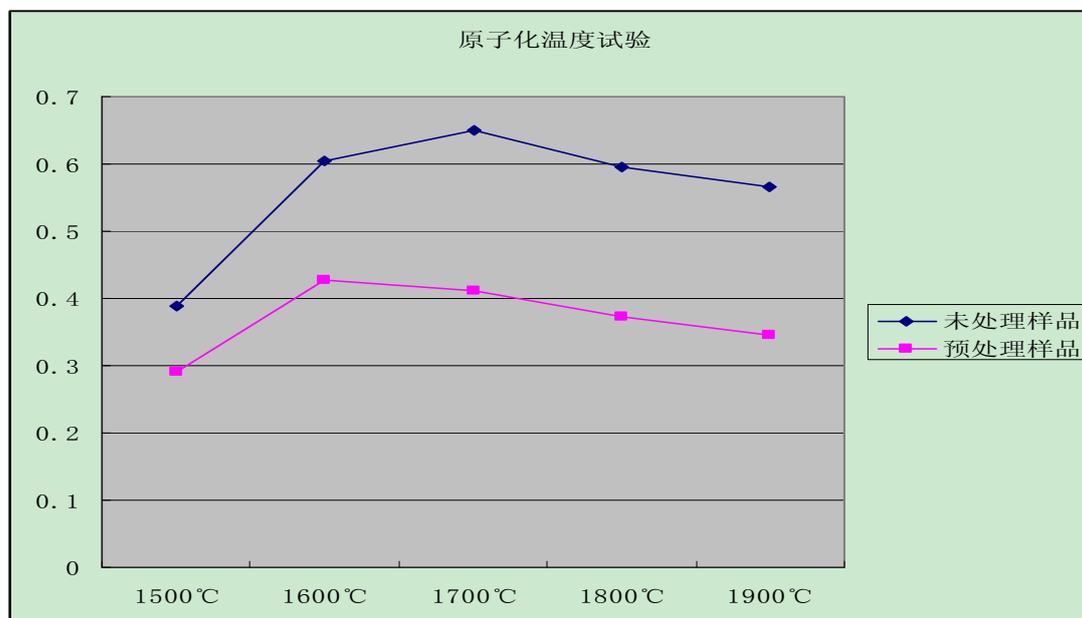
图 1 灰化温度试验

##### C 原子化阶段

原子化的目的是使试料中待测元素转变成基态原子。原子化温度的选择，是以达到最大吸光度的最低温度作为最佳原子化温度。在实验中根据前面确定的灰化温度，保持灰化温度 900℃不变，改变原子化温度，温度变化范围为 1500~1900℃，确定最佳原子化温度。图 2

为原子化温度试验结果。根据测定结果，原子化温度在 1600℃时吸光度最大，故确定原子化温度为 1600℃。

图 2 原子化温度试验



#### D 净化阶段

净化阶段的目的是消除石墨管中残留的待测元素，本实验净化阶段为 2600℃。

#### 5.7.3.2 干扰及基体改进剂

氯离子对铊有严重负干扰，见表 4。根据文献我们选择了  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2/\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  混合基体改进剂，可以大大提高灰化温度和原子化温度，使得基体先蒸发，随后才是待测元素蒸发，起了“分馏”的作用，以减少基体干扰。同时添加  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ， $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  使氯化物提前分解生成 Cl 原子而挥发，避免生成  $\text{TlCl}$ ，有效地消除氯化物的干扰，增强了吸收信号。表 3 为加入基体改进剂前后的最大灰化温度和原子化温度，表 4 为含氯水样加入基体改进剂前后的结果比较。

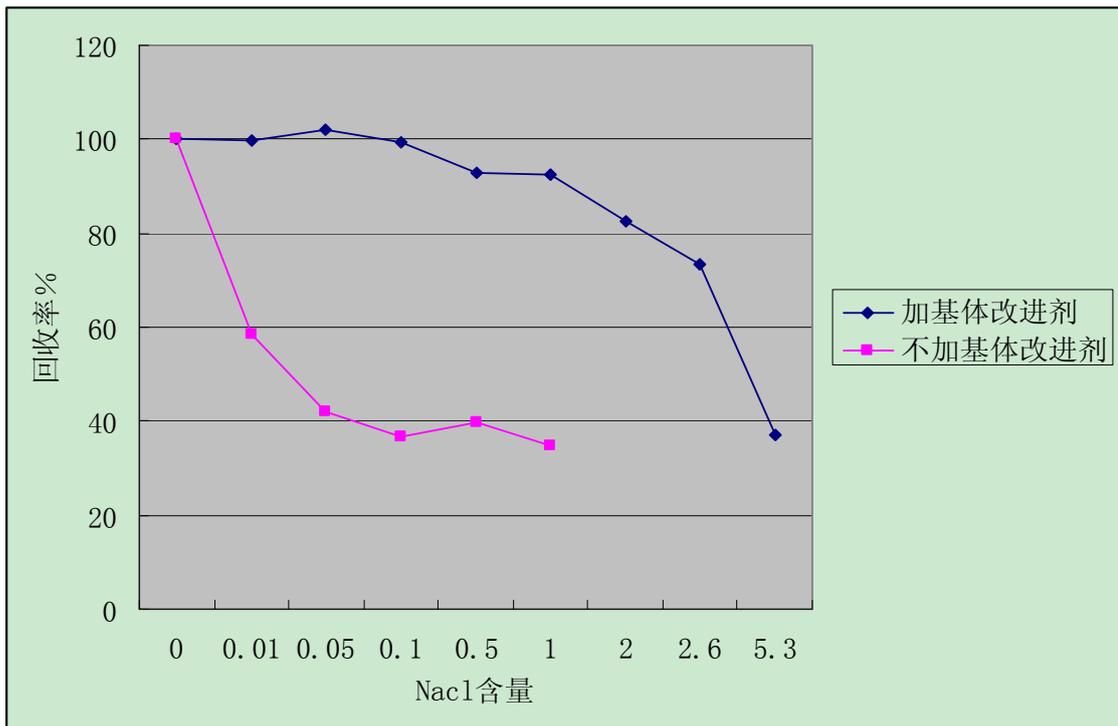
表 3 加入基体改进剂前后的最大灰化温度和原子化温度

元素	灰化温度/°C		原子化温度/°C	
	无基体改进剂	加基体改进剂	无基体改进剂	加基体改进剂
铊	600	900	1300	1600

表 4 含氯水样加入基体改进剂前后的结果比较

Nacl 含量	加基体改进剂回收率 (%)	无基体改进剂回收率 (%)
0.00g/L	100	100
0.01g/L	99.7	58.5
0.05g/L	102	41.9
0.1g/L	99.3	36.8
0.5g/L	93.0	39.7
1.0 g/L	92.3	34.7
2.0 g/L	82.7	
2.6 g/L	73.3	
5.3 g/L	37.0	

表 4 含不同含量 Nacl 水样加和加不加基体改进剂地结果比较



试验表明氯离子对铈有严重负干扰，加入 $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2/\text{Mg}(\text{NO}_3)_2-(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 混合基体改进剂，可有效地消除浓度低于2.0 g/L氯离子的干扰。对于氯离子浓度大于2.0 g/L的样品本法无效。

### 5.7.3.3 仪器测定条件的确定

根据以上最佳工作条件地选择，本标准采用表5中的测量条件，不同型号仪器的最佳条件不同，可根据仪器使用说明书调整至最佳测定条件。

表5 仪器工作参数

工作参数	元素 Tl
光源	空心阴极灯
灯电流 (mA)	7
波长 (nm)	276.8
狭缝宽度 (nm)	0.7
干燥温度/时间	80~120℃/30s
灰化温度/时间	900℃/30s
原子化温度/时间	1600℃/5s
清洁温度	2600℃/5s
基体改进剂	Pd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> /Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> +(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
进样体积 (μL)	20

#### 5.8.3.4 检出限的测定

分别按照直接法和沉淀浓缩法的全部分析步骤，重复 n (n≥7) 次空白试验，计算方法检出限。见表 6 标准曲线法方法检出限试数据表

表 6 标准曲线法方法检出限试数据表

实验室号	检出限 (μg/L) ①	检出限 (μg/L) ②
1	1.60	1.60
2	0.729	0.919
3	0.343	0.587
4	0.829	0.520
5	0.697	0.943
6	0.551	2.00

注：①为直接法测定得到的检出限，②为沉淀法测定得到的检出限。

最后确定所得数据的最高值 2.00μg/L 为该方法的检出限，测定下限为 8.00μg/L。当取

样量为 500mL，富集 50 倍后，检出限为 0.04μg/L，测定下限为 0.16μg/L。

## 5.8 结果计算

样品中铊的浓度  $\rho_1$  (mg/L) 按下式计算：

$$\rho_1 = \frac{\rho_2 \times 10}{V}$$

式中： $\rho_1$ —样品中铊的浓度，mg/L；

$\rho_2$ —从铊标准曲线中查得试料中铊的浓度，mg/L；

V—所取试样溶液的体积，mL；

10—试料浓缩后的体积数，mL。

报告中，要指明测定的是可溶性铊还是总量铊。

## 5.9 精密度和准确度

### 5.9.1 实验室内方法精密度。

对不同浓度的废水和地表水样品进行测定。废水的浓度分别为 36.0μg/L 和 87.0μg/L，因为地表水中未测出目标物，因此在地表水中加入标准物质模拟水样，模拟水样的浓度分别为：0.20μg/L、0.50μg/L、1.0μg/L 结果见表 7。

表7 方法精密度结果

平行号		试样				
		地表水 1	地表水 2	地表水 3	废水 1	废水 2
测试结果 ug/L	1	0.144	0.425	0.968	36.0	86.7
	2	0.120	0.439	0.962	36.3	87.3
	3	0.152	0.419	0.905	36.9	87.7
	4	0.139	0.451	0.909	36.9	87.2
	5	0.153	0.429	0.934	36.3	86.9
	6	0.143	0.403	0.996	35.6	86.3
平均值 X(μg/L)		36.6	0.142	0.428	0.946	36.3
标准偏差 S(μg/L)		1.61	0.012	0.017	0.036	0.519
相对标准偏差(%)		4.41	8.47	3.86	3.77	1.43

### 5.9.2 实验室内方法准确度

对含量为 51.8±3μg/L 的有证标准物质采用直接法和沉淀浓缩法进行测定，结果见表 8。

对地表水和浓度为 36.0μg/L 的废水样品进行加标分析测定，结果见表 9。

表8 方法准确度结果

平行号		有证标准物质	
		试样 1	试样 2
测试结果 ug/L	1	49.5	50.1
	2	47.8	49.9
	3	49.9	46.9
	4	49.7	47.1
	5	49.5	48.4
	6	49.4	51.6
平均值 X(μg/L)		49.3	49.0
标准偏差 S(μg/L)		0.78	1.85
相对标准偏差(%)		1.58	3.77
有证标准物质(μg/L)		51.8+/-3	
注 1: 试样 1 为直接测定结果, 试样 2 为稀释 500 倍后, 全过程富集浓缩后测定结果。			

表9样品加标回收率实验

平行样		实际样品							
		地表水 1		地表水 2		地表水 2		废水 1	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果 (μg/L)	1	0	0.144	0	0.425	0	0.968	36.0	60.7
	2	0	0.120	0	0.439	0	0.962	36.3	60.1
	3	0	0.152	0	0.419	0	0.905	36.9	61.5
	4	0	0.139	0	0.451	0	0.909	36.9	61.2
	5	0	0.153	0	0.429	0	0.934	36.3	61.2
	6	0	0.143	0	0.403	0	0.996	35.6	60.9
平均值 X、Y (μg/L)		0	0.142	0	0.428	0	0.946	36.3	25.0
加标量 μ (μg)			0.100		0.250		0.500		2.50
回收量 μ (μg)			0.071		0.214		0.473		2.46
加标回收率 P			70.9		85.5		94.6		98.4
注 1: X 为实际样品测试均值, Y 为加标样品测试均值。									

## 6 方法验证

### 6.1 方法验证方案

#### 6.1.1 验证单位及人员情况

有六家单位参加了方法验证工作，参与方法验证的实验室、验证人员的基本情况见表

表1-1 参加验证的人员情况登记表

编号	单位	姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	从事相关分析年限
1	东海环境监测中心	秦榜辉	男	38	工程师	物理化学	15
2	上海纺织节能环保中心（纺织）环境监测站	郑昊	女	26	助理工程师	应用化学	3
		杨帆	女	24	助理工程师	环境工程	1
		顾婷婷	女	23	助理工程师	环境监测	3
3	上海市计量测试技术研究院	杨静	女	30	工程师	药物分析	7
		陈黎明	男	35	工程师	物理化学	6
4	上海市浦东环境监测站	顾站平	女	45	工程师	应用化学	24
		丁锡萍	女	42	工程师	应用化学	18
5	上海市徐汇区环境监测站	许夏玲	女	38	工程师	水生生物学	8
6	上海市环境科学研究院	蒋建兰	女	47	高级工程师	药学	20
		黄晓芸	女	23	助理工程师	环境监测	2

#### 6.1.2 方法验证方案

按照《环境检测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ/T168）的规定，组织 6 家有资质的实验室进行验证。

### 6.2 方法验证过程

首先，确定筛选确定方法验证单位。按照方法验证方案准备实验用品，与验证单位确定验证时间。在方法验证前，参加验证的分析人员应熟悉和掌握方法原理、操作步骤及流程。方法验证过程中所用的试剂和材料、仪器和设备及分析步骤符合方法相关要求。

#### 6.2.1 方法检出限、测定下限验证

六家验证实验室按照《水质 铊的测定 石墨炉原子吸收分光光度法》中样品分析的全部步骤，对空白或估计方法检出限 2~5 倍的样品进行测定，计算  $n \geq 7$  次平行测定的标准偏差，按 HJ168 中检出限计算公式得出方法检出限。最终方法检出限为各实验室所得检出限数据的最高值。

测定下限为检出限值的 4 倍。

### 6.2.2 精密度验证

对不同浓度的废水和地表水样品进行了测定。废水的浓度分别为 36.0 $\mu\text{g/L}$  和 87.0 $\mu\text{g/L}$ ，因为地表水中未测出目标物，因此在地表水中加入标准物质模拟水样，取 10 mL 浓度为 10 $\mu\text{g/L}$ 、25 $\mu\text{g/L}$ 、50 $\mu\text{g/L}$  的标准溶液，用地表水定容至 500 mL（即模拟水样的浓度分别为：0.20 $\mu\text{g/L}$ 、0.50 $\mu\text{g/L}$ 、1.0 $\mu\text{g/L}$ ）。每个样品平行测定 6 次，分别计算不同样品的平均值、标准偏差、相对标准偏差的各项参数。

### 6.2.3 准确度验证

由于目前能够购买到的有证标准物质只有 1 个，六家实验室分别采用直接法和沉淀浓缩法两种制样方式制备、测定，分别计算不同样品的平均值、标准偏差、相对标准偏差的各项参数。

对模拟地表水和浓度为 36.0 $\mu\text{g/L}$  的废水样品进行加标分析测定，地表水的加标量为 0.10 $\mu\text{g}$ 、0.25 $\mu\text{g}$ 、0.5 $\mu\text{g}$ ，经过沉淀浓缩，工作曲线测定。废水的加标量为 2.5 $\mu\text{g}$ ，直接标准曲线测定。每个加标样品平行测定 6 次，分别计算每个样品的加标回收率。

## 6.3 方法验证结论

本标准制定的《方法验证报告》见附一。

六家实验室验证结果表明，方法精密度和准确度统计结果能满足方法特性指标要求。

## 7 参考文献

- (1) 《生活饮用水卫生规范》 中华人民共和国卫生部卫生法制与监督司 2001
- (2) 《生活饮用水卫生标准 生活饮用水标准检验方法》 GB5750.6-2006
- (3) 《水和废水监测分析方法》（第四版） 中国环境科学出版社 2002
- (4) 美国 EPA Method 200.9: Determination of Trace Elements by Stabilized Temperature Graphite Furnace Atomic Absorption
- (5) 美国 EPA Method 200.8: Determination of Trace Elements in Waters and Wastes by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry
- (4) ISO 15586:2003 Water quality -- Determination of trace elements using atomic absorption spectrometry with graphite furnace
- (7) 杨春霞等 铊的分离富集技术 分析测试学报 2002 21 (3) 94-99
- (8) 齐剑英等 环境水体中铊的测定方法研究进展 矿物岩石地球化学通报 2008 27 (1) 81-88

- (9) 谭春华等 铊的原子吸收光谱分析进展 岩矿测试 2000 19 (2) 129-133
- (10) 林燕春等 环境介质中铊的分析测定方法研究 安徽农业科学 2009 37(9) 4155-4157、4174
- (11) 刘敬勇等 重金属铊污染及防治对策研究进展 土壤 2007 39 (4) 528-535
- (12) 孙自杰等 水质铊环境标准样品的研制 化学试剂 2006 28 (11) 679-682
- (13) 丁根宝 火焰原子吸收光谱法测定废水中铊 理化检验-化学分册 37 (4) 156、159
- (14) 杨春霞等 活性炭吸附-火焰原子吸收光谱法测定环境样品中微量铊 理化检验-化学分册 2004 10 (2) 66-68
- (15) 李海涛 石磨炉原子吸收法测定水中铊 光谱学与光谱分析 1993 13(1) 127-130
- (16) 地表水环境质量标准 GB3838-2002 国家环境保护总局 国家质量监督检验检疫总局
- (17) 生活饮用水卫生标准 GB5749-2006 中华人民共和国卫生部 中国国家标准化管理委员会
- (18) 何立斌 铊的分布、存在形式与环境危害 矿物学报 2005 25 (3) 230-236

附一

# 方法验证报告

方法名称：水质 铊的测定 石墨炉原子吸收分光光度法

项目承担单位：上海市环境监测中心

项目负责人及职称：谢争（高级工程师）

通讯地址：上海市南丹路 1 号 电话：021-24011500

报告编写人及职称：陈丰（高级工程师）

报告日期：          年           月           日

## 1. 原始测试数据

### 1.1 实验室基本情况

表1-1 参加验证的人员情况登记表

编号	单位	姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	从事相关分析年限
1	东海环境监测中心	秦榜辉	男	38	工程师	物理化学	15
2	上海纺织节能环保中心（纺织）环境监测站	郑昊	女	26	助理工程师	应用化学	3
		杨帆	女	24	助理工程师	环境工程	1
		顾婷婷	女	23	助理工程师	环境监测	3
3	上海市计量测试技术研究院	杨静	女	30	工程师	药物分析	7
		陈黎明	男	35	工程师	物理化学	6
4	上海市浦东环境监测站	顾站平	女	45	工程师	应用化学	24
		丁锡萍	女	42	工程师	应用化学	18
5	上海市徐汇区环境监测站	许夏玲	女	38	工程师	水生生物学	8
6	上海市环境科学研究院	蒋建兰	女	47	高级工程师	药学	20
		黄晓芸	女	23	助理工程师	环境监测	2

表1-2 使用仪器情况登记表

验证实验室	规格型号	仪器出厂编号	性能状况	备注
东海环境监测中心	瓦立安AA220Z	EL01085239	正常	
上海纺织节能环保中心（纺织）环境监测站	美国PE公司 AA700	700S9120103	正常	
上海市计量测试技术研究院	美国PE公司 AA600	600S6110501	正常	
上海市浦东环境监测站	美国PE公司 AA800	800S5080104	正常	
上海市徐汇区环境监测站	美国热电 UNICAM 969Z	GE502381	正常	
上海市环境科学研究院	美国PE公司 AA800	800S9100402	正常	

## 1.2. 方法检出限、测定下限测试数据

六家单位参加了方法验证：1—东海环境监测中心；2—上海纺织节能环保中心（纺织）环境监测站；3—上海市计量测试技术研究院；4—上海市浦东环境监测站；5—上海市徐汇区环境监测站；6—上海市环境科学研究院。

表1-3-1 方法检出限、测定下限测试数据表

验收单位：东海环境监测中心

测试日期：2010 12 10

平行样		试样	备注
测定结果	1	0.496	
	2	1.54	
	3	1.54	
	4	0.930	
	5	1.11	
	6	0.671	
	7	1.89	
	8		
	9		
	10		
平均值 X ( $\mu\text{g/L}$ )		1.17	
标准偏差 S ( $\mu\text{g/L}$ )		0.509	
t 值		3.14	
检出限 ( $\mu\text{g/L}$ )		1.60	
测定下限 ( $\mu\text{g/L}$ )		6.40	
注 1：直接法			

平行样		试样	备注
测定结果	1	0.147	
	2	1.00	
	3	1.57	

	4	1.48	
	5	1.95	
	6	0.528	
	7	1.19	
	8	0.432	
	9	1.19	
	10	0.718	
平均值 X ( $\mu\text{g/L}$ )		0.852	
标准偏差 S ( $\mu\text{g/L}$ )		0.567	
t 值		2.82	
检出限 ( $\mu\text{g/L}$ )		1.60	
测定下限 ( $\mu\text{g/L}$ )		6.39	
注 1: 沉淀浓缩法			

表1-3-2 方法检出限、测定下限测试数据表

验收单位: 上海纺织节能环保中心(纺织)环境监测站

测试日期: 2010 12 10

平行样		试样	备注
测定结果	1	0.366	
	2	0.498	
	3	0.644	
	4	0.418	
	5	0.861	
	6	0.413	
	7	0.278	
	8	0.010	
	9	0.587	
	10	0.057	
平均值 X ( $\mu\text{g/L}$ )		0.413	

标准偏差 S ( $\mu\text{g/L}$ )	0.258	
t 值	2.82	
检出限 ( $\mu\text{g/L}$ )	0.729	
测定下限 ( $\mu\text{g/L}$ )	2.92	
注 1: 直接法		

平行样		试样	备注
测定结果	1	1.62	
	2	1.59	
	3	0.701	
	4	1.28	
	5	0.951	
	6	1.02	
	7	1.23	
	8	1.04	
	9	1.63	
	10	1.53	
平均值 X ( $\mu\text{g/L}$ )		1.26	
标准偏差 S ( $\mu\text{g/L}$ )		0.326	
t 值		2.82	
检出限 ( $\mu\text{g/L}$ )		0.919	
测定下限 ( $\mu\text{g/L}$ )		3.67	
注 1: 沉淀浓缩法			

表1-3-3 方法检出限、测定下限测试数据表

验收单位: 上海市计量测试技术研究院

测试日期: 2010 11 30

平行样		试样	备注
测定结果	1	0.862	

	2	1.17	
	3	0.915	
	4	1.15	
	5	1.02	
	6	0.934	
	7	0.889	
	8	0.989	
	9		
	10		
平均值 X (μg/L)		0.991	
标准偏差 S (μg/L)		0.115	
t 值		3.00	
检出限 (μg/L)		0.343	
测定下限 (μg/L)		1.37	
注 1: 直接法			

平行样		试样	备注
测定结果	1	0.397	
	2	0.652	
	3	0.367	
	4	0.635	
	5	0.123	
	6	0.393	
	7	0.641	
	8	0.664	
	9		
	10		
平均值 X (μg/L)		0.484	
标准偏差 S (μg/L)		0.196	

t 值	3.00	
检出限 (μg/L)	0.587	
测定下限 (μg/L)	2.35	
注 1: 沉淀浓缩法		

表1-3-4 方法检出限、测定下限测试数据表

验收单位: 上海市浦东环境监测站

测试日期: 2010 11 28

平行样		试样	备注
测定结果	1	4.04	
	2	4.33	
	3	4.55	
	4	4.24	
	5	4.12	
	6	4.03	
	7	3.96	
	8	3.68	
	9	3.64	
	10	3.73	
平均值 X (μg/L)		4.03	
标准偏差 S (μg/L)		0.294	
t 值		2.82	
检出限 (μg/L)		0.829	
测定下限 (μg/L)		3.32	
注 1: 直接法			

平行样		试样	备注
测定结果	1	0.765	
	2	0.877	

	3	0.562	
	4	0.636	
	5	0.507	
	6	0.739	
	7	0.398	
	8		
	9		
	10		
平均值 X (μg/L)		0.408	
标准偏差 S (μg/L)		0.165	
t 值		3.14	
检出限 (μg/L)		0.520	
测定下限 (μg/L)		2.08	
注 1: 沉淀浓缩法			

表1-3-5 方法检出限、测定下限测试数据表

验收单位: 上海市徐汇区环境监测站

测试日期: 2010 12 06

平行样	试样	备注	
测定结果	1	1.31	
	2	0.940	
	3	0.630	
	4	1.34	
	5	1.00	
	6	1.16	
	7	0.971	
	8		
	9		
	10		

平均值 X ( $\mu\text{g/L}$ )	1.05	
标准偏差 S ( $\mu\text{g/L}$ )	0.245	
t 值	3.14	
检出限 ( $\mu\text{g/L}$ )	0.770	
测定下限 ( $\mu\text{g/L}$ )	3.08	
注 1: 直接法		

平行样		试样	备注
测定结果	1	0.765	
	2	0.817	
	3	0.610	
	4	0.352	
	5	0.714	
	6	0.920	
	7	1.33	
	8		
	9		
	10		
平均值 X ( $\mu\text{g/L}$ )		0.787	
标准偏差 S ( $\mu\text{g/L}$ )		0.300	
t 值		3.14	
检出限 ( $\mu\text{g/L}$ )		0.942	
测定下限 ( $\mu\text{g/L}$ )		3.77	
注 1: 沉淀浓缩法			

表1-3-6 方法检出限、测定下限测试数据表

验收单位: 上海市环境科学研究院

测试日期: 2010 12 08

平行样	试样	备注
-----	----	----

测定结果	1	1.09	
	2	0.944	
	3	1.18	
	4	1.35	
	5	1.13	
	6	0.956	
	7	0.940	
	8	0.644	
	9	0.842	
	10	1.07	
平均值 $\bar{X}$ ( $\mu\text{g/L}$ )		1.01	
标准偏差 $S$ ( $\mu\text{g/L}$ )		0.196	
t 值		2.82	
检出限 ( $\mu\text{g/L}$ )		0.552	
测定下限 ( $\mu\text{g/L}$ )		2.21	
注 1: 直接法			

平行样		试样	备注
测定结果	1	-0.279	
	2	0.861	
	3	0.807	
	4	0.510	
	5	1.51	
	6	1.79	
	7	0.093	
	8	0.796	
	9	0.500	
	10	1.90	
平均值 $\bar{X}$ ( $\mu\text{g/L}$ )		0.849	

标准偏差 S ( $\mu\text{g/L}$ )	0.708	
t 值	2.82	
检出限 ( $\mu\text{g/L}$ )	1.997	
测定下限 ( $\mu\text{g/L}$ )	7.99	
注 1: 沉淀浓缩法		

### 1.3 方法精密度测试结果

表 1-4-1 精密度测试数据

验收单位: 东海环境监测中心

测试日期: 2010 12 10

平行样		试样				
		地表水 1	地表水 2	地表水 3	废水 1	废水 2
测定结果 ( $\mu\text{g/L}$ )	1	0.119	0.480	0.988	35.1	84.3
	2	0.146	0.503	0.985	35.7	85.0
	3	0.123	0.520	0.972	36.3	84.9
	4	0.157	0.501	0.957	35.8	85.0
	5	0.142	0.501	0.974	36.1	85.7
	6	0.136	0.518	0.961	36.2	85.4
平均值 X ( $\mu\text{g/L}$ )		0.137	0.504	0.973	35.9	85.1
标准偏差 S ( $\mu\text{g/L}$ )		0.014	0.014	0.012	0.422	0.500
相对标准偏差 $\text{RSD}_i$		10.5	2.87	1.28	1.18	0.588

表 1-4-2 精密度测试数据

验收单位: 上海纺织节能环保中心(纺织)环境监测站

测试日期: 2010 12 10

平行样		试样				
		地表水 1	地表水 2	废水 1	废水 1	废水 2
测定结果 ( $\mu\text{g/L}$ )	1	0.193	0.510	0.821	35.9	86.3
	2	0.168	0.511	0.808	35.7	86.2

	3	0.204	0.511	0.814	36.2	88.3
	4	0.187	0.455	0.838	37.1	87.7
	5	0.169	0.453	0.814	37.1	89.3
	6	0.175	0.454	0.826	36.2	88.6
平均值 $\bar{X}$ ( $\mu\text{g/L}$ )		0.183	0.482	0.820	36.4	87.7
标准偏差 $S$ ( $\mu\text{g/L}$ )		0.014	0.031	0.011	0.595	1.25
相对标准偏差 $RSD_i$		7.90	6.41	1.34	1.64	1.43

表 1-4-3 精密度测试数据

验收单位：上海市计量测试技术研究院

测试日期：2010 11 30

平行样		试样				
		地表水 1	地表水 2	废水 1	废水 1	废水 2
测定结果 ( $\mu\text{g/L}$ )	1	0.164	0.438	0.928	35.6	84.6
	2	0.161	0.439	0.953	36.0	85.6
	3	0.150	0.419	0.944	35.3	85.0
	4	0.156	0.415	0.940	35.8	85.2
	5	0.146	0.429	0.953	35.5	85.8
	6	0.148	0.415	0.979	35.2	85.5
平均值 $\bar{X}$ ( $\mu\text{g/L}$ )		0.154	0.426	0.950	35.5	85.3
标准偏差 $S$ ( $\mu\text{g/L}$ )		0.007	0.011	0.017	0.301	0.440
相对标准偏差 $RSD_i$		4.73	2.60	1.79	0.847	0.516

表 1-4-4 精密度测试数据

验收单位：上海市浦东环境监测站

测试日期：2010 11 28

平行样		试样				
		地表水 1	地表水 2	废水 1	废水 1	废水 2
测定结果	1	0.215	0.450	0.976	33.6	90.6

(μg/L)	2	0.234	0.452	0.971	36.3	87.4
	3	0.244	0.451	0.973	36.3	86.1
	4	0.250	0.405	0.920	34.7	84.9
	5	0.212	0.408	0.908	33.8	89.6
	6	0.206	0.406	0.914	34.9	87.2
平均值 X (μg/L)		0.227	0.429	0.944	34.9	87.6
标准偏差 S (μg/L)		0.019	0.024	0.033	1.17	2.12
相对标准偏差 RSD <sub>i</sub>		8.18	5.69	3.50	3.36	2.42

表 1-4-5 精密度测试数据

验收单位：上海市徐汇区环境监测站

测试日期：2010 12 06

平行样		试样				
		地表水 1	地表水 2	地表水 3	废水 1	废水 2
测定结果 (μg/L)	1	0.173	0.468	1.06	36.4	88.3
	2	0.159	0.517	0.934	39.1	87.3
	3	0.184	0.451	0.964	38.6	86.0
	4	0.159	0.410	1.06	39.0	87.4
	5	0.137	0.425	0.945	36.9	87.2
	6	0.182	0.482	0.903	37.0	84.8
平均值 X (μg/L)		0.166	0.459	0.978	37.8	86.8
标准偏差 S (μg/L)		0.018	0.039	0.068	1.20	1.24
相对标准偏差 RSD <sub>i</sub>		10.7	8.50	6.95	3.17	1.43

表 1-4-6 精密度测试数据

验收单位：上海市环境科学研究院

测试日期：2010 12 08

平行样		试样				
		地表水 1	地表水 2	废水 1	废水 1	废水 2

测定结果 ( $\mu\text{g/L}$ )	1	0.144	0.473	1.13	38.6	98.0
	2	0.120	0.442	1.09	39.0	96.3
	3	0.152	0.419	1.00	39.1	96.9
	4	0.139	0.478	1.03	39.6	96.7
	5	0.153	0.493	0.848	39.8	97.6
	6	0.143	0.549	0.970	39.4	98.3
平均值 $\bar{X}$ ( $\mu\text{g/L}$ )		0.142	0.476	1.01	39.2	97.3
标准偏差 $S$ ( $\mu\text{g/L}$ )		0.012	0.045	0.099	0.452	0.787
相对标准偏差 $RSD_i$		8.47	9.40	9.79	1.15	0.809

#### 1.4 有证标准物质测试数据

表 1-5-1 有证标准物质测试数据

验收单位：东海环境监测中心

测试日期：2010 12 10

平行样		有证标准物质/标准样品			备注
		浓度 1	浓度 2	浓度 3	
测定结果 ( $\mu\text{g/L}$ )	1	52.5	51.2		
	2	51.2	51.0		
	3	53.3	50.4		
	4	53.1	49.6		
	5	51.3	50.4		
	6	52.7	49.8		
平均值 $\bar{X}$ ( $\mu\text{g/L}$ )		52.4	50.4		
有证标准物质/标准样品浓度 $\mu^a$ ( $\mu\text{g/L}$ )		51.8 $\pm$ 3	51.8 $\pm$ 3		
相对标准偏差 $RE_i$		1.08	-2.70		
注 1: 浓度 1 为直接测定结果, 浓度 2 为稀释 500 倍后, 全过程富集浓缩后测定结果。					

表 1-5-2 有证标准物质测试数据

验收单位：上海纺织节能环保中心（纺织）环境监测站

测试日期：2010 12 10

平行样		有证标准物质/标准样品			备注
		浓度 1	浓度 2	浓度 3	
测定结果 ( $\mu\text{g/L}$ )	1	51.6	50.7		
	2	49.8	49.2		
	3	51.1	50.5		
	4	49.9	48.0		
	5	51.6	50.2		
	6	49.9	46.9		
平均值 $\bar{X}$ ( $\mu\text{g/L}$ )		50.6	49.3		
有证标准物质/标准样品浓度 $\mu^a$ ( $\mu\text{g/L}$ )		51.8 $\pm$ 3	51.8 $\pm$ 3		
相对标准偏差 $RE_i$		-2.26	-4.92		
注 1：浓度 1 为直接测定结果，浓度 2 为稀释 500 倍后，全过程富集浓缩后测定结果。					

表 1-5-3 有证标准物质测试数据

验收单位：上海市计量测试技术研究院

测试日期：2010 11 30

平行样		有证标准物质/标准样品			备注
		浓度 1	浓度 2	浓度 3	
测定结果 ( $\mu\text{g/L}$ )	1	50.7	48.1		
	2	50.6	49.4		
	3	50.6	48.9		
	4	50.9	48.7		

	5	51.0	49.4		
	6	50.8	50.7		
平均值 X ( $\mu\text{g/L}$ )		50.7	49.2		
有证标准物质 $\mu^a$ ( $\mu\text{g/L}$ )		51.8 $\pm$ 3	51.8 $\pm$ 3		
相对标准偏差 RE <sub>i</sub>		-2.03	-5.02		
注 1: 浓度 1 为直接测定结果, 浓度 2 为稀释 500 倍后, 全过程富集浓缩后测定结果。					

表 1-5-4 有证标准物质测试数据

验收单位: 上海市浦东环境监测站

测试日期: 2010 11 28

平行样		有证标准物质/标准样品			备注
		浓度 1	浓度 2	浓度 3	
测定结果 ( $\mu\text{g/L}$ )	1	50.5	50.6		
	2	51.7	50.3		
	3	51.7	50.4		
	4	51.8	47.7		
	5	51.4	47.0		
	6	50.3	47.3		
平均值 X ( $\mu\text{g/L}$ )		51.2	48.9		
有证标准物质 $\mu^a$ ( $\mu\text{g/L}$ )		51.8 $\pm$ 3	51.8 $\pm$ 3		
相对标准偏差 RE <sub>i</sub>		-1.15	-5.61		
注 1: 浓度 1 为直接测定结果, 浓度 2 为稀释 500 倍后, 全过程富集浓缩后测定结果。					

表 1-5-5 有证标准物质测试数据

验收单位: 上海市徐汇区环境监测站

测试日期: 2010 12 06

平行样		有证标准物质/标准样品			备注
		浓度 1	浓度 2	浓度 3	
测定结果 ( $\mu\text{g/L}$ )	1	49.4	51.4		
	2	52.8	50.4		
	3	53.5	50.7		
	4	54.3	51.3		
	5	52.7	50.8		
	6	51.9	51.8		
平均值 $\bar{X}$ ( $\mu\text{g/L}$ )		52.4	51.1		
有证标准物质 $\mu^a$ ( $\mu\text{g/L}$ )		51.8 $\pm$ 3	51.8 $\pm$ 3		
相对标准偏差 $RE_i$		1.22	-1.42		
注 1: 浓度 1 为直接测定结果, 浓度 2 为稀释 500 倍后, 全过程富集浓缩后测定结果。					

表 1-5-6 有证标准物质测试数据

验收单位: 上海市环境科学研究院

测试日期: 2010 12 08

平行样		有证标准物质/标准样品			备注
		浓度 1	浓度 2	浓度 3	
测定结果 ( $\mu\text{g/L}$ )	1	51.1	48.9		
	2	53.5	48.8		
	3	54.2	51.4		
	4	51.3	50.3		
	5	49.6	47.7		
	6	51.4	49.2		
平均值 $\bar{X}$ ( $\mu\text{g/L}$ )		51.8	49.4		

有证标准物质 $\mu^a$ ( $\mu\text{g/L}$ )	51.8 $\pm$ 3	51.8 $\pm$ 3		
相对标准偏差 RE <sub>i</sub>	0.084	-4.67		
注 1: 浓度 1 为直接测定结果, 浓度 2 为稀释 500 倍后, 全过程富集浓缩后测定结果。				

表 1-6-1 实际样品加标测试数据

验收单位: 东海环境监测中心

测试日期: 2010 12 10

平行样		实际样品							
		地表水 1		地表水 2		地表水 2		废水 1	
		样 品	加标样 品	样 品	加标样 品	样 品	加标样 品	样 品	加标样 品
测定结果 ( $\mu\text{g/L}$ )	1	0	0.119	0	0.480	0	0.988	35.1	61.2
	2	0	0.146	0	0.503	0	0.985	35.7	60.5
	3	0	0.123	0	0.520	0	0.972	36.3	59.4
	4	0	0.157	0	0.501	0	0.957	35.8	60.0
	5	0	0.142	0	0.501	0	0.974	36.1	60.6
	6	0	0.136	0	0.518	0	0.961	36.2	59.7
平均值 X、Y ( $\mu\text{g/L}$ )		0	0.137	0	0.504	0	0.973	35.9	60.2
加标量 $\mu$ ( $\mu\text{g}$ )			0.10		0.25		0.50		2.50
回收量 $\mu$ ( $\mu\text{g}$ )			0.069		0.252		0.486		2.43
加标回收率 P			68.5		100.8		97.3		97.3
注 1: X 为实际样品测试均值, Y 为加标样品测试均值。									

表 1-6-2 实际样品加标测试数据

验收单位: 上海纺织节能环保中心(纺织)环境监测站

测试日期: 2010 12 10

平行样		实际样品							
		地表水 1		地表水 2		地表水 2		废水 1	
		样 品	加标样 品	样 品	加标样 品	样 品	加标样 品	样品	加标样 品
测 定 结 果 ( $\mu\text{g/L}$ )	1	0	0.193	0	0.510	0	0.821	35.9	58.4
	2	0	0.168	0	0.511	0	0.808	35.7	58.8
	3	0	0.204	0	0.511	0	0.814	36.2	58.8
	4	0	0.187	0	0.455	0	0.838	37.1	57.3
	5	0	0.169	0	0.453	0	0.814	37.1	57.5
	6	0	0.175	0	0.454	0	0.826	36.2	58.2
平均值 X、Y ( $\mu\text{g/L}$ )		0	0.183	0	0.482	0	0.820	36.4	58.2
加标量 $\mu$ ( $\mu\text{g}$ )			0.10		0.25		0.50		2.50
回收量 $\mu$ ( $\mu\text{g}$ )			0.091		0.241		0.410		2.18
加标回收率 P			91.3		96.5		82.0		87.2
注 1: X 为实际样品测试均值, Y 为加标样品测试均值。									

表 1-6-3 实际样品加标测试数据

验收单位: 上海市计量测试技术研究院

测试日期: 2010 11 30

平行样		实际样品							
		地表水 1		地表水 2		地表水 2		废水 1	
		样 品	加标样 品	样 品	加标样 品	样 品	加标样 品	样品	加标样 品
测 定 结 果 ( $\mu\text{g/L}$ )	1	0	0.164	0.0	0.438	0.0	0.928	35.6	0.164
	2	0	0.161	0.0	0.439	0.0	0.953	36.0	0.161
	3	0	0.150	0.0	0.419	0.0	0.944	35.3	0.150
	4	0	0.156	0.0	0.415	0.0	0.940	35.8	0.156
	5	0	0.146	0.0	0.429	0.0	0.953	35.5	0.146
	6	0	0.148	0.0	0.415	0.0	0.979	35.2	0.148

平均值 X、Y (μg/L)	0.0	0.154	0.0	0.426	0.0	0.950	35.5	60.8
加标量 μ (μg)		0.100		0.250		0.500		2.50
回收量 μ (μg)		0.077		0.213		0.475		2.53
加标回收率 P		77.0		85.2		95.0		101.0
注 1: X 为实际样品测试均值, Y 为加标样品测试均值。								

表 1-6-4 实际样品加标测试数据

验收单位: 上海市浦东环境监测站

测试日期: 2010 11 28

平行样		实际样品							
		地表水 1		地表水 2		地表水 2		废水 1	
		样 品	加标样 品	样 品	加标样 品	样 品	加标样 品	样品	加标样 品
测 定 结 果 (μg/L)	1	0	0.215	0	0.450	0	0.976	33.6	55.8
	2	0	0.234	0	0.452	0	0.971	36.3	57.2
	3	0	0.244	0	0.451	0	0.973	36.3	57.6
	4	0	0.250	0	0.405	0	0.920	34.7	57.3
	5	0	0.212	0	0.408	0	0.908	33.8	53.0
	6	0	0.206	0	0.406	0	0.914	34.9	54.6
平均值 X、Y (μg/L)		0	0.227	0	0.429	0	0.944	34.9	55.9
加标量 μ (μg)			0.100		0.250		0.500		2.50
回收量 μ (μg)			0.113		0.214		0.472		2.10
加标回收率 P			113.4		85.7		94.4		84.0
注 1: X 为实际样品测试均值, Y 为加标样品测试均值。									

表 1-6-5 实际样品加标测试数据

验收单位: 上海市徐汇区环境监测站

测试日期: 2010 12 06

平行样		实际样品							
		地表水 1		地表水 2		地表水 3		废水 1	
		样 品	加标样 品	样 品	加标样 品	样 品	加标样 品	样 品	加标样 品
测 定 结 果 ( $\mu\text{g/L}$ )	1	0	0.173	0	0.468	0	1.06	36.4	64.2
	2	0	0.159	0	0.517	0	0.934	39.1	63.8
	3	0	0.184	0	0.451	0	0.964	38.6	65.5
	4	0	0.159	0	0.410	0	1.06	39.0	65.0
	5	0	0.137	0	0.425	0	0.945	36.9	65.7
	6	0	0.182	0	0.482	0	0.903	37.0	65.5
平均值 X、Y ( $\mu\text{g/L}$ )		0	0.166	0	0.459	0	0.978	37.8	65.0
加标量 $\mu$ ( $\mu\text{g}$ )			0.10		0.25		0.50		2.50
回收量 $\mu$ ( $\mu\text{g}$ )			0.083		0.229		0.489		2.72
加标回收率 P			82.8		91.8		97.8		108.5
注 1: X 为实际样品测试均值, Y 为加标样品测试均值。									

表 1-6-6 实际样品加标测试数据

验收单位: 上海市环境科学研究院

测试日期: 2010 12 08

平行样		实际样品							
		地表水 1		地表水 2		地表水 2		废水 1	
		样 品	加标样 品	样 品	加标样 品	样 品	加标样 品	样 品	加标样 品
测 定 结 果 ( $\mu\text{g/L}$ )	1	0	0.144	0	0.473	0	1.13	38.6	63.0
	2	0	0.120	0	0.442	0	1.09	39.0	65.6
	3	0	0.152	0	0.419	0	1.00	39.1	62.4
	4	0	0.139	0	0.478	0	1.03	39.6	64.3
	5	0	0.153	0	0.493	0	0.848	39.8	64.5

	6	0	0.143	0	0.549	0	0.970	39.4	65.1
平均值 X、Y ( $\mu\text{g/L}$ )		0.0	0.142	0.0	0.476	0.0	1.01	35.5	64.1
加标量 $\mu$ ( $\mu\text{g}$ )			0.100		0.250		0.500		2.50
回收量 $\mu$ ( $\mu\text{g}$ )			0.071		0.238		0.506		2.49
加标回收率 P			70.9		95.1		101.1		99.5
注 1: X 为实际样品测试均值, Y 为加标样品测试均值。									

## 2 方法验证数据汇总

### 2.1 方法检出限、测定下限汇总

六个验证实验室按照《水质 铊的测定 石墨炉原子吸收分光光度法》中样品分析的全部步骤, 采用直接法和沉淀浓缩法对空白值进行测定, 确定检出限, 测定下限。6 家实验室的方法检出限和测定下限结果见表

表 2-1 标准曲线法方法检出限试数据表

实验室号	检出限 ( $\mu\text{g/L}$ ) ①	检出限 ( $\mu\text{g/L}$ ) ②
1	1.60	1.60
2	0.729	0.919
3	0.343	0.587
4	0.829	0.520
5	0.770	0.942
6	0.552	2.00

注: ①为直接法测定得到的检出限, ②为沉淀浓缩法测定得到的检出限。

结论: 最后确定所得数据的最高值 $2.00\mu\text{g/L}$ 为该方法的检出限, 测定下限为 $8.00\mu\text{g/L}$ 。当取样量为 $500\text{mL}$ , 富集 $50$ 倍后, 检出限为 $0.04\mu\text{g/L}$ , 测定下限为 $0.16\mu\text{g/L}$ 。

### 2.2 方法精密度数据汇总

六家实验室分别对不同浓度的废水和地表水样品进行测定。废水的浓度分别为 $36.0\mu\text{g/L}$ 和 $87.0\mu\text{g/L}$ , 因为地表水中未测出目标物, 因此在地表水中加入标准物质模拟水样, 取 $10\text{ mL}$ 浓度为 $10\mu\text{g/L}$ 、 $25\mu\text{g/L}$ 、 $50\mu\text{g/L}$ 的标准溶液, 用地表水定容至 $500\text{ mL}$  (即模拟

水样的浓度分别为：0.20μg/L、0.50μg/L、1.0μg/L）。六家实验室的精密度验证结果见表2-2 精密度测试数据汇总表（废水部分）和表2-3 精密度测试数据汇总表（模拟地表水部分）

表 2.2 精密度测试数据汇总表（废水部分）

实验室号	浓度 1			浓度 1		
	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD_i$	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD_i$
1	35.9	0.422	1.18	85.1	0.500	0.588
2	36.4	0.595	1.64	87.7	1.25	1.43
3	35.5	0.301	0.847	85.3	0.440	0.516
4	34.9	1.17	3.36	87.6	2.12	2.42
5	37.8	1.20	3.17	86.8	1.24	1.43
6	39.2	0.452	1.15	97.3	0.787	0.809
$\bar{\bar{x}}$	36.6			88.3		
S	1.614			4.55		
RSD'	4.41			5.15		
重现性限 r	2.18			3.36		
再现性限 R	4.94			13.1		

表 2-3 精密度测试数据汇总表（模拟地表水部分）

实验 室号	浓度 1			浓度 1			浓度 1		
	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD_i$	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD_i$	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD_i$
1	0.137	0.014	10.5	0.504	0.014	2.87	0.973	0.012	1.28
2	0.183	0.014	7.90	0.482	0.031	6.41	0.820	0.011	1.34
3	0.154	0.007	4.73	0.426	0.011	2.60	0.950	0.017	1.79
4	0.227	0.019	8.18	0.429	0.024	5.69	0.944	0.033	3.50
5	0.166	0.018	10.7	0.459	0.039	8.50	0.978	0.068	6.90
6	0.142	0.012	8.47	0.476	0.045	9.40	1.011	0.099	9.79

$\bar{x}$	0.168	0.463	0.946
S	0.033	0.031	0.066
RSD'	19.8	6.70	6.99
重现性限 r	0.041	0.084	0.145
再现性限 R	0.100	0.116	0.227

结论：六家实验室分别对浓度为36.0 $\mu\text{g/L}$ 和87.0 $\mu\text{g/L}$ 的两个废水进行测定，实验室间相对标准偏差为：4.41%、5.15%；重复性限r为：2.18 $\mu\text{g/L}$ 、3.36 $\mu\text{g/L}$ ，再现性限R为：4.94 $\mu\text{g/L}$ 、13.1 $\mu\text{g/L}$ 。

六个实验室分别对浓度为0.20 $\mu\text{g/L}$ 、0.50 $\mu\text{g/L}$ 、1.0 $\mu\text{g/L}$ 模拟地表水样品进行测定，实验室间相对标准偏差为：19.8%、6.70%、6.99%；重复性限r为：0.041 $\mu\text{g/L}$ 、0.084 $\mu\text{g/L}$ 、0.145 $\mu\text{g/L}$ ，再现性限R为：0.100 $\mu\text{g/L}$ 、0.116 $\mu\text{g/L}$ 、0.227 $\mu\text{g/L}$ 。

### 2.3 方法准确度数据汇总

(1) 六家实验室对含量为51.8 $\pm 3\mu\text{g/L}$ 的有证标准物质采用直接法和沉淀浓缩法进行测定：六家实验室的精密度验证结果见表 有证标准物质测试数据汇总表

有证标准物质汇总表

实验室号	浓度①		浓度②	
	$\bar{x}_i$	RE $_i$	$\bar{x}_i$	RE $_i$
1	52.4	1.08	50.4	-2.70
2	50.6	-2.26	49.3	-4.92
3	50.7	-2.03	49.2	-5.02
4	51.2	-1.15	48.9	-5.61
5	52.4	1.22	51.1	-1.42
6	51.8	0.084	49.4	-4.67
$\overline{RE}$	-0.51		-4.06	
$S_{\overline{RE}}$	1.53		1.63	

注：①直接法测定结果。

②沉淀浓缩法测定结果。

结论：六个验证实验室对有证标准物质进行测定，采用直接法和沉淀浓缩法测定，相对误差分别为-2.26~1.22%，-5.61~-1.42% 相对误差最终值为：-0.51%+/-3.06、-4.06% +/-3.26

(2) 六家实验室对模拟地表水和浓度为36.0μg/L的废水样品进行加标分析测定，6准确度验证结果见表实际样品加标测试数据汇总表

表 实际样品加标测试数据汇总表

实验室号	地表水 1	地表水 2	地表水 3	废水
	Pi%	Pi%	Pi%	Pi%
1	68.5	101	97.3	97.3
2	91.3	96.5	82.0	87.2
3	77.0	85.2	95.0	101
4	113	85.7	94.4	84.0
5	82.8	91.8	97.8	108
6	70.9	95.1	101.1	102
$\bar{P}\%$	84.0	92.5	94.6	96.3
$S_{\bar{P}}$	16.6	6.20	6.62	9.11

结论：6家验证实验室对不同浓度水平的样品进行加标回收实验，地表水的加标回收率分别为68.5%~113%，85.2%~101%，82.0%~101.1%；加标回收率最终值：84.0%+/-33.2，92.5% +/-12.4，94.6%+/-13.24；废水的加标回收率分别为84.0%~108%；加标回收率最终值：96.3% +/-18.2

3 方法验证结论

(1) 本方法的检出限确定为2.00μg/L，测定下限为8.00μg/L。

(2) 六家实验室分别对两个不同浓度的废水进行测定，实验室间相对标准偏差为：4.41%、5.15%；重复性限r为：2.18μg/L、3.36μg/L，再现性限R为：4.94μg/L、13.1μg/L。六家实验室分别对不同浓度模拟地表水进行测定，实验室间相对标准偏差为：19.8%、6.70%、

6.99%；重复性限r为：0.041μg/L、0.084μg/L、0.145μg/L，再现性限R为：0.100μg/L、0.116μg/L、0.227μg/L。

(3) 六个验证实验室对含量为51.8±3μg/L的有证标准物质进行测定，分别采用直接法和沉淀浓缩法进行测定，相对误差分别为-2.26~1.22%、-5.61~-1.42% 相对误差最终值分别为：-0.51%±3.06、-4.06%±3.26

(4) 六家实验室对地表水和浓度为36.0μg/L的废水样品进行加标分析测定，地表水的加标回收率分别为68.5%~113%，85.2%~101%，82.0%~101.1%；加标回收率最终值分别为：84.0%±33.2，92.5%±12.4，94.6%±13.24；废水的加标回收率分别为84.0%~108%；加标回收率最终值为：96.3%±18.2。

(5) 该方法具有较好的重复性和再现性，方法各项特性达到预期要求。