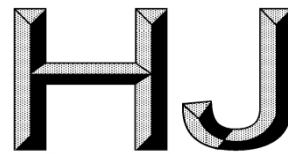


附件2



中华人民共和国国家生态环境标准

HJ □□□□—202□

水质 铜、铅、镉、镍、铬的测定 石墨炉原子吸收分光光度法

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

(征求意见稿)

202□-□□-□□发布

202□-□□-□□实施

生态环境部 发布

目 次

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

前 言

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

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

本标准的附录A为规范性附录，附录B和附录C为资料性附录。

本标准为首次发布。

本标准由生态环境部生态环境监测司、法规与标准司组织制订。

本标准主要起草单位：辽宁省生态环境监测中心、辽宁省铁岭生态环境监测中心。

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

本标准生态环境部202□年□□月□□日批准。

本标准自202□年□□月□□日起实施。

本标准由生态环境部解释。

水质 铜、铅、镉、镍、铬的测定 石墨炉原子吸收分光光度法

警告：实验过程中使用的硝酸、过氧化氢和高氯酸具有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。

1 适用范围

本标准规定了测定水中铜、铅、镉、镍、铬的石墨炉原子吸收分光光度法。

本标准适用于地表水、地下水和生活污水中铜、铅、镉、镍、铬的测定。

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 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。

2 规范性引用文件

本标准引用了下列文件或其中的条款。凡是注明日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本标准。凡是未注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本标准。

HJ 91.1 污水监测技术规范

HJ 91.2 地表水环境质量监测技术规范

HJ 164 地下水环境监测技术规范

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

3.1

可溶性元素 soluble elements

未经酸化的样品经 0.45 μ m 滤膜过滤后测定的元素。

3.2

元素总量 total quantity of elements

未经过滤的样品经酸消解后测定的元素。

4 方法原理

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

5 干扰和消除

5.1 通过加入基体改进剂，低于 300 mg/L 的氯离子对镉不产生干扰，低于 200 mg/L 的氯离子对铜、铅、铬不产生干扰，低于 1000 mg/L 的氯离子对镍不产生干扰。

5.2 500 mg/L 的钾、100 mg/L 的钙、500 mg/L 的钠、100 mg/L 的镁、1 mg/L 的铁和 1 mg/L 的锌对铜、镍、镉产生干扰，对铅、铬不产生干扰。

5.3 当样品基体干扰严重时，可采用标准加入法抵消基体干扰。基体干扰检查方法详见附录 A，标准加入法参见附录 B。

6 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准的优级纯试剂，实验用水为新制备的去离子水或同等纯度的水。

6.1 硝酸（HNO₃）： $\rho=1.42\text{ g/ml}$ ， $w\in[65\%, 69\%]$ 。

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

6.3 磷酸氢二铵[(NH₄)₂HPO₄]。

6.4 硝酸镁[Mg(NO₃)₂]。

6.5 硫酸铜（CuSO₄）。

6.6 硫酸铅（PbSO₄）。

6.7 硫酸镉（CdSO₄）。

6.8 硫酸镍（NiSO₄）。

6.9 九水合硝酸铬[Cr(NO₃)₃·9H₂O]。

6.10 硝酸溶液 I。

硝酸（6.1）和水以 1:99 的体积比混合。

6.11 硝酸溶液 II。

硝酸（6.1）和水以 1:19 的体积比混合。

6.12 硝酸溶液 III。

硝酸（6.1）和水以 1:5 的体积比混合。

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

称取 1.00 g（精确至 0.01 g）磷酸氢二铵（6.3），用适量水溶解后，转移至 100 ml 容量瓶中，用水定容至标线。

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

称取 2.00 g（精确至 0.01 g）磷酸氢二铵（6.3），用适量水溶解后，转移至 100 ml 容量瓶中，用水定容至标线。

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

称取 5.00 g（精确至 0.01 g）硝酸镁（6.4），用适量水溶解后，转移至 100 ml 容量瓶中，用水定容至标线。

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

市售有证标准溶液，也可使用硫酸铜（6.5）配制，介质为硝酸溶液 II（6.11），转入样

品瓶中，于 4 °C 以下冷藏可保存 1 a。

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

移取 5.00 ml 铜标准贮备液（6.16）于 100 ml 容量瓶中，用硝酸溶液 II（6.11）定容至标线，摇匀。转入样品瓶中，于 4 °C 以下冷藏可保存 30 d。

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

移取 5.00 ml 铜标准中间液（6.17）于 250 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。

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

市售有证标准溶液，也可使用硫酸铅（6.6）配制，介质为硝酸溶液 II（6.11），转入样品瓶中，于 4 °C 以下冷藏可保存 1 a。

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

移取 5.00 ml 铅标准贮备液（6.19）于 100 ml 容量瓶中，用硝酸溶液 II（6.11）定容至标线，摇匀。转入样品瓶中，于 4 °C 以下冷藏可保存 30 d。

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

移取 5.00 ml 铅标准中间液（6.20）于 500 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。

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

市售有证标准溶液，也可使用硫酸镉（6.7）配制，介质为硝酸溶液 II（6.11），转入样品瓶中，于 4 °C 以下冷藏可保存 1 a。

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

移取 5.00 ml 镉标准贮备液（6.22）于 500 ml 容量瓶中，用硝酸溶液 II（6.11）定容至标线，摇匀。转入样品瓶中，于 4 °C 以下冷藏可保存 30 d。

6.24 镉标准使用液： $\rho(\text{Cd})=0.10 \text{ mg/L}$ 。

移取 10.0 ml 镉标准中间液（6.23）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。

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

市售有证标准溶液，也可使用硫酸镍（6.8）配制，介质为硝酸溶液 II（6.11），转入样品瓶中，于 4 °C 以下冷藏可保存 1 a。

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

移取 5.00 ml 镍标准贮备液（6.25）于 100 ml 容量瓶中，用硝酸溶液 II（6.11）定容至标线，摇匀。转入样品瓶中，于 4 °C 以下冷藏可保存 30 d。

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

移取 5.00 ml 镍标准中间液（6.26）于 500 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。

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

市售有证标准溶液，也可使用九水合硝酸铬（6.9）配制，介质为硝酸溶液 II（6.11），转入样品瓶中，于 4 °C 以下冷藏可保存 1 a。

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

移取 5.00 ml 铬标准贮备液（6.28）于 250 ml 容量瓶中，用硝酸溶液 II（6.11）定容至标线，摇匀。转入样品瓶中，于 4 °C 以下冷藏可保存 30 d。

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。

6.31 氩气：纯度 $\geq 99.99\%$ 。

6.32 滤膜：孔径为 0.45 μm 的水系微孔滤膜。

7 仪器和设备

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

7.2 石墨炉原子吸收分光光度计：具有背景校正功能。

7.3 光源：铜、铅、镉、镍、铬的空心阴极灯或连续光源。

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

7.5 微波消解仪：具有可编程控制功能，输出功率大于 600 W，温控精度优于 ± 2.5 °C。配备具有自动泄压功能的微波消解罐。

7.6 烧杯：150 ml，聚四氟乙烯。

7.7 一般实验室常用仪器和设备。

8 样品

8.1 样品的采集

按照 HJ 91.2、HJ 164 和 HJ 91.1 的相关规定，分别采集可溶性目标元素和目标元素总量的样品。

8.2 样品的保存

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

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。

8.3 试样的制备

8.3.1 可溶性目标元素试样的制备

样品处理方法见 8.2.1。

8.3.2 目标元素总量试样的制备

8.3.2.1 电加热消解

移取 50.0 ml 混合均匀的目标元素总量样品 (8.2.2) 于 150 ml 烧杯 (7.6) 中, 加入 9 ml 硝酸 (6.1) 和 3 ml 盐酸 (6.2), 置于电加热设备 (7.4) 上, 盖上表面皿, 保持微沸状态, 蒸至 10 ml 左右。若溶液浑浊且颜色较深时, 补加 5 ml 硝酸 (6.1), 继续消解, 待溶液均匀清澈, 将溶液蒸发至近干, 取下, 待溶液冷却后, 用水淋洗烧杯内壁至少 3 次, 全量移入 50 ml 容量瓶中, 用水定容至标线, 摇匀, 待测。

注 1: 可根据实际样品浓度适当调整取样体积或试样定容体积。

注 2: 不同种类水质样品基体差异较大, 在消解时各种酸的用量、消解温度和时间可视消解情况酌情增减。

8.3.2.2 微波消解

移取 50.0 ml 混合均匀的目标元素总量样品 (8.2.2) 于微波消解罐中, 加入 9 ml 硝酸 (6.1) 和 3 ml 盐酸 (6.2)。置于微波消解仪 (7.5) 中, 10 min 由室温升至 180 °C, 保持 15 min。消解完毕, 置于通风橱内冷却至室温后, 将消解液移至烧杯 (7.6) 中, 用少许水洗涤消解罐和盖子后一并倒入烧杯 (7.6) 中, 置于电加热设备 (7.4) 上, 将溶液蒸发至近干, 冷却后, 用水淋洗烧杯内壁至少 3 次, 全量移入 50 ml 容量瓶中, 用水定容至标线, 摇匀待测。

若试样中有不溶颗粒, 可静置或经滤膜 (6.32) 过滤后, 取澄清液贮存于样品瓶中。

注: 可根据消解罐的体积适当调整取样体积和酸的加入量。

8.4 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。

9 分析步骤

9.1 仪器参考测量条件

根据仪器使用说明书调节仪器至最佳工作状态, 仪器参考测量条件见表 1。

表 1 仪器参考测量条件

目标元素	铜	铅	镉	镍	铬
光源	空心阴极灯	空心阴极灯	空心阴极灯	空心阴极灯	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
目标元素	铜	铅	镉	镍	铬
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 I	磷酸氢二铵溶液 II	—	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

续表

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，建议原子化温度提升 200 °C。					

9.2 标准曲线的建立

用各目标元素的使用液（6.18、6.21、6.24、6.27、6.30）和硝酸溶液 I（6.10）按照表 2 分别配制铜、铅、镉、镍、铬的标准系列，也可根据仪器性能和样品情况至少配制 6 个浓度点（含零浓度点）的标准系列。按照仪器参考测量条件（9.1），依次由低浓度到高浓度向石墨管内加入标准溶液和基体改进剂，测定吸光度。以标准溶液的质量浓度（μg/L）为横坐标，以其对应的吸光度为纵坐标，建立标准曲线。

表 2 铜、铅、镉、镍和铬标准系列

目标元素	标准系列浓度 (μg/L)						
	1	2	3	4	5	6	7
铜	0	10.0	30.0	50.0	70.0	90.0	100
铅	0	2.50	5.00	10.0	20.0	30.0	50.0
镉	0	0.50	1.00	1.50	2.00	2.50	3.00
镍	0	5.00	10.0	20.0	30.0	40.0	50.0
铬	0	2.00	5.00	10.0	15.0	20.0	—

9.3 试样的测定

按照与标准曲线的建立（9.2）相同的仪器测量条件测定试样（8.3）。如果测定结果超出标准曲线范围，应将试样用硝酸溶液 I（6.10）稀释后重新测定。

9.4 空白试验

按照与试样的测定（9.3）相同的步骤测定实验室空白试样（8.4）。

10 结果计算与表示

10.1 结果计算

样品中目标元素的质量浓度（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 的质量浓度，μg/L；

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

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

D ——试样稀释倍数。

10.2 结果表示

测定结果小数点后位数与方法检出限一致，最多保留 3 位有效数字。

11 准确度

11.1 精密度

8 个实验室分别对铜元素质量浓度为 $5.6 \mu\text{g/L} \sim 47.6 \mu\text{g/L}$ 的统一实际样品重复测定 6 次：实验室内相对标准偏差为 $0.57\% \sim 10\%$ ；实验室间相对标准偏差为 $3.0\% \sim 9.7\%$ ，重复性限为 $1 \mu\text{g/L} \sim 3 \mu\text{g/L}$ ，再现性限为 $1 \mu\text{g/L} \sim 10 \mu\text{g/L}$ 。

8 个实验室分别对铅元素质量浓度为 $3.3 \mu\text{g/L} \sim 24.1 \mu\text{g/L}$ 的统一实际样品重复测定 6 次：实验室内相对标准偏差为 $0\% \sim 27\%$ ；实验室间相对标准偏差为 $14\% \sim 35\%$ ，重复性限为 $1 \mu\text{g/L} \sim 4 \mu\text{g/L}$ ，再现性限为 $2 \mu\text{g/L} \sim 11 \mu\text{g/L}$ 。

8 个实验室分别对镉元素质量浓度为 $0.44 \mu\text{g/L} \sim 1.92 \mu\text{g/L}$ 的统一实际样品重复测定 6 次：实验室内相对标准偏差为 $0.70\% \sim 11\%$ ；实验室间相对标准偏差为 $4.6\% \sim 18\%$ ，重复性限为 $0.07 \mu\text{g/L} \sim 0.4 \mu\text{g/L}$ ，再现性限为 $0.2 \mu\text{g/L} \sim 0.5 \mu\text{g/L}$ 。

8 个实验室分别对镍元素质量浓度为 $6.3 \mu\text{g/L} \sim 24.7 \mu\text{g/L}$ 的统一实际样品重复测定 6 次：实验室内相对标准偏差为 $0.55\% \sim 11\%$ ；实验室间相对标准偏差为 $7.5\% \sim 12\%$ ，重复性限为 $1 \mu\text{g/L} \sim 2 \mu\text{g/L}$ ，再现性限为 $2 \mu\text{g/L} \sim 20 \mu\text{g/L}$ 。

8 个实验室分别对铬元素质量浓度为 $1.9 \mu\text{g/L} \sim 10.3 \mu\text{g/L}$ 的统一实际样品重复测定 6 次：实验室内相对标准偏差为 $0.60\% \sim 16\%$ ；实验室间相对标准偏差为 $3.3\% \sim 20\%$ ，重复性限为 $0.4 \mu\text{g/L} \sim 1 \mu\text{g/L}$ ，再现性限为 $1 \mu\text{g/L} \sim 4 \mu\text{g/L}$ 。

方法精密度汇总数据参见附录 C 中表 C.1。

11.2 正确度

8 个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 $-2.5\% \sim 2.5\%$ 、 $-0.93\% \sim 2.8\%$ 、 $-3.5\% \sim 3.5\%$ ，相对误差最终值分别为 $0.50\% \pm 3.8\%$ 、 $0\% \pm 2.4\%$ 、 $-0.18\% \pm 5.0\%$ 。

8 个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 $-1.1\% \sim 4.5\%$ 、 $-1.7\% \sim 4.2\%$ 、 $-4.8\% \sim 2.9\%$ ，相对误差最终值分别为 $1.5\% \pm 4.0\%$ 、 $1.1\% \pm 4.0\%$ 、 $-0.50\% \pm 5.4\%$ 。

8 个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 $-4.3\% \sim 2.3\%$ 、 $-2.5\% \sim 2.5\%$ 、 $-3.0\% \sim 2.1\%$ ，相对误差最终值分别为 $-1.2\% \pm 4.6\%$ 、 $0\% \pm 2.8\%$ 、 $0.37\% \pm 3.2\%$ 。

8 个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 $-3.3\% \sim 3.5\%$ 、 $-3.6\% \sim 3.1\%$ 、 $-3.3\% \sim 3.3\%$ ，相对误差最终值分别为 $-0.61\% \pm 5.2\%$ 、 $-0.078\% \pm 3.8\%$ 、 $0.10\% \pm 4.4\%$ 。

8 个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 $-4.4\% \sim 3.7\%$ 、 $-4.1\% \sim 1.7\%$ 、 $-3.0\% \sim 0.76\%$ ，相对误差最终值分别为 $1.1\% \pm 6.0\%$ 、 $0.092\% \pm 4.4\%$ 、 $-0.76\% \pm 2.6\%$ 。

8 个实验室分别对总铜质量浓度为 $5.9 \text{ } \mu\text{g/L}$ 、 $22.6 \text{ } \mu\text{g/L}$ 、 $47.6 \text{ } \mu\text{g/L}$ ，加标浓度为 $10.0 \text{ } \mu\text{g/L}$ 、 $25.0 \text{ } \mu\text{g/L}$ 、 $50.0 \text{ } \mu\text{g/L}$ 的统一实际样品重复测定 6 次：加标回收率分别为 $92.0\% \sim 113\%$ 、 $93.2\% \sim 105\%$ 、 $87.8\% \sim 104\%$ ，总铜加标回收率最终值分别为 $99.9\% \pm 16.4\%$ 、 $100\% \pm 9.6\%$ 、 $98.2\% \pm 9.8\%$ ；8 个实验室分别对可溶性铜质量浓度为 $5.6 \text{ } \mu\text{g/L}$ 、 $22.0 \text{ } \mu\text{g/L}$ 、 $47.4 \text{ } \mu\text{g/L}$ ，加标浓度为 $10.0 \text{ } \mu\text{g/L}$ 、 $25.0 \text{ } \mu\text{g/L}$ 、 $50.0 \text{ } \mu\text{g/L}$ 的统一实际样品重复测定 6 次：加标回收率分别为 $94.0\% \sim 108\%$ 、 $96.4\% \sim 103\%$ 、 $98.4\% \sim 102\%$ ，可溶性铜加标回收率最终值分别为 $101\% \pm 10.8\%$ 、 $99.8\% \pm 4.4\%$ 、 $100\% \pm 3.2\%$ 。

8 个实验室分别对总铅元素质量浓度为 $3.3 \text{ } \mu\text{g/L}$ 、 $9.9 \text{ } \mu\text{g/L}$ 、 $23.5 \text{ } \mu\text{g/L}$ ，加标浓度为 $5.00 \text{ } \mu\text{g/L}$ 、 $12.5 \text{ } \mu\text{g/L}$ 、 $25.0 \text{ } \mu\text{g/L}$ 的统一实际样品重复测定 6 次：加标回收率分别为 $82.0\% \sim 124\%$ 、 $90.4\% \sim 116\%$ 、 $89.6\% \sim 109\%$ ，总铅加标回收率最终值分别为 $103\% \pm 28\%$ 、 $97.8\% \pm 17.0\%$ 、 $101\% \pm 13.4\%$ ；8 个实验室分别对可溶性铅质量浓度为 $3.4 \text{ } \mu\text{g/L}$ 、 $8.0 \text{ } \mu\text{g/L}$ 、 $24.1 \text{ } \mu\text{g/L}$ ，加标浓度为 $5.00 \text{ } \mu\text{g/L}$ 、 $12.5 \text{ } \mu\text{g/L}$ 、 $25.0 \text{ } \mu\text{g/L}$ 的统一实际样品重复测定 6 次：加标回收率分别为 $86.0\% \sim 112\%$ 、 $88.8\% \sim 103\%$ 、 $85.2\% \sim 103\%$ ，可溶性铅加标回收率最终值分别为 $101\% \pm 17.4\%$ 、 $98.1\% \pm 9.0\%$ 、 $97.3\% \pm 11.0\%$ 。

8 个实验室分别对总镉质量浓度为 $0.46 \text{ } \mu\text{g/L}$ 、 $0.99 \text{ } \mu\text{g/L}$ 、 $1.92 \text{ } \mu\text{g/L}$ ，加标浓度为 $0.50 \text{ } \mu\text{g/L}$ 、 $1.00 \text{ } \mu\text{g/L}$ 、 $2.00 \text{ } \mu\text{g/L}$ 的统一实际样品重复测定 6 次：加标回收率分别为 $94.0\% \sim 116\%$ 、 $94.0\% \sim 106\%$ 、 $90.5\% \sim 108\%$ ，总镉加标回收率最终值分别为 $107\% \pm 19.4\%$ 、 $99.8\% \pm 7.4\%$ 、 $98.1\% \pm 12.0\%$ ；8 个实验室分别对可溶性镉质量浓度为 $0.43 \text{ } \mu\text{g/L}$ 、 $0.94 \text{ } \mu\text{g/L}$ 、 $1.80 \text{ } \mu\text{g/L}$ ，加标浓度为 $0.50 \text{ } \mu\text{g/L}$ 、 $1.00 \text{ } \mu\text{g/L}$ 、 $2.00 \text{ } \mu\text{g/L}$ 的统一实际样品重复测定 6 次：加标回收率分别为 $94.0\% \sim 102\%$ 、 $95.0\% \sim 101\%$ 、 $95.5\% \sim 103\%$ ，可溶性镉加标回收率最终值分别为 $99.0\% \pm 4.8\%$ 、 $97.8\% \pm 3.6\%$ 、 $98.9\% \pm 5.2\%$ 。

8 个实验室分别对总镍质量浓度为 $6.4 \text{ } \mu\text{g/L}$ 、 $17.4 \text{ } \mu\text{g/L}$ 、 $24.3 \text{ } \mu\text{g/L}$ ，加标浓度为 $5.00 \text{ } \mu\text{g/L}$ 、 $12.5 \text{ } \mu\text{g/L}$ 、 $25.0 \text{ } \mu\text{g/L}$ 的统一实际样品重复测定 6 次：加标回收率分别为 $88.0\% \sim 116\%$ 、 $86.4\% \sim 112\%$ 、 $81.2\% \sim 104\%$ ，总镍加标回收率最终值分别为 $98.0\% \pm 16.2\%$ 、 $95.6\% \pm 15.4\%$ 、 $92.9\% \pm 15.6\%$ ；8 个实验室分别对可溶性镍质量浓度为 $6.2 \text{ } \mu\text{g/L}$ 、 $16.8 \text{ } \mu\text{g/L}$ 、 $22.2 \text{ } \mu\text{g/L}$ ，加标浓度为 $5.00 \text{ } \mu\text{g/L}$ 、 $12.5 \text{ } \mu\text{g/L}$ 、 $25.0 \text{ } \mu\text{g/L}$ 的统一实际样品重复测定 6 次：加标回收率分别为 $92.0\% \sim 102\%$ 、 $93.6\% \sim 106\%$ 、 $80.0\% \sim 113\%$ ，可溶性镍加标回收率最终值分别为

99.3%±6.8%、97.6%±9.4%、99.0%±20.0%。

8 个实验室分别对总铬质量浓度为 1.9 μg/L、6.2 μg/L、10.2 μg/L，加标浓度为 2.00 μg/L、5.00 μg/L、10.0 μg/L 的统一实际样品重复测定 6 次：加标回收率分别为 85.0%~115%、84.0%~116%、87.0%~115%，总铬加标回收率最终值分别为 100%±20.0%、102%±20.0%、98.9%±19.0%；8 个实验室分别对可溶性铬质量浓度为 2.1 μg/L、6.1 μg/L、9.8 μg/L，加标浓度为 2.00 μg/L、5.00 μg/L、10.0 μg/L 的统一实际样品重复测定 6 次：加标回收率分别为 85.0%~105%、92.0%~106%、90.0%~100%，可溶性铬加标回收率最终值分别为 98.8%±13.8%、98.3%±8.6%、95.8%±7.2%。

方法正确度汇总数据参见附录 C 中表 C.2 和表 C.3。

12 质量保证和质量控制

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

12.2 每批样品分析应建立标准曲线，标准曲线至少包含 6 个浓度点（含零点），标准曲线的相关系数应 ≥ 0.995 。每 20 个或每批次样品（少于 20 个）应至少分析 1 个标准曲线中间点浓度的标准溶液，其测定结果与标准曲线该点浓度的相对误差应在 $\pm 10\%$ 以内。否则，应重新建立标准曲线。

12.3 每批样品至少测定 10%的平行双样，样品数量少于 10 个时，应至少测定 1 个平行双样。平行双样测定的相对偏差应在 20%以内。

12.4 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。

13 废物处置

实验中产生的废液应分类收集，集中保管，并做好相应标识，依法委托有资质的单位处置。

14 注意事项

14.1 测定高浓度样品后，应增加石墨管空烧次数以消除记忆效应。

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

附 录 A
(规范性附录)
基体干扰检查方法

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

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

附录 B
(资料性附录)
标准加入法

B.1 校准曲线的建立

分别等量量取待测样品 4 份（浓度为 ρ ），配制总体积相同的 4 份溶液。1 份不加标准溶液，其余 3 份分别按比例加入不同浓度标准溶液，溶液中目标元素浓度通常分别为： ρ 、 $\rho + \rho_0$ 、 $\rho + 2\rho_0$ 、 $\rho + 3\rho_0$ ；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 B.1。

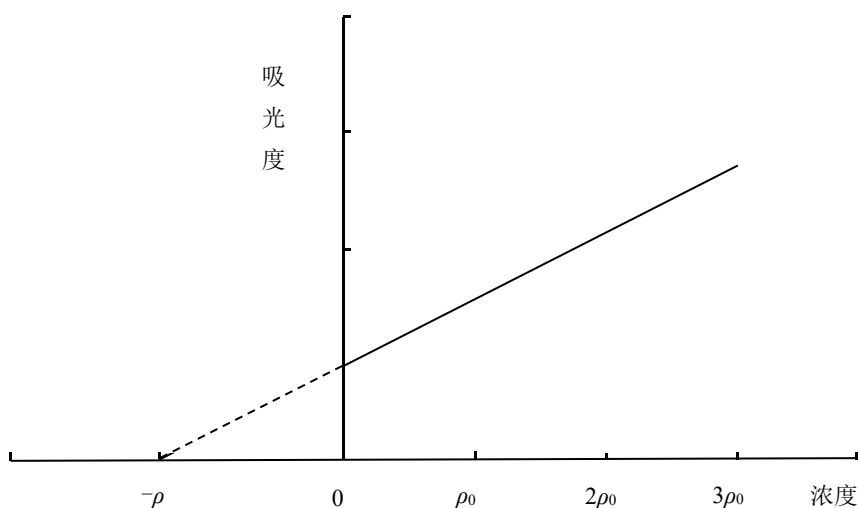


图 B.1 待测样品中目标元素浓度与对应吸光度的关系图

B.2 注意事项

- B.2.1 本方法只适用于待测样品中目标元素浓度与吸光度呈线性的区域。
- B.2.2 加入标准溶液后所引起的体积变化不应超过 0.5%。
- B.2.3 本方法只能消除基体效应带来的影响，不能消除背景吸收的影响。

B.3 标准加入法的适用性判断

待测样品中目标元素的质量浓度 ρ ，按照公式 (B.1) 计算：

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

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

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

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

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

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

附 录 C
(资料性附录)
方法的精密度和正确度

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

表 C.1 精密度数据汇总

序号	目标元素	样品类型	测定平均值 ($\mu\text{g/L}$)	实验室内相对 标准偏差 (%)	实验室间相对 标准偏差 (%)	重复性限 ($\mu\text{g/L}$)	再现性限 ($\mu\text{g/L}$)
1	总铜	地下水	5.9	0.86~10	6.9	1	1
		地表水	22.6	1.2~9.2	9.7	3	7
		生活污水	47.6	1.2~5.1	6.9	3	10
2	可溶性铜	地下水	5.6	1.4~5.7	9.6	1	2
		地表水	22.0	0.57~3.9	9.1	2	6
		生活污水	47.4	1.1~3.1	3.0	3	5
3	总铅	地下水	3.3	3.8~27	23	1	2
		地表水	9.9	1.2~23	21	3	7
		生活污水	23.5	1.2~13	16	4	11
4	可溶性铅	地下水	3.4	0.8~17	26	1	3
		地表水	8.0	0~6.4	35	1	8
		生活污水	24.1	0.2~5.8	14	2	9
5	总镉	地下水	0.46	3.6~8.1	18	0.08	0.2
		地表水	0.99	3.5~9.1	11	0.1	0.3
		生活污水	1.92	0.7~7.6	4.6	0.4	0.5
6	可溶性镉	地下水	0.43	2.3~11	13	0.07	0.2
		地表水	0.94	2.5~3.8	5.9	0.08	0.2
		生活污水	1.80	1.3~5.4	5.4	0.1	0.3
7	总镍	地下水	6.4	2.2~9.5	11	1	2
		地表水	17.4	0.97~11	7.5	2	4
		生活污水	24.3	0.55~5.4	10	2	7
8	可溶性镍	地下水	6.2	2.3~5.9	12	1	2
		地表水	16.8	2.0~6.6	7.7	2	20
		生活污水	22.2	0.66~2.5	11	1	7
9	总铬	地下水	1.9	2.2~15	15	0.4	1.
		地表水	6.2	1.8~9.2	5.2	1	1
		生活污水	10.2	0.6~4.9	3.3	1	1
10	可溶性铬	地下水	2.2	3.4~15	20	0.4	1
		地表水	6.1	1.2~8.4	18	1	3
		生活污水	9.8	1.3~16	14	1	4

表 C.2 正确度汇总（有证标准样品测试）

序号	目标元素	有证标准样品批号	有证标准样品浓度 (mg/L)	测定平均值 (mg/L)	相对误差 (%)	相对误差最终值 (%)
1	铜	GSB 07-1182-2000 (201125)	0.198±0.014	0.197	-0.50	-0.50±3.8
		GSB 07-1182-2000 (201126)	1.07±0.04	1.07	0.35	0±2.4
		GSB 07-1182-2000 (201124)	1.42±0.07	1.42	-0.18	-0.18±5.0
2	铅	GSB 07-1183-2000 (201227)	0.378±0.017	0.376	-0.50	-0.50±5.4
		GSB 07-1183-2000 (201229)	0.118±0.008	0.119	1.1	1.1±4.0
		GSB 07-1183-2000 (201228)	0.0448±0.0025	0.0455	1.5	1.5±4.0
3	镉	GSB 07-1185-2000 (201413)	0.158±0.006	0.158	0	0±2.8
		GSB 07-1185-2000 (201414)	0.0648±0.0056	0.0640	-1.2	-1.2±4.6
		GSB 07-1185-2000 (201411)	0.234±0.010	0.235	0.37	0.37±3.2
4	镍	GSB 07-1186-2000 (201515)	0.511±0.031	0.508	-0.61	-0.61±5.2
		GSB 07-1186-2000 (201514)	0.778±0.030	0.777	-0.078	-0.078±3.8
		GSB 07-1186-2000 (201513)	1.20±0.05	1.20	0.10	0.10±4.4
5	铬	GSB 07-1187-2000 (201621)	1.21±0.05	1.21	0.092	0.092±4.0
		GSB 07-1187-2000 (201622)	0.700±0.037	0.708	1.1	1.1±6.0
		GSB 07-1187-2000 (201623)	1.32±0.06	1.31	-0.76	-0.76±2.6

表 C.3 正确度汇总(实际样品加标回收测试)

序号	目标元素	样品类型	测定平均值 ($\mu\text{g/L}$)	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标回收率 (%)	加标回收率最终值 (%)
1	总铜	地下水	5.9	10.0	92.0~113	99.9 \pm 16.4
		地表水	22.6	25.0	93.2~105	100 \pm 9.6
		生活污水	47.6	50.0	87.8~104	98.2 \pm 9.8
2	可溶性铜	地下水	5.6	10.0	94.0~108	101 \pm 10.8
		地表水	22.0	25.0	96.4~103	99.8 \pm 4.4
		生活污水	47.4	50.0	98.4~102	100 \pm 3.2
3	总铅	地下水	3.3	5.0	82.0~124	103 \pm 28
		地表水	9.9	12.5	90.4~116	97.8 \pm 17.0
		生活污水	23.5	25.0	89.6~109	101 \pm 13.4
4	可溶性铅	地下水	3.4	5.0	86.0~112	101 \pm 17.4
		地表水	8.0	12.5	88.8~103	98.1 \pm 9.0
		生活污水	24.1	25.0	85.2~103	97.3 \pm 11.0
5	总镉	地下水	0.46	0.2	94.0~116	107 \pm 19.4
		地表水	0.99	1.5	94.7~106	99.8 \pm 7.4
		生活污水	1.92	2.0	90.5~108	98.1 \pm 12.0
6	可溶性镉	地下水	0.43	0.2	94.0~102	99.0 \pm 4.8
		地表水	0.94	1.5	95.0~101	97.8 \pm 3.6
		生活污水	1.80	2.0	95.5~103	98.9 \pm 5.2
7	总镍	地下水	6.4	5.0	88.0~116	98.0 \pm 16.2
		地表水	17.4	12.5	86.4~112	95.6 \pm 15.4
		生活污水	24.3	25.0	81.2~104	92.9 \pm 15.6
8	可溶性镍	地下水	6.2	5.0	92.0~102	99.3 \pm 6.8
		地表水	16.8	12.5	93.6~106	97.6 \pm 9.4
		生活污水	22.2	25.0	80.0~113	99.0 \pm 20.0
9	总铬	地下水	1.9	2.0	85.0~115	100 \pm 20.0
		地表水	6.2	5.0	84.0~116	102 \pm 20.0
		生活污水	10.2	10.0	87.0~115	98.9 \pm 19.0
10	可溶性铬	地下水	2.2	2.0	85.0~105	98.8 \pm 13.8
		地表水	6.1	5.0	92.0~106	98.3 \pm 8.6
		生活污水	9.8	10.0	90.0~100	95.8 \pm 7.2