

附件五：

《水质 硒的测定 3, 3' -二氨基联苯胺分光光度法》（征求意见稿）

编 制 说 明

《水质 硒的测定 3, 3' -二氨基联苯胺分光光度法》编制组

二〇一一年十一月

项目名称：水质 硒的测定 3，3'-二氨基联苯胺分光光度法

项目统一编号：954

承担单位：兰州市环境监测站

编制组主要成员：丁 旭、张 静 金 燕 杨周彦

标准所技术管理人：周羽化、黄翠芳

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	标准制修订的必要性分析.....	1
2.1	硒的环境危害.....	1
2.2	相关环保标准和环保工作的需要	2
2.3	污染物分析方法的最新研究进展	2
3	国内外相关方法研究.....	3
3.1	主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究	3
3.2	国内相关分析方法研究.....	3
3.3	与本标准的关系.....	3
4	标准制修订的基本原则和技术路线.....	3
4.1	标准制修订的基本原则.....	3
4.2	标准制修订的技术路线.....	4
5	方法研究报告.....	5
5.1	方法研究的目标.....	5
5.2	适用范围.....	6
5.3	规范性引用文件.....	6
5.4	方法原理.....	6
5.5	试剂和材料.....	6
5.6	仪器和设备.....	7
5.7	样品.....	7
5.8	分析步骤.....	7
5.9	检出限的确定方法.....	13
5.10	精密度和准确度.....	14
5.11	结果计算与表示.....	15
6	方法验证	16
6.1	方法验证方案.....	16
6.2	方法验证过程.....	17
6.3	方法验证结论.....	17
7	与开题报告的差异说明.....	18
	附一：方法验证报告	19

《水质 硒的测定 3, 3'-二氨基联苯胺光度法》

编制说明

1 项目背景

1.1 任务来源

为适应国家环境保护工作的需要,完善国家环境保护标准体系,原国家环境保护总局决定开展 2008 年度国家环境保护标准制修订项目工作。2008 年 1 月,下发了《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),并向兰州市环境监测站下达了《水质 硒的测定 3, 3'-二氨基联苯胺分光光度法》标准制订任务。该标准项目的承担单位为:兰州市环境监测站,项目统一编号为 954。

1.2 工作过程

2008 年 1 月~6 月,根据任务内容要求,成立标准编制组,同时传达了环保部举办的国家环境保护标准制(修)订工作学习班的会议精神。

2008 年 7 月~12 月,收集水质分析相关资料,对有关排污城市和本市相关单位进行调查了解。根据收集了解的情况,设计制定实验方法。其中主要为实验步骤、操作规程、测定条件的选择、曲线绘制、水质消解方法、方法验证等主要工作。

2009 年 1 月~2 月,编写开题报告,上报环保部审核,按照审核意见对开题报告存在问题进行修改,并且根据开题报告会提出的问题进行修改,由此开展下一步工作。

2009 年 2 月 25 日,由环境保护部科技标准司在兰州组织召开了该标准的开题论证会。根据开题论证会上专家所提意见,进一步对消解条件进行优化,主要是对消解终点的判断进行了摸索,并为减少消解过程中硒的损失在三角烧瓶上加盖了小漏斗。

2010 年 8 月~2011 年 4 月,编制组在试验研究的基础上,根据《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ168-2010)的要求,选择 6 家有资质的实验室进行方法验证,同时编写完成征求意见编制说明。

2 标准制修订的必要性分析

2.1 硒的环境危害

硒有红色或灰色多种同素异形体。提纯后的硒为灰色粉末,原子量 78.96,相对密度(水=1) 4.8,熔点 217℃,沸点 685℃,能溶于硝酸,不溶于二硫化碳及水,在高温下可燃烧生成氧化硒。水中硒以无机的六价、四价、零价、负二价及某些有机硒的形式存在,也有极微量的元素硒附着在固体颗粒物表面。不同环境的水体中硒存在的形式也不同。一般天然水中硒

含量甚微，多在 1μg/L 以下，个别水体流经含硒高的地层或含硒废水污染，使水中硒含量升高，少数地区水中硒含量可高达 100μg/L。地层中硒多以碱式亚硒酸铁[Fe(OH)₄SeO₃]、亚硒酸盐、硒酸盐及元素硒的形式存在，固体颗粒物也有极微量的元素硒附着在悬浮物中。

硒是人体及动、植物生长所必需的微量元素。硒对皮肤粘膜有较强的刺激性，大量吸入可引起急性中毒，出现鼻塞、流涕、咽痛、咳嗽、眼刺痛、头痛、头晕、恶心、呕吐，使人和牲畜患脱毛、脱甲、四肢发麻甚至偏瘫等症状。长期接触一定浓度的硒，慢性中毒可有头痛、头晕、恶心呕吐、无力、食欲减退、腹泻等症状，还有肝功能异常、低血压、心动过缓等植物神经功能紊乱的表现。

2.2 相关环保标准和环保工作的需要

根据我国现行环保标准，《污水综合排放标准》(GB8978—1996)中新建企业一级标准为 0.1mg/L。《地表水环境质量标准》(GB3838—2002)的一类标准为 0.01mg/L，分析方法采用《水质 硒的测定 2,3-二氨基萘荧光法》(GB11902—89)，检出限为 0.00025mg/L。具体相关环保标准涉及硒的标准限值，见表 1。

根据环境工作发展要求，硒的测定日显突出，对各基层环境监测站提出了要求，国家有关环境质量标准及监测方法需要进一步完善。该标准为今后制定环境质量标准与污染物控制标准关于水体中总硒的评价提供依据。因此，制订“水质 硒的测定 3,3'-二氨基联苯胺分光光度法”的标准监测方法是必要的工作之一，具有十分重要的意义。

表 1 相关水质标准中规定钼的限值

单位：mg/L

标准编号	标准名称	标准限值				
GB/T14848-93	《地下水质量标准》	I 类	II 类	III 类	VI 类	V 类
		≤0.01	≤0.01	≤0.01	≤0.1	>0.1
GB 3838-2002	《地表水环境质量标准》	0.01	0.01	0.01	0.02	0.02
GB3097-1997	《海水水质标准》	第一类	第二类	第三类	第四类	
		0.010	0.020		0.050	
GB5084-92	《农田灌溉水质标准》	0.02				
GB8978-1996	《污水综合排放标准》	一级	二级		三级	
		0.1	0.2		0.5	

2.3 污染物分析方法的最新研究进展

国内外硒的测定方法均主要采用荧光法，该方法是测硒的专用仪器，存在设备投入大，操作人员要求高，基层检测部门难以推广等问题。根据环境工作不断发展的要求，需要建立

适合我国环境监测系统的分析方法显得十分必要。

目前，硒的测定方法基本采用《水质 硒的测定 2,3-二氨基萘荧光法》（GB 11902—89），该方法检测下限低，对某些要求高的研究领域特别适用。而作为一般的实验室分析中，所用的分析仪器设备均为常规的分析仪器设备。《水质 硒的测定 3,3'-二氨基联苯胺分光光度法》标准制订后，便于我们各级监测机构开展水质中总硒的测定工作。

3 国内外相关方法研究

3.1 主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究

目前，报道的关于水质硒的分析方法有《原子荧光法》、《电感耦合等离子体质谱仪》。《电感耦合等离子体质谱仪》讨论了使用电感耦合等离子体质谱仪对低浓度硒进行测定。该方法可准确测定低浓度硒，检出限为1 ng/L。

3.2 国内相关分析方法研究

我国目前环境监测系统测定水中硒含量主要采用原子荧光法，少数部门使用 3,3'-二氨基联苯胺分光光度法。水利部门用原子荧光光度法 SL327.3—2005，也有少数探讨采用紫外分光光度法，以邻苯二胺盐酸盐法作显色剂测定硒的报道。《水和废水监测分析方法》（第三版）中给出了化学法 3,3'-二氨基联苯胺光度法测定水中硒的含量。

3.3 与本标准的关系

本标准主要参考《水和废水监测分析方法》（第三版）中给出的 3,3'-二氨基联苯胺光度法，主要差异在显色后萃取步骤。原方法要求用氢氧化钠溶液调节烧瓶内溶液的 pH6.5-7.0（溶液颜色由黄色刚刚变成浅黄橙色），经试验验证，比色溶液在中性至碱性中显色更佳，经试验 pH 值在 7 至 10 之间，证明反应显色条件稳定，且溶液 pH 值更易调节。其次，原方法测定的最低检出浓度 2.5μg/L，经我站及多个验证单位反复实验，确定方法检出下限取最大值为 7.6μg/L。

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

4.1.1 考虑国内现有监测机构监测能力和情况，依照《国家环境保护标准制修订工作管理办法》和《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）的要求，确保方法标准的可行性和可操作性。

4.1.2 检出限和测定范围满足相关环保标准和环保工作的要求。

4.1.3 方法准确可靠，满足各项方法特性指标的要求。

4.1.4 方法具有普遍适用性，适合我国国情，易于推广使用。

4.2 标准制修订的技术路线

4.2.1 收集水中有关资料及有关报道。

4.2.2 制订总体技术路线，建立分析方法的最佳条件。3, 3'-二氨基联苯胺分光光度法为化学法测定硒的含量，标准制修订主要影响因素包括仪器的响应度、反应条件、比色条件、水质消解等。首先用不同（大小）规格的比色皿确定响应度，再试验化学反应的最佳条件，进而寻找比色条件的范围，最终比对水样消解前后差别，进而选择确定方法采用何种曲线。

4.2.3 根据《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ168-2010）的要求，进行实验室间的验证及对比实验。

4.2.4 编写《水质 硒的测定 3, 3'-二氨基联苯胺分光光度法》的征求意见稿及编制说明，全国范围征求意见。

4.2.5 汇总征求的意见，对有关技术性问题进行更深入的实验确认，在此基础上编写送审稿及编制说明，送交专家评审。

4.2.6 根据专家评审意见进行改进，编写报批稿及编制说明。

制订方法的技术路线见图 1。

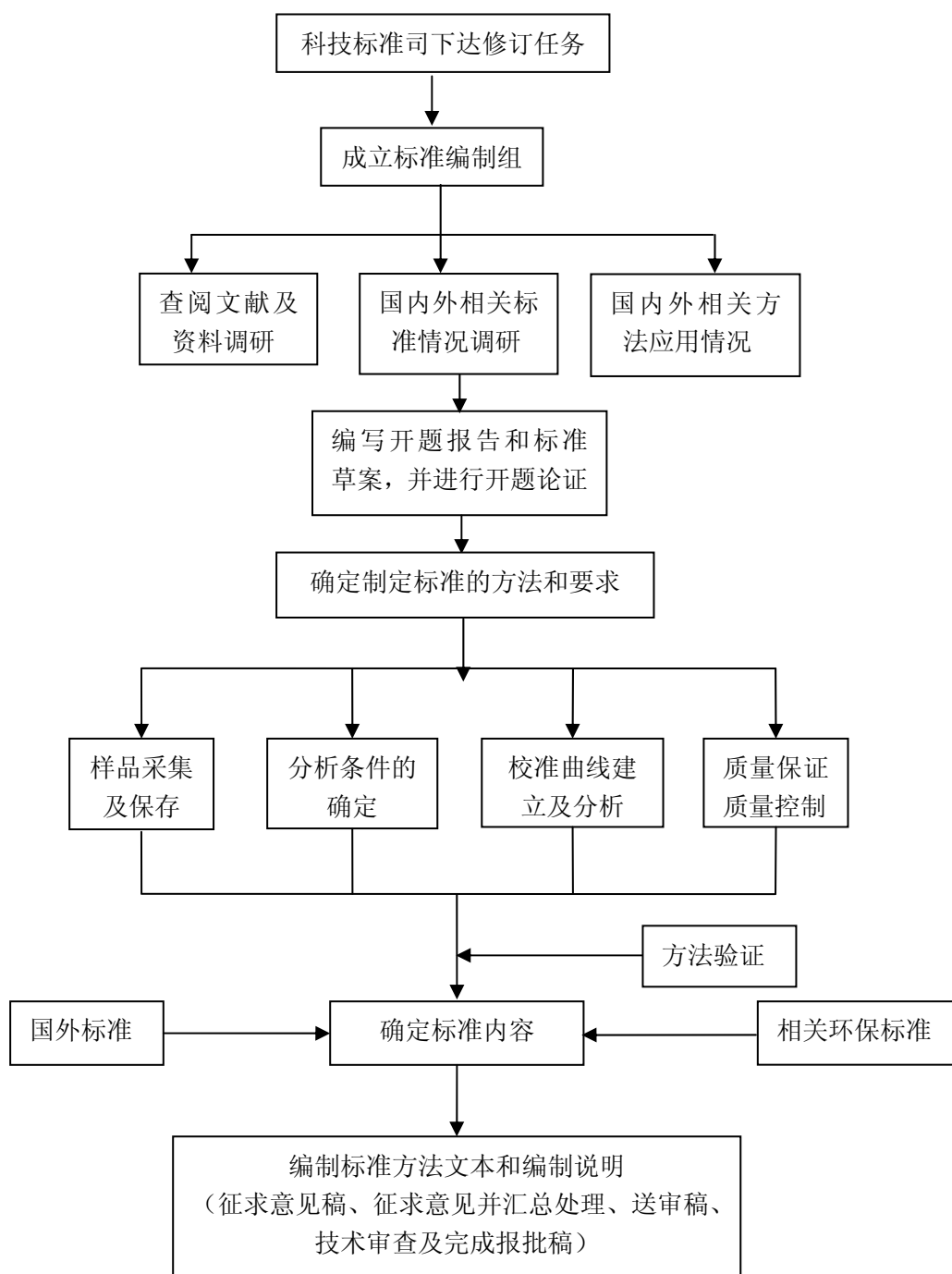


图 1 标准制订的技术路线图

5 方法研究报告

5.1 方法研究的目标

5.1.1 确定方法的适用范围；

5.1.2 通过实验和验证确定方法的可行性和适用性。

5.1.3 按照技术内容，并依据《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ168-2010）要

求编写标准文本。

5.2 适用范围

本标准应满足国家现有环保标准的需求。主要适用于地表水、地下水、工业废水和生活污水中硒的测定。经过六家实验室验证后，当样品量为 200 ml，使用 30 mm 比色皿时，确定本方法的检出限为 1.9 µg/L，测定下限 7.6 µg/L。精密度及准确度符合质控要求。

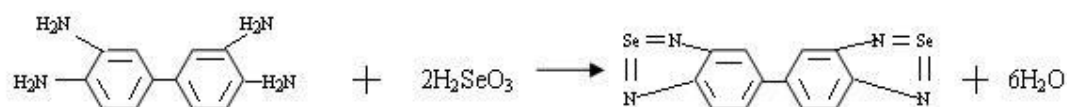
5.3 规范性引用文件

本标准在样品采集和保存过程中参照了《地表水和污水监测技术规范》(HJ/T91-2002)和《地下水环境监测技术规范》(HJ/T164-2004)，因此本标准在文中将这两个规范性文件引用。

5.4 方法原理

本标准参照《水和废水监测分析方法》(第三版)中的相关规定，3, 3'-二氨基联苯胺在酸性条件下与四价硒反应生成黄色化合物，合适的条件下被甲苯萃取，用萃取液进行定量比色，对照工作曲线，计算出水质中硒的含量。水样需要经混合酸消解后，将四价以下的无机和有机硒氧化至高价硒，再与盐酸反应将六价硒还原至四价硒，然后测定总硒含量。

化学反应方程式如下：



5.5 试剂和材料

5.5.1 99.9%的硒粉（粒）：配置标准溶液，绘制曲线用。

5.5.2 氢氧化钠：分析纯，调节 pH 值范围。

5.5.3 优级纯盐酸：反应过程中将六价硒还原至四价硒，同时调节 pH 值范围，优级纯。

5.5.4 硝酸-高氯酸：硝解用，酸中易含阳离子干扰，故均采用优级纯。

5.5.5 甲粉红：指示剂。

5.5.6 分析纯二水合乙二胺四乙酸二钠：存在阳离子影响时，排除干扰用。

5.5.7 3, 3'-二氨基联苯胺：显色剂。

5.5.8 甲苯：分析纯，萃取用。

5.5.9 0.1mol/L 盐酸溶液：吸取 0.83ml 浓盐酸（5.3）用水定容至 100ml。

5.5.10 硒标准贮备液：准确称取纯度 99.9%的硒粒 0.1000 g，溶于 10.0ml 浓硝酸中，加入高氯酸 2ml，于电热板上缓慢搅拌加热至冒白烟，以除尽硝酸。稍冷后加入少量水，再加盐酸 8.4ml，继续加热 2 min,然后移入 1000ml 容量瓶中，用水稀释至标线，摇匀。此溶液每毫

升含硒 100 微克。于冰箱内保存。

5.5.11 硒标准使用溶液：将硒标准储备溶液用 0.1mol/L 盐酸溶液（5.5.9）稀释成每毫升含硒 1.0 微克，于冰箱内保存。若采用国家标准所的标准液，可直接配成硒标准使用液。

5.5.12 空白试剂水一般为二次蒸馏水或通过纯水设备制备。

5.6 仪器和设备

5.6.1 精密分析天平：精度为 0.0001g，绘制校准曲线称硒用。

5.6.2 分光光度计：比色与测定。

5.6.3 250ml 梨形分液漏斗：萃取用。

5.6.4 250ml 锥形烧瓶：消解用。

5.6.5 其他：一般实验室常用玻璃器皿和设备。

5.7 样品

参照《地表水和污水监测技术规范》(HJ/T 91) 和《地下水环境监测技术规范》(HJ/T164) 《水和废水环境分析方法》(第四版) 的相关规定进行水样的采集和保存。样品采集后每 1L 水样中加浓 HCL2ml，混匀。此水样可保存 14d。

（样品用硬质玻璃瓶或聚乙烯桶存放。）每批样品均需做空白，用于检验采样及实验室内是否存在药品问题、玻璃器皿洁净及交叉污染情况等。

5.8 分析步骤

5.8.1 最佳波长的选择

（1）试验步骤：选择 8 支洁净的 250 毫升分液漏斗，分别按以下顺序加入试剂。

- a) 5 毫升蒸馏水；
- b) 一定量的硒标准溶液；
- c) 20 毫升混合试液，摇匀；
- d) 使用盐酸（1+4）和氢氧化钠（10%），调 pH=2.5；
- e) 加入 3.5ml、4.0ml、5.0ml 3,3'-二氨基联苯胺盐酸盐溶液，摇匀，在暗处放置 30min；
- f) 使用盐酸（1+4）和氢氧化钠（10%），调 pH=6.5~7.0 之间；
- g) 加入 10ml 甲苯，振摇 2 分钟，待分层后将甲苯层从分液漏斗上口倾出比色；
- h) 分别选择 400nm、405nm、410nm、415nm、420nm、425nm、430nm 测定吸光度，

选择最佳显色波长。

（2）试验结果

- a) 加入 3.5ml 显色剂的测定结果，见表 2 和图 1。

表 2 最佳显色波长的选择

波长 (nm)	400	405	410	415	420	425	430
吸光度	0.174	0.190	0.199	0.201	0.203	0.199	0.189

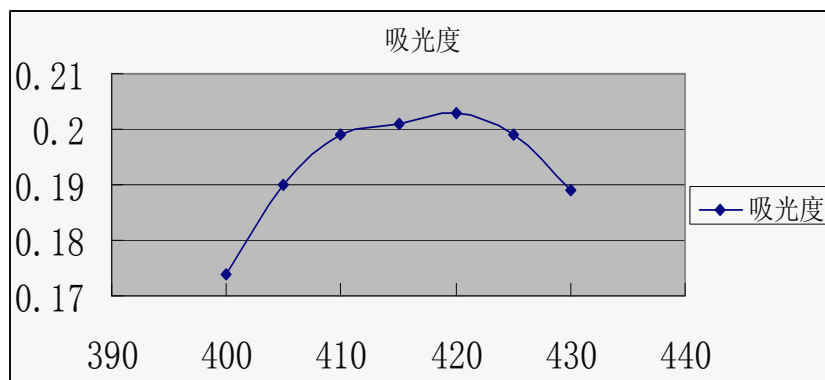


图 1 最佳显色波长的选择图

从表 2, 图 1 可以看出最佳显色波长在 415~420nm。

b) 加入 4ml 显色剂的测定结果, 见表 3 和图 2。

表 3 最佳显色波长的选择

波长 (nm)	400	405	410	415	420	425	430
吸光度	0.196	0.211	0.218	0.222	0.222	0.217	0.208

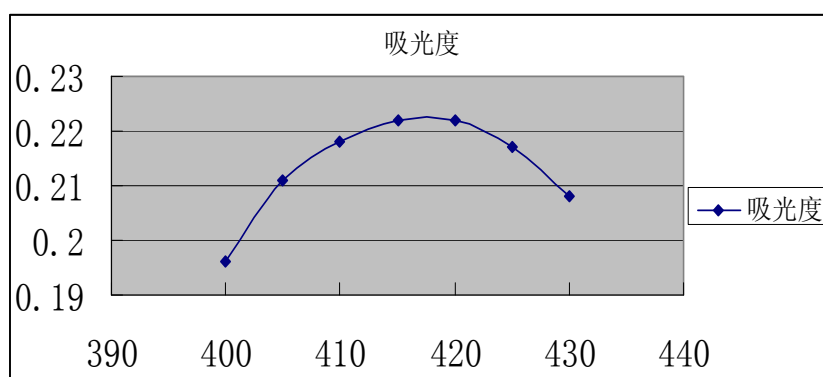


图 2 最佳显色波长的选择图

从表 3, 图 2 可以看出在 415~420nm.处有最佳显色波长。

c) 加入 5ml 显色剂的测定结果, 见表 4 和图 3。

表 4 最佳显色波长的选择

波长 (nm)	400	405	410	415	420	425	430
吸光度	0.201	0.210	0.218	0.221	0.221	0.215	0.207

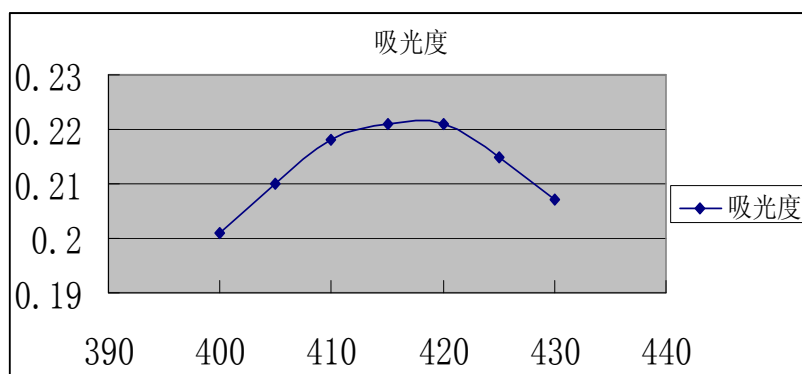


图3 最佳显色波长的选择图

从表4, 图3可以看出在415~420nm处有最佳显色波长.

依据试验结果, 选择最佳波长的结论: 用不同量的显色剂、不同的波长试验结果可以得出如下结论, 3,3'-二氨基联苯胺光度法测硒在420nm处有最佳显色波长。

5.8.2 反应条件的选择

(1) 试验步骤: 选择10支洁净的250毫升分液漏斗, 分别按以下顺序加入试剂。

- a) 5毫升蒸馏水;
- b) 一定量的硒标准溶液;
- c) 20毫升混合试液, 摇匀;
- d) 使用盐酸(1+4)和氢氧化钠(10%), 调节PH值系列使: pH=1.0; PH=1.5; pH=2.00; pH=2.50; pH=3.00; pH=4.00; pH=5.00; pH=6.00。选择PH最佳显色条件;
- e) 加入3.5ml 3,3-二氨基联苯胺盐酸盐溶液, 摇匀, 在暗处放置30分钟;
- f) 使用盐酸(1+4)和氢氧化钠(10%), 调PH=7.0;
- g) 加入10ml 甲苯, 振摇2分钟, 待分层后将甲苯层从分液漏斗上口倾出比色;
- h) 选择在420nm处测定吸光度。

(2) 试验结果

- a) 第一组试验结果, 见表5和图4。

表5 最佳pH反应条件选择(1)

pH	0 ₁	0 ₂	1.00	1.50	2.00	2.50	3.00	4.00	5.00	6.00
吸光度(A)	0.012	0.015	0.300	0.310	0.311	0.316	0.314	0.271	0.203	0.031

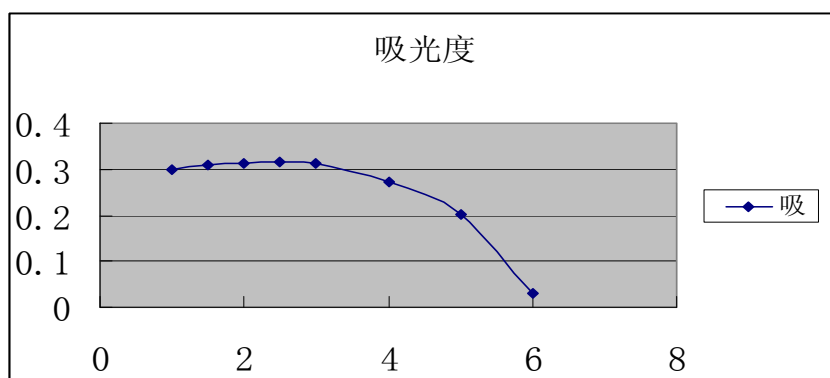


图 4 最佳 pH 显色条件选择图示

从表 5，图 4 可以看出在 pH=1.00~3.00 之间，样品有较好吸光度值。

b) 第二组试验结果，见表 6 和图 5。

表 6 最佳 pH 反应条件选择 (2)

pH	0 ₁	0 ₂	1.00	1.50	2.00	2.50	3.00	4.00	5.00	6.00
吸光度 (A)	0.012	0.015	0.304	0.313	0.323	0.308	0.316	0.279	0.208	0.026

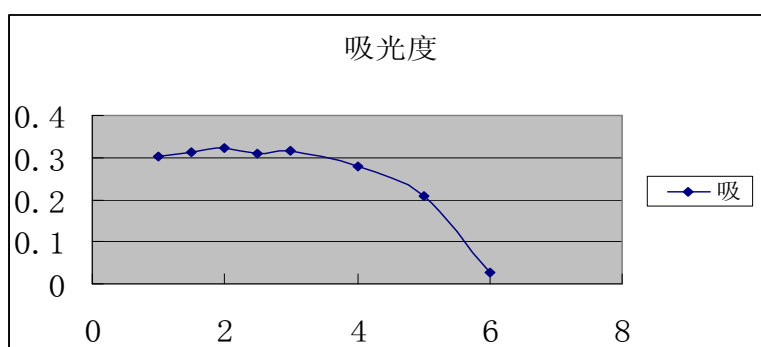


图 5 最佳 PH 反应条件选择图示

从表 6，图 5 可以看出在 pH=1.00~3.00 之间，样品有较好吸光度值。

依据试验结果，可以得出如下结论，3,3'-二氨基联苯胺分光光度法测硒的含量，在 pH=1~3 是其最佳选择。

5.8.3 比色条件的确定

(1) 试验步骤：选择 8 支洁净的 250 毫升分液漏斗，分别按以下顺序加入试剂。

- 5 毫升蒸馏水；
- 一定量的硒标准溶液；
- 20 毫升混合试液，摇匀；
- 使用盐酸 (1+4) 和氢氧化钠 (10%)，调节 pH 值系列使：pH=2.00；
- 加入 3.5ml 3,3'-二氨基联苯胺盐酸盐溶液，2.5ml,3.5ml,4.5ml,5.5ml,6.5ml，摇匀，

在暗处放置 30 分钟；

f) 使用盐酸 (1+4) 和氢氧化钠 (10%), 调节 pH=2.00, pH=3.00, pH=4.00, pH=5.00, pH=6.00, pH=7.0, pH=8.00, pH=9.00;

g) 加入 10ml 甲苯, 振摇 2 分钟, 待分层后将甲苯层从分液漏斗上口倾出比色。

(2) 试验结果

选择在 420nm 处测定吸光度。试验结果 (在不同的时间段, 分别做两组重复试验。得出以下结果。)

a) 第一组试验结果, 见表 7 和图 6。

表 7 pH 比色条件的选择

pH 比色系列	4.00	5.00	6.00	7.00	8.00	9.00	10.00
吸光度 (A)	0.227	0.309	0.318	0.315	0.325	0.320	0.314

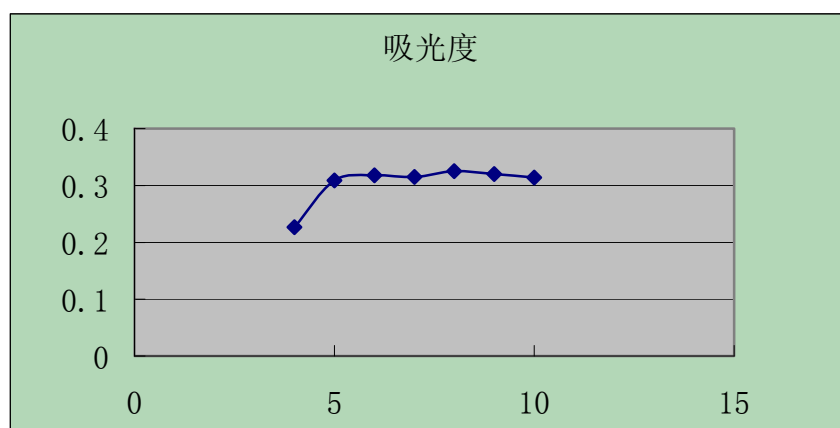


图 6 最佳 PH 比色条件选择图示

从表 7, 图 6 可以看出在 pH 在 6~10 之间, 样品有较好吸光度值。

b) 第二组试验结果, 见表 8 和图 7。

表 8 pH 比色条件的选择

PH 比色条件	4.00	5.00	6.00	7.00	8.00	9.00	10.00
吸光度 (A)	0.225	0.276	0.292	0.288	0.296	0.307	0.318

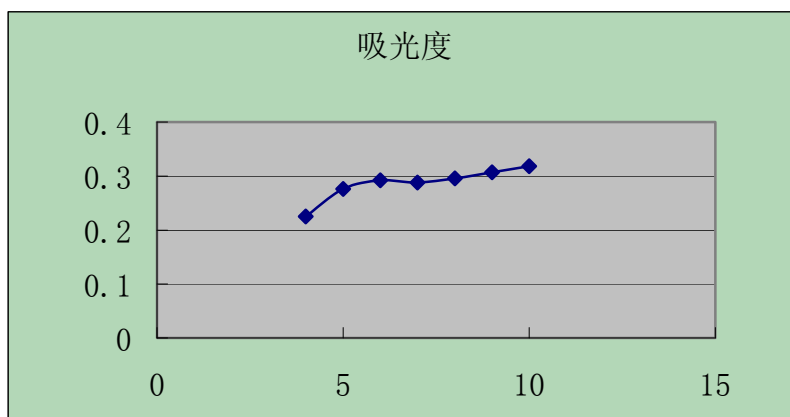


图 7 最佳 PH 比色条件选择图示

从表 8，图 7 可以看出在 pH 在 7~9 之间，样品有较好吸光度值。

从以上试验结果可以得出如下结论，3,3'-二氨基联苯胺光度法测硒在中性至弱碱性条件下是其最佳 pH 比色条件，故 pH 值选择在 7~10 之间为宜。

5.8.4 确定显色剂用量。

显色剂用量试验结果。（在不同的时间段，分别做两组重复试验。得出以下结果。）

a) 第一组试验结果，见表 9 和图 8。

表 9 显色剂用量的选择

显色剂用量 (ml)	2.5	3.5	4.5	5.5	6.5
吸光度 (A)	0.299	0.308	0.315	0.316	0.306

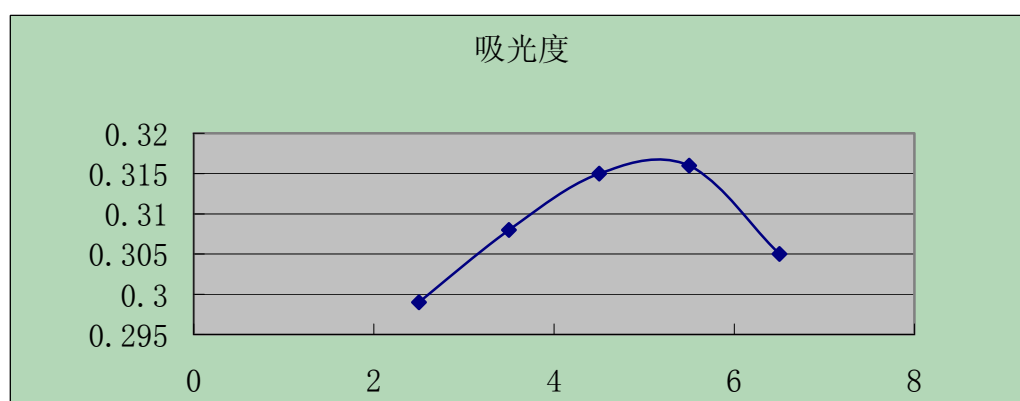


图 8 最佳显色剂用量的选择

从表 9，图 8 可以看出在显色剂用量在 5 毫升左右，样品有较好吸光度值。

b) 第二组实验结果，见表 10 和图 9。

表 10 显色剂用量的选择

显色剂用量 (ml)	2.5	3.5	4.5	5.5	6.5

吸光度 (A)	0.273	0.287	0.296	0.296	0.295
---------	-------	-------	-------	-------	-------

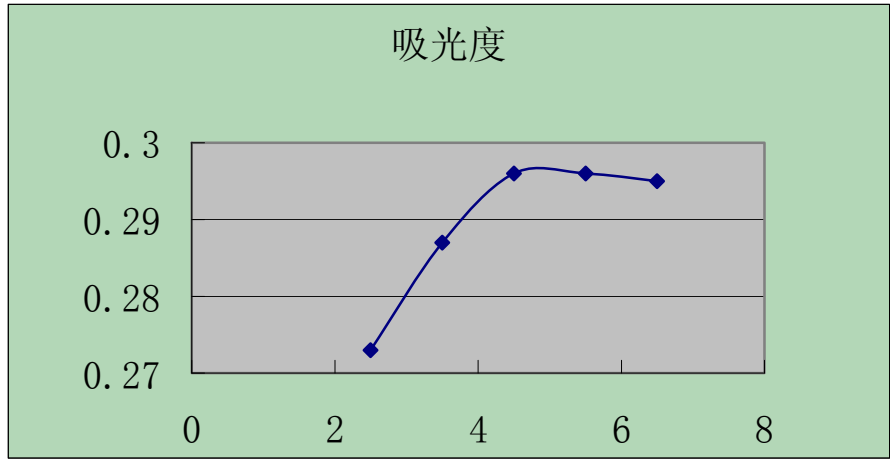


图 9 最佳显色剂用量的选择

从表 10，图 9 可以看出在显色剂用量在 5 毫升左右，样品有较好吸光度值。

结论：从两组试验结果可以得出如下结论，3,3'-二氨基联苯胺光度法测硒 3,3'-二氨基联苯胺试剂最佳用量是 5ml。

5.8.5 加入显色剂后衰减时间试验结果

表 11 衰减时间试验

时间(分)	0	5	10	15	20	25	30
吸光度	0.082	0.082	0.086	0.077	0.079	0.075	0.075
时间(分)	35	40	45	50	55	60	65
吸光度	0.071	0.070	0.069	0.070	0.068	0.067	0.069

通过表 11 可以看出，加入显色剂 30 分钟可基本稳定，故选择放置时间为 30min。

5.8.6 通过实验，标准样品选择未消解的校准曲线 b 值在 0.0288~0.032 范围内，标准样品消解的校准曲线 b 值在 0.0203~0.0230 范围内，两种方法对结果的影响很大，由于方法测定的是总硒，自然界存在不同形式的硒，因此最终比较确定选择绘制校准曲线。

5.9 检出限的确定方法

本标准的检出限确定方法参照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ168—2010)的相关规定连续分析 11 个空白样品，计算其标准偏差 S。用公式： $MDL=St_{(n-1,0.99)}$ （连续分析 11 个样品，在 99%的置信区间， $t_{10, 0.99}=2.764$ ）进行计算。其中 $t_{(n-1,0.99)}$ 为置信度 99%、自由度为 n-1 时的 t 值；n 为分析的样品数。本标准的测定下限规定为 MDL 的 4 倍。

表 12 编制组方法检出限、测定下限测试数据表

平行号		试 样	备注
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	6.7	/
	2	6.7	/
	3	6.9	/
	4	7.1	/
	5	6.7	/
	6	8.0	/
	7	7.6	/
	8	6.7	/
	9	7.1	/
	10	8.3	/
	11	7.8	/
平均值 $\bar{x}_i$ ($\mu\text{g/L}$)		7.2	/
标准偏差 S_i		0.59	/
t 值		2.764	/
检出限 ($\mu\text{g/L}$)		1.6	/
测定下限 ($\mu\text{g/L}$)		6.4	/

5.10 精密度和准确度

实验室内分别对批号为 203709、203710 及 203710 稀释两倍的国标号为(GSBZ50031-94) 硒标准样品进行 6 次平行测定。

在样品中加入 5ml 硝酸-高氯酸溶液 (1+1)，于电热板上加热消解，用氢氧化钠溶液和盐酸溶液调节 pH 至 1~3 之间进行反应，然后加入 5.0ml 3,3'-二氨基联苯胺溶液，用氢氧化钠溶液和盐酸溶液调节 pH 至 7~10 之间，加入 10.0ml 甲苯萃取测定。测定结果见表 13 和表 14。

表 13 精密度测试数据表

平行号	试 样			备注
	浓度 (含量) 1	浓度 (含量) 2	浓度 (含量) 3	

测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	8.9	9.9	15.8	/
	2	8.5	10.1	18.3	/
	3	8.9	10.6	17.0	/
	4	9.2	11.0	16.5	/
	5	8.0	10.1	17.2	/
	6	7.8	10.6	18.1	/
平均值 $\bar{x}_i$ ($\mu\text{g/L}$)		8.6	10.4	17.2	/
标准偏差 S_i		0.55	0.42	0.95	/
相对标准偏差 $RSD_i(\%)$		6.4	4.0	5.5	/

注：试样浓度（含量）在测定下限附近取值，浓度（含量）1<浓度（含量）2<浓度（含量）3

表 14 准确度测试数据表

平行号		标准物质			备注
		浓度（含量）1	浓度（含量）2	浓度（含量）3	/
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	8.5	10.6	16.3	/
	2	8.3	10.8	17.7	/
	3	8.7	11.5	17.9	/
	4	8.5	11.9	18.1	/
	5	8.9	10.1	16.5	/
	6	9.2	11.7	17.2	/
平均值 $\bar{x}_i$ ($\mu\text{g/L}$)		8.7	11.1	17.3	/
标准物质浓度 ($\mu\text{g/L}$)		8.7 $\pm$ 1.0	11.2 $\pm$ 1.1	17.4 $\pm$ 1.7	/
相对误差 RE_i (%)		0.0	-0.9	-0.6	/

5.11 结果计算与表示

5.11.1 结果计算

样品中硒的浓度 ($\mu\text{g/L}$)，按照公式 (1) 进行计算。

$$\rho = \frac{m}{V} \times 1000 \quad (1)$$

式中：

m ——由校准曲线上查得硒的含量， μg ；

V ——样品量， ml 。

5.11.2 结果表示

当测定结果小于 10μg/L 时，保留小数点后一位，当测定结果大于 10μg/L 时，保留三位有效数字。

6 方法验证

6.1 方法验证方案

6.1.1 验证实验室及验证人员的基本情况

按照技术内容，并依据《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ168-2010）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）的要求，组织 6 家有资质的实验室进行验证。根据影响方法的精密度和准确度的主要因素和数学统计学的要求，编制方法验证报告，验证数据主要包括检出限、测定下限、以及精密度和准确度等。六家验证实验室分别为甘肃省环境监测中心站，成都市环境监测中心站，白银市环境监测站，金昌市环境监测站，兰州石化公司环境监测与管理部和兰州大学分析测试中心。

具体参与方法验证的实验室、验证人员的基本情况，见表 15。

表 15 验证实验室、验证人员的基本情况

编号	单位	姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	参加分析 工作年份
1	甘肃省环境监测中心站	牛武江	男	54	高级工程师	化 学	30
		王一帆	女	23	助理工程师	环境监测	3
2	白银市环境监测站	马廷民	男	31	工程师	环境工程	8
		张春霞	女	24	助理工程师	环境科学	4
3	金昌市环境监测站	殷 华	女	32	工程师	化 工	11
		王瑞霞	女	33	工程师	环境管理	13
4	成都市环境监测中心站	陈 贺	女	27	工程师	分析化学	4
		石江莲	女	25	助理工程师	环境工程	3
		田 娟	女	24	助理工程师	环境工程	2
		唐 颖	女	33	工程师	化学教育	10
5	兰州大学分析测试中心	张海霞	女	41	教授	分析化学	20
		彭旭红	女	41	工程师	分析化学	19
6	中国石油兰州公司分析中心	郭淑君	女	44	工程师	给排水工程	22
		黄全晶	男	45	助理工程师	化学工艺	20
		梁 燕	女	39	工程师	工业分析	16

6.1.2 检出限及测定下限的确定

在实验条件确定后，用 200 毫升蒸馏水做空白试验，剔除离群值后将各自的 11 次测定结果计算其标准偏差 S，检出限为 $MDL=S \times 2.764$ 。本方法以 4 倍检出限为目标物的测定下

限。

6.1.3 精密度和准确度的确定

以环境保护部标准样品研究所依据《中华人民共和国国家标准》(GSBZ 50031-94)配制的硒标准样品,批号分别为 203709、203710 以及批号为 203710 稀释 2 倍的样品测定。每个浓度做 6 个平行样,得到结果分别计算每个浓度的平均值、标准偏差、相对标准偏差及相对误差。

6.1.4 实验中遇到的问题及注意事项

由于该方法与实验室中常用的化学法相比较繁琐,遇到的问题较多。首先,玻璃器皿浸泡时间短,容易引起交叉污染,须有足够的浸泡时间。其次,样品在锥形烧瓶中消解时,当消解液中浓烟产生时,必须立即取下冷却,否则硒有损失。再次,在反应条件和比色条件中 PH 值有一定要求,加入的显色剂不明显,而 PH 试纸容易失效,故有时需用 PH 计。最后,在样品萃取时,必须充分摇匀,否则易产生误差。

6.2 方法验证过程

(1) 筛选有资质的验证单位,向验证单位提供方法草案、验证方案、标准溶液和验证报告格式。验证单位按照方法草案准备实验用品,在规定时间内完成验证实验并反馈验证结果报告。在方法验证前,将方法原理、操作步骤、流程及注意事项提供给参加验证的操作人员熟悉和掌握。同时将方法验证过程中所用的试剂和材料、仪器设备及分析步骤应符合方法相关要求。

(2) 验证数据收集、确认、汇总和统计

由于验证需要三种浓度的标准样品,而在实际中使用者很少,标准样品仅有二种,第三种浓度样品采用高浓度样品在原稀释基础上增加一倍的方法。

6.3 方法验证结论

6.3.1 验证过程中 6 家验证实验室未报告其他情况。

6.3.2 6 家验证实验室的检出限 1.2~1.9 $\mu\text{g/L}$,测定下限 4.8~7.6 $\mu\text{g/L}$ 。

6 家验证实验室对浓度为 8.7 $\mu\text{g/L}$ 和 17.4 $\mu\text{g/L}$ 的标准样品分别进行了 6 次精密度测试和准确度测试,实验室间相对标准偏差为: 3.3%~7.5%; 重复性限 r 分别为: 1.3 $\mu\text{g/L}$ ~2.1 $\mu\text{g/L}$; 再现性限 R 分别为: 1.4 $\mu\text{g/L}$ ~2.6 $\mu\text{g/L}$;

6.3.3 方法各项指标能够满足预期指标。

《方法验证报告》见附一。

7 与开题报告的差异说明

在开题报告中主要考虑方法本身的验证,通过实际摸索,发现校准曲线与原考虑的工作曲线有较大差异,当在测定废水总硒时,消解后结果有偏差,故在验证中改用工作曲线验证。

8 参考文献

- 1.《水中硒含量的最佳测定方法》技术论文 2008 年 1 期
- 2.《硒试剂光度法测定钢铁及加硒碘盐中的微量硒》化学分析计量 2001 年第 12 卷第一期
- 3.《紫外分光光度法测定石榴皮中微量元素硒》微量元素与健康研究 2008 年 1 月 jan2008 第 25 卷第一期
- 4.《石墨炉原子吸收法测定头发中硒》微量元素与健康研究 2008 年 1 月
- 5.《高效液相色谱等离子体质谱联用方法研究富硒的形态》分析化学研究报告第 36 卷 2008 年第二期
- 6.《二氨基联苯胺分光光度法测定水中硒的探讨与改进》 中国卫生检验杂志 2007年第8期
- 7.《二氨基联苯胺分光光度法测定水中硒的改进》 现代预防医学 2004年6期
- 8.《电感耦合等离子体质谱仪》 低浓度硒测定 (PerkinElmer Instruments Headquarters Office 710 Bridgeport Avenue Shelton, CT 06484-4794 USA)
9. Water quality physical, chemical and biochemical methods—BS6068-2.45:1993 ISO 9965:1993

附一：

方法验证报告

方法名称：水质 硒的测定 3，3' 二氨基联苯胺光度法

项目承担单位：兰州市环境监测站

项目负责人及职称：丁旭（高级工程师）

方法验证单位：甘肃省环境监测中心站、成都市环境监测中心站、甘肃省白银市环境监测站、甘肃省金昌市环境监测站、兰州石化公司环境监测与管理部、兰州大学分析测试中心

通讯地址：兰州市城关区张家园 60 号 电话：13609380165

报告编写人及职称：丁旭（高级工程师）

报告日期：2011 年 5 月 30 日

按照《环境监测分析方法标准制修订技术导则》(HJ168-2010)的规定,组织6家有资质的实验室进行对《水质 硒的测定 3,3'-二氨基联苯胺光度法》进行方法验证,其中1号为甘肃省环境监测中心站,2号为成都市环境监测中心站,3号为白银市环境监测站,4号为金昌市环境监测站,5号为兰州石化公司环境监测与管理部,6号为兰州大学分析测试中心。

1 六家验证单位原始测试数据

1.1 甘肃省环境监测中心站

1.1.1 实验室基本情况

附表 1.1-1 参加验证的人员情况登记表

姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	从事相关分析工作年限
牛武江	男	54	高级工程师	化学	30 年
王一帆	女	23	助理工程师	环境监测	3 年

附表 1.1-2 使用仪器情况登记表

仪器名称	规格型号	仪器出厂编号	性能状况	备注
分光光度计	723	/	良好	/
电热板	普通	/	良好	/

附表 1.1-3 使用试剂及溶剂登记表

名称	厂家、规格	纯化处理方法	备注
高氯酸	天津市鑫源化工厂 优级纯	/	/
硫酸	北京化工厂 优级纯	/	/
盐酸	北京化工厂 优级纯	/	/
硒试剂	上海中泰化学试剂有限公司 分析纯	/	/
甲酚红	北京化工厂 指示剂	/	/
甲苯	天津科密欧化工厂 优级纯	/	/
氢氧化钠	天津傲然精细化工研究所 分析纯	/	/

1.1.2 方法检出限、测定下限测试数据

附表 1.1-4 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位: 甘肃省环境监测中心站

测试日期: 2010 年 8 月 5 日

平行号	试 样	备注
测定结果	1	6.1
		/

	2	6.5	/
	3	7.1	/
	4	7.3	/
	5	6.3	/
	6	6.3	/
	7	7.3	/
	8	6.7	/
	9	6.7	/
	10	7.1	/
	11	6.9	/
平均值 $\bar{x}_i$ ($\mu\text{g/L}$)		6.8	/
标准偏差 S_i		0.42	/
t 值		2.764	/
检出限 ($\mu\text{g/L}$)		1.2	/
测定下限 ($\mu\text{g/L}$)		4.8	/

1.1.3 方法精密度测试数据

附表 1.1-5 精密度测试数据表

验证单位：甘肃省环境监测中心站

测试日期：2010 年 8 月 5 日

平行号		试 样			备注
		浓度（含量）1	浓度（含量）2	浓度（含量）3	
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	7.9	11.3	16.5	/
	2	8.8	10.3	15.9	/
	3	7.5	10.7	16.1	/
	4	7.9	9.6	17.8	/
	5	7.3	10.3	16.5	/
	6	8.6	9.8	16.3	/
平均值 $\bar{x}_i$ ($\mu\text{g/L}$)		8.0	10.3	16.5	/
标准偏差 S_i		0.6	0.6	0.7	/
相对标准偏差 RSD_i (%)		7.5	5.8	4.2	/
注：试样浓度（含量）在测定下限附近取值，浓度（含量）1<浓度（含量）2<浓度（含量）3					

1.1.4 方法准确度测试数据

附表 1.1-6 标准物质测试数据表

验证单位：甘肃省环境监测中心站

测试日期：2010 年 8 月 5 日

平行号		标准物质			备注
		浓度（含量）1	浓度（含量）2	浓度（含量）3	
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	8.2	10.5	16.9	/
	2	8.6	11.3	16.3	/
	3	7.9	10.3	16.1	/
	4	8.2	11.1	16.5	/
	5	7.7	10.3	15.9	/
	6	7.9	10.7	15.7	/
平均值 $\bar{x}_i$ ($\mu\text{g/L}$)		8.1	10.7	16.2	/
标准物质浓度 ($\mu\text{g/L}$)		8.7	11.2 $\pm$ 1.1	17.4 $\pm$ 1.7	/
相对误差 RE_i (%)		-6.9	-4.5	-6.9	/
标准物质使用“国家环境保护部标准样品研究所”批号为 203709、203710 的标准样品					

1.2 成都市环境监测中心站

1.2.1 实验室基本情况

附表 1.2-1 参加验证的人员情况登记表

姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	从事相关分析工作年限
陈贺	女	27	助工	分析化学	2 年
唐颖	女	33	工程师	化学教育	10 年
石江莲	女	25	助工	环境工程	3 年
田娟	女	24	助工	环境工程	2 年

附表 2-2 使用仪器情况登记表

仪器名称	规格型号	仪器出厂编号	性能状况	备注
分光光度计	722S	040788	良好	/
电热板	ML-2-4	A3994	良好	/
萃取仪	MMV-1000W	11011681	良好	/
/	/	/	/	/

附表 1.2-3 使用试剂及溶剂登记表

名称	厂家、规格	纯化处理方法	备注
硒标准溶液	国家有色金属及电子材料测试中心	/	/
高氯酸	成都天华科技股份有限公司 优级纯	/	/
硝酸	成都天华科技股份有限公司 优级纯	/	/
盐酸	成都天华科技股份有限公司 优级纯	/	/
硒试剂	ACROS ORGANICS	/	/
甲酚红	天津科密欧化学试剂有限公司 指示剂	/	/
甲苯	成都鸿鹤化学试剂厂 分析纯	/	/
氢氧化钠	西陇化工 分析纯	/	/
盐酸羟胺	西陇化工 分析纯	/	/

1.2.2 方法检出限、测定下限测试数据

附表 1.2-4 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：成都市环境监测中心站

测试日期：2011 年 3 月 29 日

平行号		试 样	备注
测定结果 (μg/L)	1	6.4	/
	2	7.5	/
	3	7.3	/
	4	7.0	/
	5	7.5	/
	6	7.3	/
	7	6.2	/
	8	6.8	/
	9	7.7	/
	10	6.2	/
	11	6.6	/
平均值 $\bar{x}_i$ (μg/L)		6.9	/
标准偏差 S_i		0.58	/
t 值		2.764	/
检出限 (μg/L)		1.6	/
测定下限 (μg/L)		6.4	/

1.2.3 方法精密度测试数据

附表 1.2-5 精密度测试数据表

验证单位：成都市环境监测中心站

测试日期：2011 年 4 月 1 日—2 日

平行号		试 样			备注
		浓度（含量）1	浓度（含量）2	浓度（含量）3	
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	7.7	10.9	18.2	/
	2	8.3	11.7	17.1	/
	3	8.6	12.0	18.6	/
	4	8.5	12.2	17.5	/
	5	9.2	11.5	18.8	/
	6	8.8	11.8	17.9	/
平均值 $\bar{x}_i$ ($\mu\text{g/L}$)		8.5	11.7	18.0	/
标准偏差 S_i		0.5	0.5	0.6	/
相对标准偏差 $RSD_i(\%)$		5.9	4.3	3.3	/
注：试样浓度（含量）在测定下限附近取值，浓度（含量）1<浓度（含量）2<浓度（含量）3					

1.2.4 方法准确度测试数据

附表 1.2-6 标准物质测试数据表

验证单位：成都市环境监测中心站

测试日期：2011 年 4 月 12 日—14 日

平行号		标准物质			备注
		浓度（含量）1	浓度（含量）2	浓度（含量）3	
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	9.2	12.1	17.5	/
	2	8.1	11.5	18.7	/
	3	8.5	11.9	18.5	/
	4	8.7	11.0	17.9	/
	5	9.4	12.1	19.0	/
	6	9.0	11.7	17.9	/
平均值 $\bar{x}_i$ ($\mu\text{g/L}$)		8.8	11.7	18.2	/

标准物质浓度 ($\mu\text{g/L}$)	8.7	11.2 $\pm$ 1.1	17.4 $\pm$ 1.7	/
相对误差 RE_i (%)	1.1	4.5	4.6	/
标准物质使用“国家环境保护部标准样品研究所”批号为 203709、203710 的标准样品				

1.3 白银市环境监测站

1.3.1 实验室基本情况

附表 1.3-1 参加验证的人员情况登记表

姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	从事相关分析工作年限
马廷民	男	31	工程师	环境工程	8 年
张春霞	女	24	助理工程师	环境科学	4 年

附表 1.3-2 使用仪器情况登记表

仪器名称	规格型号	仪器编号	性能状况	备注
分光光度计	T6 新悦	/	良好	/
电热板	ML-3-4	/	良好	/
/	/	/	/	/

附表 1.3-3 使用试剂及溶剂登记表

名称	厂家、规格	纯化处理方法	备注
高氯酸	天津市鑫源化工有限公司 分析纯	/	/
硫酸	北京化工厂 优级纯	/	/
盐酸	北京化工厂 优级纯	/	/
硒试剂	上海中泰化学试剂有限公司 分析纯	/	/
甲酚红	北京化工厂 指示剂	/	/
甲苯	北京化工厂 分析纯	/	/
氢氧化钠	天津化学试剂厂 分析纯	/	/
盐酸羟胺	天津傲然精细化工研究所 分析纯	/	/

1.3.2 方法检出限、测定下限测试数据

附表 1.3-4 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：白银市环境监测站

测试日期：2011年4月12日—14日

平行号		试 样	备注
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	6.8	/
	2	6.6	/
	3	7.9	/
	4	7.7	/
	5	7.1	/
	6	6.4	/
	7	7.1	/
	8	8.3	/
	9	7.1	/
	10	7.9	/
	11	6.8	/
平均值 $\bar{x}_i$ ($\mu\text{g/L}$)		7.2	/
标准偏差 S_i		0.61	/
t 值		2.764	/
检出限 ($\mu\text{g/L}$)		1.7	/
测定下限 ($\mu\text{g/L}$)		6.8	/

1.3.3 方法精密度测试数据

附表 1.3-5 精密度测试数据表

验证单位：白银市环境监测站

测试日期：2011年4月11日—12日

平行号		试 样			备注
		浓度（含量）1	浓度（含量）2	浓度（含量）3	
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	8.5	11.8	16.6	/
	2	9.3	10.6	18.5	/
	3	7.9	11.2	16.4	/

	4	8.1	11.6	16.2	/
	5	7.9	10.2	18.9	/
	6	9.1	12.2	17.4	/
平均值 $\bar{x}_i$ (μg/L)		8.5	11.3	17.3	/
标准偏差 Si		0.6	0.8	1.1	/
相对标准偏差 RSDi (%)		7.1	7.1	6.4	/
注：试样浓度（含量）在测定下限附近取值，浓度（含量）1<浓度（含量）2<浓度（含量）3					

1.3.4 方法准确度测试数据

附表 1.3-6 标准物质测试数据表

验证单位：白银市环境监测站

测试日期：2011 年 4 月 12 日—14 日

平行号		标准物质			备注
		浓度（含量）1	浓度（含量）2	浓度（含量）3	/
测定结果 (μg/L)	1	8.1	10.8	15.8	/
	2	8.7	10.6	16.8	/
	3	9.3	12.0	18.9	/
	4	7.9	10.2	17.4	/
	5	8.9	11.8	16.2	/
	6	9.1	11.0	17.0	/
平均值 $\bar{x}_i$ (μg/L)		8.7	11.1	17.0	/
标准物质浓度 (μg/L)		8.7	11.2±1.1	17.4±1.7	/
相对误差 RE_i (%)		0.0	-0.9	-2.3	/
标准物质使用“国家环境保护部标准样品研究所”批号为 203709、203710 的标准样品					

1.4 金昌市环境监测站

1.4.1 实验室基本情况

附表 1.4-1 参加验证的人员情况登记表

姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	从事相关分析工作年限
----	----	----	-------	------	------------

殷华	女	32	工程师	化工	11 年
王瑞霞	女	33	工程师	环境管理	13 年

附表 1.4-2 使用仪器情况登记表

仪器名称	规格型号	仪器编号	性能状况	备注
分光光度计	7230	/	良好	/
电热板	LD4-2	/	良好	/
/	/	/	/	/

附表 1.4-3 使用试剂及溶剂登记表

名称	厂家、规格	纯化处理方法	备注
高氯酸	北京化工厂 优级纯	/	/
硫酸	北京化工厂 优级纯	/	/
盐酸	北京化工厂 优级纯	/	/
硒试剂	进口	/	/
甲酚红	北京化工厂 指示剂	/	/
甲苯	天津科密欧化学试剂有限公司 优级纯	/	/
氢氧化钠	天津科密欧化学试剂有限公司 优级纯	/	/
/	/	/	/

1.4.2 方法检出限、测定下限测试数据

附表 1.4-4 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：甘肃省金昌市环境监测站

测试日期：2010 年 9 月 10 日

平行号		试 样	备注
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	4.9	/
	2	4.9	/
	3	5.1	/
	4	5.3	/
	5	4.9	/

	6	6.1	/
	7	5.7	/
	8	4.9	/
	9	5.3	/
	10	4.9	/
	11	5.9	/
平均值 $\bar{x}_i$ ($\mu\text{g/L}$)		5.3	/
标准偏差 S_i		0.45	/
t 值		2.764	/
检出限 ($\mu\text{g/L}$)		1.2	/
测定下限 ($\mu\text{g/L}$)		4.8	/

1.4.3 方法精密度测试数据

附表 1.4-5 精密度测试数据表

验证单位: 甘肃省金昌市环境监测站

测试日期: 2010 年 9 月 14 日—15 日

平行号		试 样			备注
		浓度 (含量) 1	浓度 (含量) 2	浓度 (含量) 3	
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	8.0	11.3	16.8	/
	2	8.6	10.9	15.8	/
	3	9.0	11.9	16.6	/
	4	8.4	10.9	16.4	/
	5	8.8	10.5	17.4	/
	6	8.6	10.7	16.0	/
平均值 $\bar{x}_i$ ($\mu\text{g/L}$)		8.6	11.0	16.5	/
标准偏差 S_i		0.3	0.5	0.6	/
相对标准偏差 RSD_i (%)		3.5	4.5	3.6	/
注: 试样浓度 (含量) 在测定下限附近取值, 浓度 (含量) 1<浓度 (含量) 2<浓度 (含量) 3					

附表 1.4-6 标准物质测试数据表

验证单位：甘肃省金昌市环境监测站

测试日期：2010 年 9 月 10 日—13 日

平行号		标准物质			备注
		浓度（含量）1	浓度（含量）2	浓度（含量）3	
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	8.3	11.6	16.7	/
	2	8.9	10.8	16.5	/
	3	8.5	11.2	16.9	/
	4	8.7	11.6	16.1	/
	5	8.3	10.8	16.9	/
	6	8.9	11.0	16.7	/
平均值 $\bar{x}_i$ ($\mu\text{g/L}$)		8.6	11.2	16.6	/
标准物质浓度 ($\mu\text{g/L}$)		8.7 $\pm$ 1	11.2 $\pm$ 1.1	17.4 $\pm$ 1.7	/
相对误差 RE_i (%)		-1.1	0.0	-4.6	/
标准物质使用“国家环境保护部标准样品研究所”批号为 203709、203710 的标准样品					

1.5 兰州石化公司环境监测与管理部

1.5.1 实验室基本情况

附表 1.5-1 参加验证的人员情况登记表

姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	从事相关分析工作年限
郭淑君	女	44	工程师	给水排水工程	22 年
黄全晶	男	45	助工	化学工程与工艺	20 年
梁燕	女	39	工程师	工业分析	16
杨周彦	女	41	助工	环境工程	22
金燕	女	33	助工	化学工程与工艺	15

附表 1.5-2 使用仪器情况登记表

仪器名称	规格型号	仪器编号	性能状况	备注
分光光度计	7230	/	良好	/
电热板	LD4-2	/	良好	/

附表 1.5-3 使用试剂及溶剂登记表

名称	厂家、规格	纯化处理方法	备注
高氯酸	北京化工厂 优级纯	/	/
硫酸	北京化工厂 优级纯	/	/
盐酸	北京化工厂 优级纯	/	/
硒试剂	进口	/	/
甲酚红	北京化工厂 指示剂	/	/
甲苯	天津科密欧化学试剂有限公司 优级纯	/	/
氢氧化钠	天津科密欧化学试剂有限公司 优级纯	/	/

1.5.2 方法检出限、测定下限测试数据

附表 1.5-4 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：兰州石化公司环境监测与管理部

测试日期：2011 年 4 月 11 日

平行号		试 样	备注
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	4.7	/
	2	6.1	/
	3	4.7	/
	4	6.1	/
	5	5.6	/
	6	5.6	/
	7	5.6	/
	8	4.7	/
	9	6.1	/
	10	6.6	/
	11	4.7	/
平均值 $\bar{x}_i$ ($\mu\text{g/L}$)		5.5	/
标准偏差 S_i		0.70	/
t 值		2.764	/
检出限 ($\mu\text{g/L}$)		1.9	/

测定下限 (μg/L)	7.6	/
-------------	-----	---

1.5.3 方法精密度测试数据

附表 1.5-5 精密度测试数据表

验证单位: 兰州石化公司环境监测与管理部

测试日期: 2011 年 4 月 11 日—12 日

平行号		试 样			备注
		浓度 (含量) 1	浓度 (含量) 2	浓度 (含量) 3	
测定结果 (μg/L)	1	8.0	11.7	16.9	/
	2	8.7	10.8	16.4	/
	3	8.5	10.8	16.0	/
	4	8.5	11.5	16.9	/
	5	8.0	11.7	15.5?	/
	6	8.9	10.3	17.4	/
平均值 $\bar{x}_i$ (μg/L)		8.4	11.1	16.9	/
标准偏差 S_i		0.4	0.6	0.7	/
相对标准偏差 RSD_i (%)		4.8	5.4	4.1	/
注: 试样浓度 (含量) 在测定下限附近取值, 浓度 (含量) 1<浓度 (含量) 2<浓度 (含量) 3					

1.5.4 方法准确度测试数据

附表 1.5-6 标准物质测试数据表

验证单位: 兰州石化公司环境监测与管部

测试日期: 2011 年 4 月 12 日—14 日

平行号		标准物质			备注
		浓度 (含量) 1	浓度 (含量) 2	浓度 (含量) 3	
测定结果 (μg/L)	1	8.5	11.3	16.4	/
	2	8.2	10.3	16.0	/
	3	8.7	10.8	16.7	/
	4	8.9	10.3	16.9	/
	5	8.5	10.8	16.4	/
	6	8.9	10.8	16.7	/
平均值 $\bar{x}_i$ (μg/L)		8.6	10.7	16.5	/
标准物质浓度 (μg/L)		8.7	11.2±1.1	17.4±1.7	/
相对误差 RE_i (%)		-1.1	-4.5	-5.2	/
标准物质使用“国家环境保护部标准样品研究所”批号为 203709、203710 的标准样品					

1.6 兰州大学分析测试中心

1.6.1 实验室基本情况

附表 1.6-1 参加验证的人员情况登记表

姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	从事相关分析工作年限
张海霞	女	41	教授	分析化学	1991.7
彭旭红	女	41	工程师	分析化学	1992.7

附表 1.6-2 使用仪器情况登记表

仪器名称	规格型号	仪器编号	性能状况	备注
分光光度计	TU-1810	2008678204	良好	/
电热板	自制	/	良好	/
/	/	/	/	/
/	/	/	/	/

附表 1.6-3 使用试剂及溶剂登记表

名称	厂家、规格	纯化处理方法	备注
高氯酸	天津市鑫源有限公司 优级纯	直接使用	/
硫酸	天津化学试剂有限公司 优级纯	直接使用	/
盐酸	天津化学试剂有限公司 优级纯	直接使用	/
硒试剂	上海中泰化学试剂有限公司 分析纯	直接使用	/
甲酚红	北京化工厂 指示剂	直接使用	/
甲苯	北京化工厂 分析纯	直接使用	/
氢氧化钠	优级纯	直接使用	/
/	/	/	/

1.6.2 方法检出限、测定下限测试数据

附表 1.6-4 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：兰州大学分析测试中心

测试日期：2011 年 4 月 11—28 日

平行号	试 样	备注
-----	-----	----

测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	6.2	/
	2	6.7	/
	3	7.1	/
	4	6.7	/
	5	6.5	/
	6	6.9	/
	7	6.5	/
	8	5.8	/
	9	6.0	/
	10	5.8	/
	11	7.4	/
平均值 $\bar{x}_i$ ($\mu\text{g/L}$)		6.5	/
标准偏差 S_i		0.52	/
t 值		2.764	/
检出限 ($\mu\text{g/L}$)		1.4	/
测定下限 ($\mu\text{g/L}$)		5.6	/

1.6.3 方法精密度测试数据

附表 1.6-5 精密度测试数据表

验证单位：兰州大学分析测试中心

测试日期：2011 年 4 月 11 日—28 日

平行号		试 样			备注
		浓度 (含量) 1	浓度 (含量) 2	浓度 (含量) 3	
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	8.7	10.7	16.1	/
	2	7.8	10.3	15.8	/
	3	8.5	11.6	15.8	/
	4	8.0	10.7	17.2	/
	5	8.9	12.1	16.7	/
	6	8.5	11.2	16.5	/
平均值 $\bar{x}_i$ ($\mu\text{g/L}$)		8.4	11.1	16.4	/
标准偏差 S_i		0.4	0.7	0.6	/
相对标准偏差 RSD_i (%)		4.8	6.3	3.7	/
注：试样浓度 (含量) 在测定下限附近取值，浓度 (含量) 1<浓度 (含量) 2<浓度 (含量) 3					

1.6.4 方法准确度测试数据

附表 1.6-6

标准物质测试数据表

验证单位：兰州大学分析测试中心

测试日期：2011 年 4 月 11 日—28 日

平行号		标准物质			备注
		浓度（含量）1	浓度（含量）2	浓度（含量）3	
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	8.7	11.2	16.5	/
	2	8.9	10.5	16.3	/
	3	8.5	10.3	15.8	/
	4	8.0	11.8	17.4	/
	5	8.0	10.9	17.9	/
	6	8.3	10.5	16.1	/
平均值 $\bar{x}_i$ ($\mu\text{g/L}$)		8.4	10.9	16.7	/
标准物质浓度 ($\mu\text{g/L}$)		8.7	11.2 $\pm$ 1.1	17.4 $\pm$ 1.7	/
相对误差 RE_i (%)		-3.4	-2.7	-4.0	/
标准物质使用“国家环境保护部标准样品研究所”批号为 203709、203710 的标准样品					

2 方法验证数据汇总

2.1 方法检出限、测定下限汇总

附表 2-1 方法检出限、测定下限汇总表

实验室号	试样 ($\mu\text{g/L}$)	
	检出限	测定下限
1	1.2	4.8
2	1.2	4.8
3	1.7	6.8
4	1.6	6.4
5	1.4	5.6
6	1.9	7.6

结论：6 家验证实验室对水质中总硒进行测定，确定方法检出限取最大值为 $1.9\mu\text{g/L}$ ，测定下限为 $7.6\mu\text{g/L}$ 。

2.2 方法精密度数据汇总

附表 2-2 精密度测试数据汇总表

实验室号	浓度（含量）1 ($\mu\text{g/L}$)	浓度（含量）2 ($\mu\text{g/L}$)	浓度（含量）3 ($\mu\text{g/L}$)
------	-----------------------------	-----------------------------	-----------------------------

	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i
1	8.0	0.6	7.5	10.3	0.6	5.8	16.5	0.7	4.2
2	8.6	0.3	3.5	11.0	0.5	4.5	16.5	0.6	3.6
3	8.5	0.6	7.1	11.3	0.8	7.1	17.3	1.1	6.4
4	8.5	0.5	5.9	11.7	0.5	4.3	18.0	0.6	3.3
5	8.4	0.4	4.8	11.1	0.7	6.3	16.4	0.6	3.7
6	8.4	0.4	4.8	11.1	0.6	5.4	16.9	0.7	4.1
$\bar{x}$	8.4			11.1			16.9		
S'	0.2			0.5			0.6		
RSD'	2.4			4.5			3.6		
重复性限 r	1.3			1.8			2.1		
再现性限 R	1.4			2.0			2.6		

结论：6 家验证实验室分别对3种浓度的硒标准样品进行了6次平行测试，实验室内相对标准偏差分别为：3.5%~7.5%、4.3%~7.1%、3.3%~6.4%；实验室间相对偏差分别为：2.4%、4.4%、3.6%，重复性限 r 分别为：1.3 $\mu\text{g/L}$ 、1.8 $\mu\text{g/L}$ 、2.1 $\mu\text{g/L}$ ；再现性限 R 分别为：1.4 $\mu\text{g/L}$ 、2.0 $\mu\text{g/L}$ 、2.6 $\mu\text{g/L}$ 。

2.3 方法准确度数据汇总

附表 2-3 标准物质测试数据汇总表

实验室号	浓度（含量）1		浓度（含量）2		浓度（含量）3	
	$\bar{x}_i$	RE_i	$\bar{x}_i$	RE_i	$\bar{x}_i$	RE_i
1	8.1	-6.9	10.7	-4.5	16.2	-6.9
2	8.6	-1.1	11.2	0.0	16.6	-4.6
3	8.7	0.0	11.1	-0.9	17.0	-2.3
4	8.8	1.1	11.7	4.5	18.2	4.6
5	8.4	-3.4	10.9	-2.7	16.7	-4.0
6	8.6	-1.1	10.7	-4.5	16.5	-5.2
$\overline{RE}$	-1.9		-1.4		-3.1	
$S_{\overline{RE}}$	0.3		0.4		0.7	

结论：6 家验证实验室分别对3种浓度的硒标准样品进行了6次平行测试，相对误差分别为：-6.9%~0%、-4.5%~0%、-6.9%~4.6%，相对误差最终值分别为：-1.9% $\pm$ 0.6%、-1.4% $\pm$ 0.8%、-3.1 $\pm$ 1.4%。

3 方法验证结论

（1）验证过程中 6 家验证实验室未报告其他情况。

(2) 6家验证实验室对空白样品分别进行了11次测定，方法检出限为1.2~1.9 $\mu\text{g/L}$ ，测定下限4.8~7.6 $\mu\text{g/L}$ 。最终确定方法检出限为1.9 $\mu\text{g/L}$ ，测定下限为7.6 $\mu\text{g/L}$ 。

(3) 各项指标达到预期要求。