

附件9

《海水 11 种元素的测定 在线预处理/电感耦合等 离子体质谱法（征求意见稿）》编制说明

《海水 11 种元素的测定 在线预处理/电感耦合等离子体质谱法》

标准编制组

二〇二五年八月

项目名称：海水 11 种元素的测定 在线预处理/电感耦合等离子体
质谱法

项目统一编号：2021-19

项目承担单位：浙江省海洋生态环境监测中心、生态环境部华南环境
科学研究所、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

编制组主要成员：母清林、佘运勇、王 雄、邵君波、王旭涛、
王晓华、梁永津、谢丹平、黄 备、曹桐辉

国家海洋环境监测中心技术管理负责人：赵仕兰

环境标准研究所技术管理负责人：裴淑玮

生态环境监测司项目管理负责人：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	标准制订的必要性分析	3
2.1	被测元素对环境的影响	4
2.2	相关生态环境标准和生态环境管理工作的需要	5
3	国内外相关分析方法研究	6
3.1	主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究	6
3.2	国内相关分析方法研究	8
3.3	文献资料研究	10
4	标准制订的基本原则和标准适用范围	12
4.1	标准制订的基本原则	12
4.2	标准制定的技术路线	12
5	方法研究报告	13
5.1	方法研究的目标	13
5.2	方法原理	14
5.3	干扰和消除	15
5.4	试剂和材料	15
5.5	仪器和设备	16
5.6	样品	17
5.7	分析步骤	19
5.8	结果计算与表示	26
5.9	质量保证和质量控制	27
6	方法比对和实际样品测定	28
7	方法验证	33
7.1	验证单位概况	33
7.2	方法验证方案	34
7.3	方法验证过程	35
7.4	方法验证结论	35
8	与开题报告差异说明	39
9	参考文献	40
	附件 1 方法验证报告	44

《海水 11 种元素的测定 在线预处理/电感耦合等离子体质谱法（征求意见稿）》编制说明

1 项目背景

1.1 任务来源

2021 年 6 月，生态环境部办公厅下达了《关于开展 2021 年度国家生态环境标准项目实施工作的通知》（环办法规函〔2021〕312 号）。由浙江省海洋生态环境监测中心（原浙江省舟山海洋生态环境监测站）承担《海水 12 种元素的测定 在线预处理/电感耦合等离子体质谱法》的制订工作，协作单位为：生态环境部华南环境科学研究所和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。项目统一编号为 2021-19。

1.2 工作过程

1.2.1 成立标准编制组

接到国家生态环境监测标准制订任务后，浙江省海洋生态环境监测中心会同两家协作单位立即成立标准编制组。标准编制组查询、收集了大量国内外相关标准方法和文献资料，明确了标准制订的指导思想。

1.2.2 查询国内外资料，制定技术路线和实验方案

2021年6月，标准编制组根据《国家生态环境标准制修订工作规则》（国环法规〔2020〕4号）的相关规定，查询相关生态环境标准，相关法律、法规和政策研究与分析，查阅文献及资料，调研国内外海水中元素的控制标准情况及国内外海水中元素的测定方法应用情况，重点考察了电感耦合等离子体质谱仪（ICP-MS）在海水元素检测方面的应用情况。参考相关国内外标准的限值要求和分析方法，结合我国环境监测的实际情况，确定了本标准的制订技术路线，制定实验方案，并根据实验方案开展方法开发建立工作，对样品采集、在线预处理步骤、仪器分析条件等参数进行了优化，初步开展了方法有效性和适应性的研究工作，形成开题论证报告和标准文本草案。

1.2.3 召开开题论证会

2024年4月2日，受生态环境部生态环境监测司委托，生态环境部环境标准研究所以视频会议的形式组织召开了《海水 12种元素的测定 在线预处理/电感耦合等离子体质谱法》开题论证会。专家组听取了标准主编单位所作的标准开题论证报告和标准草案的内容介绍，经质询、讨论，形成以下审查意见：

- 一、标准主编单位提供的材料齐全、内容完整。
- 二、标准主编单位对国内外方法标准及文献进行了充分调研。
- 三、标准定位准确，技术路线合理可行。

专家组通过该标准的开题论证。提出的具体修改意见和建议如下：

- 1、标准前处理方法仅保留螯合预富集和自动稀释两种方式；
- 2、进一步补充完善仪器设备要求及测试条件；
- 3、方法验证选用适用类别的实际样品或实际样品加标的方式；
- 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）的相关要求进行标准文本和编制说明的编写。

按照开题论证会上专家讨论决定的意见，删除了在线氢化物的前处理方法，因此将砷、硒2个元素删除，同时增加了1个元素钼。同时根据专家意见，修改了标准文本和开题报告中相应内容，制定了验证方案。

1.2.4 开展方法验证

根据开题论证会专家意见制定了验证方案，组织6家实验室开展方法验证工作。2024年10月，汇总方法验证数据，根据《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）的相关要求编写了《海水 11种元素的测定 在线预处理/电感耦合等离子体质谱法》标准征求意见稿和标准编制说明。

2025年1月，根据环境标准研究所技术审查专家意见，补充开展含盐地表水实际样品精密度验证，于2025年3月完成补充方法验证，修改完善了标准征求意见稿和标准编制说明。2025年4月5日，根据国家海洋监测中心技术审查专家意见再次修改完善标准征求意见稿和标准编制说明。2025年5月25日，根据函审专家的意见再次修改完善标准征求意见稿和标准编制说明，具体修改意见及修改情况见表1。

表 1 征求意见稿技术审查会前函审意见及处理情况

专家序号	序号	意见	意见处理情况
专家 1	1	标准名称中建议将“/”改为“-”	“/”为标准所统一表述
	2	核实公式减空白的必要性	提交专家讨论
专家 2	1	技术路线中缺少仪器条件优化内容	已补充
	2	文本中硝酸溶液保存要求与编制说明不一致，标液及部分试剂保存条件未说明依据	已修改，并补充了依据
	3	对编制说明图 3 纵坐标进行标注；如有条件建议补充样品常温或冷藏保存的条件试验	已修改
	4	文本表 2 标准系列中，0.02 µg/L 对于镉和钴元素浓度太低了，与检出限一致；编制说明 5.7.10 中最低点浓度亦是如此，稀释法曲线 0 浓度点是否也要加基质请说明；钼和铬需配基质标液，整合萃取不需要，建议稀释法标液单独配	浓度已修改，目前市售仪器中有两种模式同时分析的设备，可以同时采用含基质的标液，故未规定单独配制
	5	5.7.14 实验中，中、高浓度范围远超表 11 曲线上限	表 11 为今后标准执行时建议参考浓度，5.7.14 实验时曲线范围是超过中、高范围的
	6	说明质控要求中基体重复加标的必要性	考虑到标准执行过程中操作的便利性，已删除基体重复加标
	7	编制说明中进一步明确方法验证样品类型；验证报告中补充各验证单位标准曲线相关系数、校准点偏差、平行样相对偏差统计数据	已补充
	8	建议在编制说明中补充编制单位对高盐地表水、地下水实验的数据	已补充
专家 3	1	盐度是无量纲，没有‰	已修改
	2	建议增加盐度与氯离子含量的大致对应关系，如盐度为 3 时，相当于电导率为××或氯离子含量为××mg/L，地表水测氯离子或者电导率居多，增加大致对应关系后方便使用	在编制说明中增加了相关的说明，但因为盐度和电导率之间关系不是确定的，后与专家协商后在文本中未增加对应关系。
	3	8.1 样品采集建议明确海水依据哪个标准采样，盐度大于 3 的地表水、地下水分别依据哪个标准采样	已明确
	4	8.2 样品保存时间是否有规定？样品有效期。滤膜需要怎么处理，建议细化	已修改

5	编制说明，表 4 中 GB 17378.4 书写有误	已更正
6	建议编制说明 3.2.2 中补充在线预处理电感耦合等离子体质谱法方法本身对于海水样品分析的优势，以此证明该标准制订的必要性，以及该方法未来的应用前景	已补充
7	编制说明 5.7.1，是 3 种预处理模式还是 2 种	笔误，已统一为 2 种

1.2.5 召开征求意见稿技术审查会

2025年6月30日，国家海洋环境监测中心以视频会议的形式组织召开了《海水 12种元素的测定 在线预处理/电感耦合等离子体质谱法》开题论证会。专家组听取了标准主编单位对项目编制情况、方法验证情况等内容的介绍，经质询、讨论，形成以下审查意见：

- 一、标准主编单位提供的材料齐全、内容完整；
- 二、标准主编单位对国内外方法标准及文献进行了充分调研；
- 三、标准定位准确，技术路线合理可行，方法验证内容完善。

专家组通过该标准征求意见稿的技术审查。建议按照以下意见修改完善后，提请公开征求意见：

- 1、标准名称修改为《海水 11种元素的测定 在线预处理/电感耦合等离子体质谱法》；
- 2、标准文本中细化标准溶液和标准曲线系列配制内容，调整校准曲线系列；以资料性附录的形式，增加硝酸纯化的内容；删除附录C；
- 3、编制说明中核实准确度实验室间验证数据；
- 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。

针对以上专家意见，编制组进行了逐条修改，具体修改情况见表2。

表 2 征求意见稿技术审查会专家意见及处理情况

序号	修改意见	意见处理情况
1	标准名称修改为《海水 11 种元素的测定 在线预处理/电感耦合等离子体质谱法》	已修改
2	标准文本中细化标准溶液和标准曲线系列配制内容，调整校准曲线系列，以资料性附录的形式，增加硝酸纯化的内容，删除原附录 C	已修改。增加了标准系列一次性配制所有系列混标，根据不同元素选择相应的浓度进行线性拟合。调整了元素曲线的参考浓度，低点主要根据各元素定量下限设置，高点主要根据海水中各元素试剂浓度设置。增加了附录 D 有关硝酸纯化的内容，删除了原附录 C 关于元素单标的配制内容
3	编制说明中核实准确度实验室间验证数据	已核实。根据技术审查会上意见，主要核实了精密度验证数据。在开题论证会时专家意见指出采用实际样品进行精密度方法验证，因此方案设置时精密度验证低点浓度主要参考实际海水样品的浓度范围，同时结合各元素定量限设置。经核实，6 家实验室中有 5 家的方法定量限符合验证浓度范围，仅 1 家实验室部分元素验证的定量限高于精密度验证低点浓度，但从验证结果看来，验证数据显示各实验室验证结果基本一致，具有可比性，因此编制组认为验证结果可以作为标准制定的相关依据
4	按照 HJ 168-2020 和 HJ 565-2010 对标准文本和编制说明进行编辑性修改	已修改

2 标准制订的必要性分析

2.1 被测元素对环境的影响

被测元素主要包括铬、铜、铅、锌、镉、镍、铁、锰、钒、钴、钼等 11 种元素，大部分是人体所必需的元素，但当体内蓄积超过一定限度时，又会对人体健康造成危害。环境中的金属污染源主要有采矿活动，工业废水、废气排放和金属制品的损耗等人为来源。环境中的重金属大部分最终会经由各种迁移转化路径汇入海洋，造成海洋环境发生局部性，甚至区域性的重金属污染，危害生态环境安全。同时，重金属也可经由食物链富集，最终对人类健康造成危害。在环境中广泛存在的金属和类金属元素是一类不可降解和具备生物蓄积性的物质。各元素的理化性质及对环境的影响详见表 3。

表 3 各元素理化性质及对环境的影响

序号	元素名称	原子序数	原子量	2023 年全国海水含量范围(μg/L)	元素理化性质及对环境的影响
1	铬 (Cr)	24	52.0	<4~9.7	铬是银白色有光泽的金属，纯铬有延展性，含杂质的铬硬而脆，密度7.20 g/cm^3。铬具有很高的耐腐蚀性，在空气中，即便是在赤热的状态下，氧化也很慢。铬不溶于水，可溶于强碱，也能慢慢地溶于稀盐酸、稀硫酸，而生成蓝色溶液。 铬渣已成为铬污染的重要环境问题，亟待有效解决。土壤中铬过多时，会抑制有机物质的硝化作用，并使铬在植物体内蓄积。三价铬和六价铬对水生生物都有致死作用。三价铬和六价铬对人体健康都有害，有致癌作用。
2	铜 (Cu)	29	63.5	<1~28.8	铜是呈紫红色光泽的金属，密度8.92 g/cm^3，有很好的延展性，导热和导电性能较好。铜是不太活泼的重金属，在常温下不与干燥空气中的氧气化合，加热时能产生黑色的氧化铜。在潮湿的空气中放久后，铜表面会慢慢生成一层铜绿。 冶炼排放的烟尘是大气铜污染的主要来源。含铜废水灌溉农田，使铜在土壤和农作物中累积，会造成农作物尤其是水稻和大麦生长不良，污染粮食籽粒。铜是生命所必需的微量元素，但过量的铜对人和动、植物都有害。
3	铅 (Pb)	82	207	<0.6~7.15	铅的密度大、硬度小、熔点低、沸点高，对电和热的传导性能差，可吸收放射线。铅的抗腐蚀力很强。铅易溶于硝酸、硼酸、硅氟酸和醋酸，常温下难溶于硫酸、盐酸、氢氟酸。 铅被作为工业原料广泛应用于工业生产中，大部分以废气、废水、废渣等各种形式排放于环境中，造成大面积污染。环境中的无机铅及其化合物十分稳定，不易代谢和降解。
4	锌 (Zn)	30	65.4	<3.1~49.1	锌是一种蓝白色金属。在自然界中，多以硫化物状态存在。单质锌，即可与酸反应，又可与碱反应。 用含锌污水灌溉农田对农作物特别是对小麦生长的影响较大。过量的锌还会使土壤酶失去活性，细菌数目减少，土壤中的微生物作用减弱。锌对鱼类和其他水生生物的毒性比对人和温血动物大许多倍。
5	镉 (Cd)	48	112	<0.2~2.94	镉是银白色有光泽的金属，密度8.65 g/cm^3，有韧性和延展性。镉在潮湿空气中缓慢氧化，加热时表面形成棕色的氧化物层，若加热至沸点以上，则会产生氧化镉烟雾。镉可溶于酸，但不溶于碱。 镉是主要的环境污染毒物之一，会渗入环境及人体，在自然界特别是水体土壤中和人体中累积和富集，以致扰乱生态系统，进而成为人类健康障碍。日本著名的“痛痛病”事件，就是慢性镉中毒造成。
6	镍 (Ni)	28	58.7	<0.5~10.4	镍是银白色金属，具有磁性和良好的可塑性，它能够高度磨光和抗腐蚀。镍不溶于水，常温下在潮湿空气中表面形成致密的氧化膜，能阻止本体金属继续氧化。在稀酸中可缓慢溶解，耐强碱。 在镍污染程度高的环境中会出现呼吸道肿瘤和皮肤病的高发病率。镍粉与一氧化碳结合形成四羰基镍。经呼吸道进入人体后，可发生肺出血、水肿、白质出血、毛细血管壁脂肪变性并发呼吸系统疾病、呼吸系统癌等。四羰基镍已被确定为致癌物。

序号	元素名称	原子序数	原子量	2023 年全国海水含量范围(μg/L)	元素理化性质及对环境的影响
7	铁(Fe)	26	55.8	-	纯铁是带有银白色金属光泽的金属晶体, 通常情况下呈灰色到灰黑色无定形细粒或粉末。铁有良好的延展性、导电、导热性能。铁化学性质比较活泼, 是一种良好的还原剂。铁在空气中不能燃烧, 在氧气中却可以剧烈燃烧。 铁对人和动物毒性很小, 但水体中铁化合物浓度为 0.1 mg/L~0.3 mg/L 时, 会影响水的色、嗅、味等。土壤中的铁输入大于输出, 使之逐渐积累。
8	锰(Mn)	25	54.9	-	锰是银白色金属, 质坚而脆。锰属于比较活泼的金属, 加热时能和氧气化合, 易溶于稀酸生成二价锰盐。 空气中超过 500 μg/m ³ 可造成锰中毒。水中二价锰对人、畜和水生生物的毒性很小。对土壤含锰影响最大的是来自大气的锰, 酸性土壤易受锰污染。
9	钒(V)	23	50.9	-	钒是一种银灰色的金属, 属于高熔点稀有金属之列。纯钒质坚硬, 无磁性, 具有延展性。钒属于中等活泼的金属, 五价钒的化合物具有氧化性, 低价钒则具有还原性。 钒化合物污染环境, 可影响人体健康, 引起急慢性中毒。
10	钴(Co)	27	58.9	-	钴是具有光泽的钢灰色金属, 比较硬而脆, 钴是铁磁性的, 在硬度、抗拉强度、机械加工性能、热力学性质、电化学行为方面与铁和镍相类似, 高温下发生氧化作用。钴是中等活泼的金属, 加热时与氧、硫、氯、溴等发生剧烈反应, 生成相应化合物。钴可溶于稀酸中, 在发烟硝酸中因生成一层氧化膜而被钝化。钴会缓慢地被氢氟酸, 氨水和氢氧化钠侵蚀。 当摄入钴超过 500 mg 人就会中毒。钴在土壤溶液中浓度为 10 mg/L 时, 可使农作物死亡。
11	钼(Mo)	42	95.9	-	钼单质为银白色金属, 硬而坚韧。钼常温或在不太高的温度下, 在空气或水里是稳定的。 钼对温血动物和鱼类的影响较小。高含量钼对植物有不良影响, 水体中钼浓度达到 5 mg/L 时, 水体的生物自净作用会受到抑制。

2.2 相关生态环境标准和生态环境管理工作的需要

标准编制组对我国现行的相关生态环境标准进行查阅, 对重金属提出控制限值要求的主要有《海水水质标准》(GB 3097-1997)、《污水综合排放标准》(GB 8978-1996)、《渔业水质标准》(GB 11607-1989)、《海水养殖水排放要求》(SC/T 9103-2007)、《地表水环境质量标准》(GB 3838-2002), 各元素标准限值见表 4。

表 4 各元素的标准限值

序号	化合物名称	标准名称及标准号	介质	标准限值
1	铬	《海水水质标准》 (GB 3097-1997)	海水	0.05 mg/L (I 类)、0.10 mg/L (II 类)、 0.20 mg/L (III 类)、0.50 mg/L (IV 类)
		《渔业水质标准》 (GB 11607-1989)	海水、淡水	0.1 mg/L
		《污水综合排放标准》 (GB 8978-1996)	污水	1.5 mg/L
2	铜	《海水水质标准》 (GB 3097-1997)	海水	0.005 mg/L (I 类)、0.010 mg/L (II 类)、 0.050 mg/L (III 类、IV 类)
		《渔业水质标准》 (GB 11607-1989)	海水、淡水	0.01 mg/L
		《海水养殖水排放要求》 (SC/T 9103-2007)	海水养殖水	0.10 mg/L (一级)、0.20 mg/L (二级)
		《污水综合排放标准》 (GB 8978-1996)	污水	0.5 mg/L (一级)、1.0 mg/L (二级)、2.0 mg/L (三级)
3	铅	《海水水质标准》	海水	0.001 mg/L (I 类)、0.005 mg/L (II 类)、

序号	化合物名称	标准名称及标准号	介质	标准限值
		(GB 3097-1997)		0.010 mg/L (III 类)、0.050 mg/L (IV 类)
		《渔业水质标准》 (GB 11607-1989)	海水、淡水	0.05 mg/L
		《污水综合排放标准》 (GB 8978-1996)	污水	1.0 mg/L
4	锌	《海水水质标准》 (GB 3097-1997)	海水	0.020 mg/L (I 类)、0.050 mg/L (II 类)、 0.10 mg/L (III 类)、0.50 mg/L (IV 类)
		《渔业水质标准》(GB 11607-1989)	海水、淡水	0.1 mg/L
		《海水养殖水排放要求》 (SC/T 9103-2007)	海水养殖 水	0.20 mg/L (一级)、0.50 mg/L (二级)
		《污水综合排放标准》 (GB 8978-1996)	污水	2.0 mg/L (一级)、5.0 mg/L (二级、三级)
5	镉	《海水水质标准》 (GB 3097-1997)	海水	0.001 mg/L (I 类)、0.005 mg/L (II 类)、 0.010 mg/L (III 类、IV 类)
		《渔业水质标准》 (GB 11607-1989)	海水、淡水	0.005 mg/L
		《污水综合排放标准》 (GB 8978-1996)	污水	0.1 mg/L
6	镍	《海水水质标准》 (GB 3097-1997)	海水	0.005 mg/L (I 类)、0.010 mg/L (II 类)、 0.020 mg/L (III 类)、0.050 mg/L (IV 类)
		《渔业水质标准》 (GB 11607-1989)	海水、淡水	0.05 mg/L
		《污水综合排放标准》 (GB 8978-1996)	污水	1.0 mg/L
7	铁	《地表水环境质量标准》 (GB 3838-2002)	地表水	0.3 mg/L
8	锰	《污水综合排放标准》 (GB 8978-1996)	污水	2.0 mg/L (一级、二级)、5.0 mg/L (三级)
9	钒	《地表水环境质量标准》 (GB 3838-2002)	地表水	0.05 mg/L
10	钴	《地表水环境质量标准》 (GB 3838-2002)	地表水	1.0 mg/L
11	钼	《地表水环境质量标准》 (GB 3838-2002)	地表水	0.07 mg/L

本标准的方法检出限，远低于《海水水质标准》(GB 3097-1997)中一类海水对应的各元素含量标准值，同时也远低于表 4 中各元素对应的标准值。可以满足现行国家相关标准对海水水质监测的要求。

生态环境监测工作是生态环境管理的基础。针对海水元素监测，要求抗干扰能力强，数据准确，分析效率高。现有的生态环境监测标准中应用最广泛的为火焰和无火焰原子吸收法，其预处理方法步骤繁琐，自动化程度低，易带来样品沾污，无法实现多元素同时测定。ICP-MS 是目前元素分析最先进的技术之一，通过适宜的在线预处理技术降低或消除海水盐分基体对仪器的影响，可以充分发挥 ICP-MS 多元素同时测定，抗干扰能力强，灵敏度高，精密度好的优势，提高海水多元素分析的准确度以及分析效率。因此，制定 ICP-MS 分析海水元素的生态环境监测标准非常必要。

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

美国环境保护署 (US EPA)、国际标准化组织 (ISO)、欧盟标准 (EN)、日本标准

（日本工业标准 JIS、《海洋观测指南》第四版）以及加拿大国家研究委员会（NRC）等公布的标准中，涉及海水中元素的测定方法主要有分光光度法、极谱法、原子荧光法、原子吸收法、电感耦合等离子体发射光谱法、电感耦合等离子体质谱法。样品预处理方法主要有简单稀释法、共沉淀法、溶剂螯合萃取法、树脂柱固相螯合萃取法、氢化物发生法。关于海水中元素分析的方法标准关键参数总结见表 5。

表 5 主要国家、地区及国际组织的相关分析方法标准

序号	标准号	标准名称	适用范围	测定项目	分析方法
1	EPA Method 200.0	METALS (Atomic absorption methods)	咸水、饮用水、地表水、生活与工业废物、污泥、沉积物、其它固体类型样品等	镉、铜、铅、锌、铁、锰、银、铬等	原子吸收法
2	EPA Method 200.10	Determination of trace elements in marine waters by on-line chelation preconcentration and inductively coupled plasma - mass spectrometry	海水及河口水、盐卤水	镉、钴、铜、铅、镍、铀、钒	在线螯合富集电感耦合等离子体质谱法
3	EPA Method 200.12	Determination of trace elements in marine waters by stabilized temperature graphite furnace atomic absorption	海水、河口水、大洋、盐卤水	镉、铬、铜、铅、镍、砷、硒	恒温平台石墨炉原子吸收法
4	EPA Method 200.13	Determination of trace elements in marine waters by off-line chelation preconcentration with graphite furnace atomic absorption	海水、河口水、盐卤水	镉、钴、铜、铅、镍	离线螯合富集石墨炉原子吸收法
5	EPA Method 218.3	Chromium (AA, Chelation extraction)	饮用水、地表水、盐水、废水	总铬	原子吸收法
6	EPA Method 218.4	Chromium, Hexavalent (AA, Chelation extraction)	饮用水、地表水、盐水、废水	六价铬	原子吸收法
7	EPA Method 6020B	Inductively coupled plasma - mass spectrometry	海水、饮用水、地下水、废水、污泥、沉积物等	锰、镍、镉、钴、铜、铅、锌等	电感耦合等离子体质谱法
8	ISO 8288:1986 (JIS K0400-52-20:1998)	Water quality - Determination of cobalt, nickel, copper, zinc, cadmium and lead - flame atomic absorption spectrometric methods	水质	钴、镍、铜、锌、镉、铅	原子吸收法
9	DIN EN ISO11885:2009 (ISO11885:2007)	Water quality - Determination of selected elements by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES)	地表水、地下水、饮用水、废水、消化液	铝等 35 种元素	电感耦合等离子体发射光谱法
10	EN ISO 17294-2:2016 (ISO 17294-2:2016)	Water quality- Application of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) Part 2: Determination of selected elements including uranium	饮用水、地表水、地下水、废水、洗脱液、消化液等	铀等 62 种元素	电感耦合等离子体质谱法

序号	标准号	标准名称	适用范围	测定项目	分析方法
		isotopes			
11	JIS K0116-2014	原子发射光谱分析通则	金属、陶瓷、地质、环境水样、生物等	—	电感耦合等离子体发射光谱法、微波等离子体发射光谱法、电火花等离子体发射光谱法
12	JIS K0133-2007	高频等离子体质谱分析通则	金属、陶瓷、地质、环境水样、生物等	—	电感耦合等离子体质谱法、微波等离子体质谱法
13	JIS K0102-2016	工业废水的测试方法	水和废水	钴、镍、铜、锌、镉、铅、铁、锰、钒、砷、硒、铬、铬(VI)等	原子吸收法、电感耦合等离子体发射光谱法、电感耦合等离子体质谱法、氢化物发生-原子吸收法、氢化物发生-电感耦合等离子体质谱法、氢化物发生-电感耦合等离子体发射光谱法
14	《海洋观测指南》Vol.10 Chap.1	重金属	海水、海洋沉积物间隙水	镉、铅、锌、铬(VI)、砷、汞	原子吸收法、电感耦合等离子体发射光谱法、电感耦合等离子体质谱法、氢化物发生-原子吸收法、氢化物发生-电感耦合等离子体质谱法、氢化物发生-电感耦合等离子体发射光谱法
15	《海洋观测指南》Vol.3 Chap.3	微量金属	海水、海洋沉积物间隙水	钴、镍、铜、锌、镉、铅、铁、锰、铝	电感耦合等离子体质谱法

3.2 国内相关分析方法研究

3.2.1 国内相关分析方法特点及应用情况

国内相关标准中，测定海水中元素的方法主要有原子吸收法、原子荧光法、电化学法以及分光光度法，具体如表 6 所示。

表 6 国内相关监测分析方法标准

序号	标准名称与标准号	适用范围	方法名称	测定项目	检出限 (μg/L)
1	《海洋监测规范 第 4 部分:海水分析》(GB 17378.4-2007)	海水	无火焰原子吸收分光光度法	铜、铅、镉、总铬、镍	0.01~0.5
2		海水	火焰原子吸	铜、铅、镉、锌	0.3~3.1

序号	标准名称与标准号	适用范围	方法名称	测定项目	检出限 (μg/L)
			收分光光度法		
3		盐度大于0.5的河口 水、海水	阳极溶出伏安法	铜、铅、镉、锌	0.09~1.2
4		河口、近岸海水	二苯碳酰二肼分光光度法	总铬	0.3
5	《海洋监测技术规程》 (HY/T 147.1-2013)	河口区、入海排污口污水	电感耦合等离子体质谱法	铜、铅、锌、镉、铬、铍、锰、钴、镍、砷、铊	0.01~0.23

表 6 中列举了国内各标准的适用范围、测定项目及检出限。《海洋监测规范 第 4 部分：海水分析》（GB 17378.4-2007）中规定了原子吸收法、阳极溶出伏安法、分光光度法等。原子吸收法包括无火焰原子吸收分光光度法和火焰原子吸收分光光度法，均采用在适宜的酸度下通过螯合剂螯合海水中的金属元素，用有机试剂通过液液萃取的方式将金属螯合物萃取出来，实现与海水基体的分离，通过火焰原子吸收或无火焰原子吸收法测定。原子吸收法测定过程繁琐、单元素测定分析效率较低。阳极溶出伏安法适用于盐度大于 0.5 的河口水、海水中溶解态铜、铅、镉的测定，方法灵敏度较低。光度法测定海水中总铬，利用各元素生成有色的化合物或能产生荧光的物质，在特定波长下测定，操作繁琐，灵敏度低。

《海洋监测技术规程 第 1 部分：海水》（HY/T 147.1-2013）规定了河口区、入海排污口污水中铜、铅、锌、镉、铬、铍、锰、钴、镍、砷等的测定，排污口等淡水样品直接用电感耦合等离子体质谱仪测定，河口水等高盐度水样采用基体加标绘制工作曲线，10 倍稀释后测定。该标准针对海水中所有元素均采用稀释后测定，个别含量较低的元素检出限高，基体干扰影响较大。

3.2.2 仪器设备情况及方法应用前景分析

采用本标准方法开展样品分析，需要具备 1 台在线预处理进样设备和 1 台电感耦合等离子体质谱仪。目前，国内环境监测系统包括第三方检测机构已基本配备电感耦合等离子体质谱仪，且均能满足本标准方法样品检测要求。经前期调研，市售在线预处理进样设备中进口品牌主要为 ESI 公司 seaFast 系列产品，国产品牌广州谱临晟科技 ELSPE-2 PreCon 系列、主要包括安徽皖仪科技股份有限公司的 IC6630 和南京双雪分析仪器有限公司 RC 600 系列等，均具备在线稀释和在线螯合预富集 2 种预处理模式。目前，生态环境监测系统部分沿海监测站已配有在线预处理进样设备。

本标准方法采用在线稀释和在线螯合预富集 2 种预处理模式，极大地克服了样品中盐分的基质效应，保证了分析灵敏度和准确度。中间环节少，不易带来样品沾污，同时极大地提高了分析效率。在国家海洋环境监测中心印发的《2023 年全国海洋生态环境监测工作实施方案》中，本标准方法被列入优先采用方法名录。在全国海洋生态环境监测工作中，本标准方法得到了广泛的应用，亟需制定为正式的国家生态环境监测标准。综合分析，本标准所采用的分析技术有很好的应用前景。

3.2.3 国内外相关标准与本标准的关系

本标准在参考和借鉴国内外主要标准分析方法的基础上，采用在线稀释和在线螯合预富集 2 种模式对海水样品进行在线预处理，减小或消除盐分基质的影响。本标准充分利用

ICP-MS 的碰撞反应池技术和多元素同时测定痕量元素的能力，辅以基体匹配、标准加入法、内标校正等手段，以获取更好的精密度、正确度。本标准预处理模式、自动化程度、检测元素种类、检测能力、方法先进性等比现有国内外标准均有一定程度上优化。国内外相关标准与本标准的关系见表 7。

表 7 国内外相关标准与本标准的关系

标准名称与标准号	本标准主要参考内容
《海洋监测规范 第 3 部分：样品采集、贮存与运输》（GB 17378.3-2007）	2 个标准中样品的保存方式均为经 0.45 μm 滤膜过滤后用硝酸酸化至 pH<2 保存。本标准样品保存部分参照此执行。
《近岸海域环境监测技术规范 第三部分 近岸海域水质监测》（HJ 442.3-2020）	
《海洋监测技术规程 第 1 部分：海水》（HY/T 147.1-2013）	2 个标准中均有采用简单稀释方法降低海水样品基体干扰，本标准中通过在线稀释的方式测定铬，也通过稀释降低基体干扰。
《高频等离子体质谱分析通则》JIS K0133-2007	
EPA Method 200.10: Determination of trace elements in marine waters by on-line chelation preconcentration and inductively coupled plasma - mass spectrometry、EPA Method 200.13: Determination of trace elements in marine waters by off-line chelation preconcentration with graphite furnace atomic absorption、EPA Method 6020B: Inductively coupled plasma - mass spectrometry、《高频等离子体质谱分析通则》（JIS K0133-2007）、《工业废水的测试方法》（JIS K0102-2016）、日本《海洋观测指南》	这些标准中，采用功能化的螯合树脂柱如：亚氨基二乙酸和乙二胺三乙酸混合树脂柱，在特定 pH 环境中，选择性的螯合待测元素，从而实现低含量元素的富集和盐分基体的分离，本标准中在线螯合预富集模式与这些标准的原理相同。
《水质 65 种元素的测定 电感耦合等离子体质谱法》（HJ 700-2014）	这些标准均采用 ICP-MS 技术进行元素分析，本标准也采用同样的分析技术，在仪器的干扰消除、定性定量分析及质量控制等方面参考了以上标准。
EPA Method 200.10: Determination of trace elements in marine waters by on-line chelation preconcentration and inductively coupled plasma - mass spectrometry、EPA Method 6020B: Inductively coupled plasma - mass spectrometry、《高频等离子体质谱分析通则》（JIS K0133-2007）、ISO 17294-1:2004: Water quality — Application of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) — Part 1: General guidelines	

3.3 文献资料研究

国内外文献报道中，关于海水中痕量元素检测的方法主要有原子吸收法、极谱法、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。海水样品具有元素含量低、高盐分、基体复杂等特点，部分仪器对总溶解性固体（TDS）有耐受限制，海水样品一般需要富集和盐分基体分离的预处理过程。应用较多的预处理方法有：简单稀释、共沉淀、离子交换、溶剂螯合萃取、固相螯合萃取等。简单稀释法是将样品适当稀释，以减少基体的引入量，从而降低高浓度基体的影响。共沉淀法是通过共沉淀剂与金属元素形成难溶性沉淀化合物，如生成氢氧化物等，再将沉淀分离后溶解，从而实现样品中金属元素的分离和富集，常用的共沉淀剂有 Mg(OH)₂、Fe(OH)₃ 等。溶剂螯合萃取法是通过螯合剂与金属元素形成稳定的螯合物，然后将其萃取到有机溶剂中，从而实现样品中金属元素的分离和富集，常用的螯合剂有 APDC、DDTC、8-羟基喹林，萃取溶剂有 MIBK、DIBK。树脂柱固相螯合萃取法是将含有金属元素的溶液通过填充有特定螯合树脂的柱子，金属元素与树脂发生反应而被捕集，再将金属元素洗脱至溶液中，实现样品中金属元素的分离和富集，常用的螯合树脂有亚氨基二乙酸、乙二胺三乙酸。

原子吸收法（火焰原子吸收法、石墨炉原子吸收法）选择性好，仪器成熟，得到普遍使

用。火焰原子吸收法是测定金属元素的常用方法，但检出限相对较高，测定海水样品中的痕量元素时受到限制，需要结合溶剂萃取^[1]、固相螯合萃取^[2,3]等方式富集待测元素。石墨炉原子吸收法灵敏度高，被广泛应用于海水中金属元素的检测，由于盐分基体的影响，需要辅以基体改进剂^[4]及共沉淀^[5]、溶剂萃取^[6]、固相萃取^[7]等前处理。但是原子吸收法只能单元素测定，分析效率较低，光源的稳定性和石墨管的性能会显著影响仪器长时间测定的稳定性，导致数据质量变差。

以溶出伏安法为代表的极谱法具有预富集元素的能力，常用来测定海水中金属元素^[8-13]。极谱法可直接同时测定海水中多种元素，对部分元素的检出限能接近或达到石墨炉原子吸收法的水平。但其实验条件控制较严苛，检出能力和稳定性有待改善。极谱仪设备具有易于集成化和易携带的特点，较适合船载和移动实验室端的使用，在现场应急监测和在线监测领域有较大发展潜力。

电感耦合等离子体发射光谱法可多元素同时测定，对TDS的耐受度相对较高，但其检出限相对较高，不适合直接测定海水样品中痕量元素。学者们结合富集预处理样品后，可以实现海水中部分痕量元素、过渡元素及稀土元素的测定^[14-18]。

电感耦合等离子体质谱法可多元素同时测定，测量稳定性好，灵敏度高，可测元素多（元素周期表中大多数元素），检出限极低（达到ng/L级），且能进行同位素分析。采用内标校正、同位素稀释校正，可获得更好的正确度和精密度。但电感耦合等离子体质谱对TDS的耐受度较低，不适合直接测定海水样品。结合简单稀释、共沉淀、溶剂螯合萃取、固相螯合萃取、氢化物发生等前处理手段，同时结合碰撞反应池技术，可实现海水中痕量元素的分析。电感耦合等离子体质谱具有其它仪器不可比拟的技术性能，在痕量、超痕量元素分析领域，很大程度上可取代原子吸收光谱、电感耦合等离子体发射光谱等传统仪器。国内外学者^[19-36]研究了各种在线、离线前处理程序联用电感耦合等离子体质谱，选择性的富集待测元素和分离基质，实现了海水中的痕量元素、稀土元素、放射性元素同位素以及元素形态的测定，取得了较好的效果，证明了该方法技术路线的可行性。此外，加拿大国家研究委员会（NRC）作为全球知名的海水标准物质（CRM）供应商，其早期开发的海水标准物质（NASS-1、CASS-1），采用的定值认证分析方法是离线树脂柱预浓缩/基质分离系统，再ICP-MS或GFAAS测定，该方法需要大体积（500 mL）的海水样品。而NRC在新开发的海水标准物质（NASS-7、CASS-6）的定值认证中，采用的方法是在线树脂柱预浓缩/基质分离系统，结合高分辨电感耦合等离子体质谱（HR-ICPMS）、三重四极杆电感耦合等离子体质谱（QQQ-ICPMS）测定，实现了小体积（约6 mL/次）海水样品的测定，辅以基体匹配、标准加入法、内标和同位素稀释校正，获得了更好的精密度和准确度。目前，在线预处理技术具有操作简便、中间环节少、沾污风险小、分析效率高、去除基质干扰能力强等优点，已经在海水重金属科研领域和实际分析领域均获得了很好的应用。

此外，也有学者将X射线荧光光谱法^[37]和中子活化法^[38,39]用于海水中痕量元素的测定。

本标准在线预处理，其中在线稀释和在线螯合预富集分别与以上文献中简单稀释和在线树脂柱预浓缩/基质分离的原理相似，同时采用电感耦合等离子体质谱进行样品分析。

4 标准制订的基本原则和标准适用范围

4.1 标准制订的基本原则

- (1) 方法的检出限和测定范围满足相关生态环境标准和生态环境管理工作的要求；
- (2) 方法准确可靠，满足各项方法特性指标的要求；
- (3) 吸收国内外相关研究方法中的相关经验，结合国情，既参考了国内外最新的方法技术以及仪器设备，又考虑了国内监测机构现有仪器水平，使制订的分析方法标准具有普遍适用性，易于推广使用。
- (4) 符合《国家生态环境标准制修订工作规则》（国环法规〔2020〕4号）和《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）的要求。

4.2 标准制定的技术路线

本项目是新制订标准，主要根据国内外环境质量标准及排放标准的要求，结合我国仪器设备现状和监测能力现状，建立在线预处理/电感耦合等离子体质谱法测定海水中 11 种元素的分析方法标准。目前国内主要采用的方法有原子吸收法、阳极溶出伏安法、电感耦合等离子体质谱法和分光光度法。原子吸收法包括无火焰原子吸收分光光度法和火焰原子吸收分光光度法，均采用在适宜的酸度下通过螯合剂螯合海水中的金属元素，用有机试剂通过液液萃取的方式将金属螯合物萃取出来，实现与海水基体的分离，通过火焰原子吸收或无火焰原子吸收法测定。原子吸收法分析样品前处理过程繁琐，单元素测定分析效率较低。阳极溶出伏安法适用于盐度大于 0.5 的河口水、海水中溶解态铜、铅、镉和锌的测定，方法灵敏度较低，且易受酸度等条件影响，稳定性较差，且难以覆盖所有待测元素。分光光度法测定海水中总铬，利用各元素生成有色的化合物或能产生荧光的物质，在特定波长下测定，操作繁琐，灵敏度低。电感耦合等离子体质谱法具有灵敏度和精密度高、检出限低、能够进行多元素同时测定和同位素比值测定等优点，近年来成为痕量元素分析常用的分析方法之一。目前的电感耦合等离子体质谱法标准仅规定了河口区、入海排污口污水中铜、铅、锌、镉、铬、铍、锰、钴、镍、铊、砷等的测定，排污口等淡水样品直接用电感耦合等离子体质谱仪测定，河口水等高盐度水样采用基体加标绘制工作曲线，10 倍稀释后测定。该标准针对海水中所有元素均采用稀释后测定，个别含量较低的元素检出限高，基体干扰影响较大。

本标准采用在线稀释和在线螯合预富集两种模式，结合电感耦合等离子体质谱仪进行海水样品分析。在线稀释对比目前的手动稀释分析，样品进样量小，精密度高，操作简便，分析效率高。在线螯合预富集模式通过树脂柱富集待测元素，采用纯水冲洗去除盐分基质，可以消除海水基体对重金属元素分析的干扰。两种预处理模式结合电感耦合等离子体质谱仪可以实现 11 种元素的高效分析。本标准修订技术路线图，见图 1。

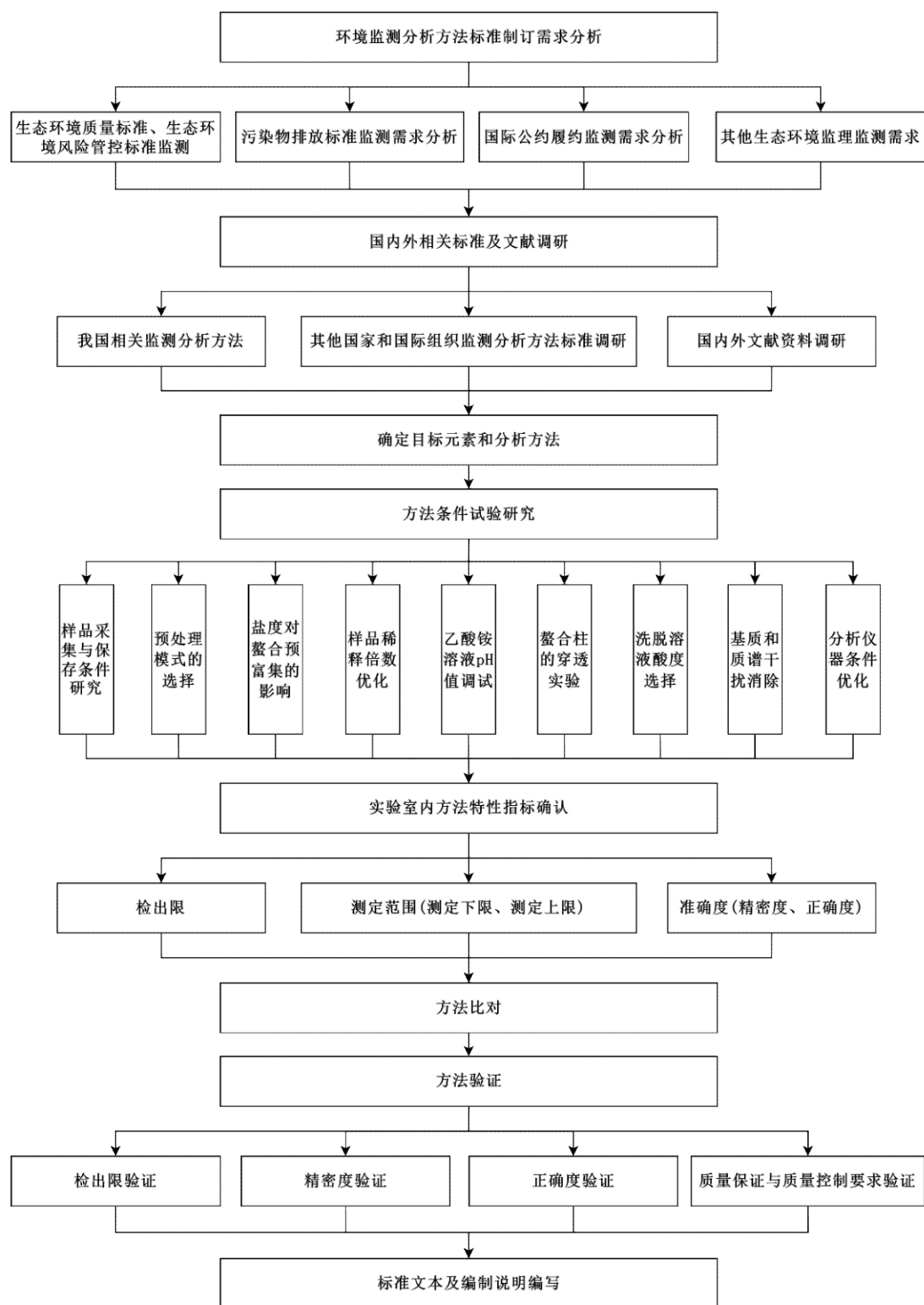


图 1 本标准制订的技术路线图

5 方法研究报告

5.1 方法研究的目标

5.1.1 标准的适用范围

参照《海洋监测规范 第4部分：海水分析》（GB 17378.4-2007）的表述，本标准适用于海水中铜（Cu）、铅（Pb）、锌（Zn）、镉（Cd）、钴（Co）、镍（Ni）、钒（V）、铁（Fe）、锰（Mn）、铬（Cr）、钼（Mo）等11种元素的测定。考虑到内陆咸水湖泊和含盐地下水受到高盐分的影响难以直接采用ICP-MS测定，常用各品牌ICP-MS的TDS耐受度约为0.3%，同时本标准在线稀释模式参考稀释倍数为10倍，样品稀释后最终盐度为3左右，因此规定为盐度大于3的地表水、地下水也适用。

5.1.2 目标元素的选择依据

本标准中目标元素的选择，主要依据《海水水质标准》（GB 3097-1997）、《渔业水质标准》（GB 11607-89）、《污水综合排放标准》（GB 8978-1996）、《污水海洋处置工程污染控制标准》（GB 18486-2001）、《城镇污水处理厂污染物排放标准》（GB 18918-2002）等相关海洋标准中涉及的元素，选择了其中金属和类金属元素包括铜（Cu）、铅（Pb）、锌（Zn）、镉（Cd）、镍（Ni）、铬（Cr）、锰（Mn）、砷（As）、硒（Se）9种，基于陆海统筹的监测要求，增加了《地表水环境质量标准》（GB 3838-2002）中的钒（V）、铁（Fe）、钴（Co）3种元素，共计12种元素。此外，美国EPA国际推荐水质基准中还规定了银（Ag）的最大限量标准，以及上述标准中还规定了铬（VI）、铬（III）、汞、甲基汞等，由于本标准所采用的技术不适用于上述元素分析测定，因此没有纳入本标准的范围。

在标准立项时，元素为12种，在实验过程中，发现采用在线氢化物模式分析的砷（As）、硒（Se）2种元素，砷有五价和三价，硒有六价和四价，在线氢化物模式还原剂硼氢化物仅能还原三价砷和四价硒，因此所测定的仅是三价砷和四价硒。同时钼（Mo）是《地表水环境质量标准》（GB 3838-2002）中关注元素，采用本标准测定能取得很好的效果，因此在开题论证会时提请专家讨论确定，专家组同意删除在线氢化物模式（As、Se），并增加Mo，因此元素变更为铜（Cu）、铅（Pb）、锌（Zn）、镉（Cd）、镍（Ni）、铬（Cr）、锰（Mn）、钒（V）、铁（Fe）、钴（Co）、钼（Mo）等共计11种。

5.1.3 标准拟达到的特性指标要求

通过本标准的制定，使标准方法的检出限、测定下限、精密度、正确度等满足大洋、近海、河口及咸淡混合水域海水中铜（Cu）、铅（Pb）、锌（Zn）、镉（Cd）、钴（Co）、镍（Ni）、钒（V）、铁（Fe）、锰（Mn）、铬（Cr）、钼（Mo）等11种元素满足表2中所列环境质量标准、污水综合排放标准等日常监测要求。

5.2 方法原理

样品经过滤后酸化至 $\text{pH} < 2$ ，不同的元素采用不同的自动预处理方式。铬、钼采用在线稀释后进入ICP-MS；铜、铅、锌、镉、钴、镍、钒、铁、锰采用在线螯合预富集模式，待测元素在适宜的酸度下富集在螯合柱上，经纯水冲洗去除海水样品中盐分基质，再采用硝酸溶液反冲洗螯合柱，洗脱的待测元素进入ICP-MS分析。根据元素的质谱图或特征离子定性，内标法定量。

柱子捕获过渡金属和重金属离子的原理，是利用带负电荷的羧酸基团，和带正电荷的金属离子形成络合物/螯合物，从而具有非常强的保留，只有强酸性的硝酸才能把他们洗脱下来。Mo在海水当中主要是以钼酸根阴离子的形式存在，与带负电荷的羧酸基团相互排斥，因此不能被螯合柱螯合。Cr在海水中的存在形式更为多样， Cr^{3+} 的阳离子和 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 、 CrO_4^{2-}

的阴离子,阴离子形态的铬酸盐和钼酸盐一样不能被捕获。所以 Cr、Mo 采用在线稀释模式。

5.3 干扰和消除

电感耦合等离子体质谱仪分析海水中元素,干扰主要为基体干扰和质谱型干扰。

(1) 基体干扰

对于本标准检测方法制定过程中,最重要的环节就是要尽可能地降低或消除海水基体干扰对分析检测的影响。对于不同元素,分别通过2种预处理模式实现。针对采用在线稀释模式分析的铬、钼,通过将样品稀释10倍进样,同时利用基体匹配或者标准加入法的方式来绘制工作曲线,经内标校正,将海水基体的干扰尽可能地降到最低。采用在线螯合预富集模式分析的其它元素,样品在适宜pH条件下待测元素富集在螯合柱上,通过纯水冲洗去除盐分基体的干扰。

(2) 质谱型干扰

质谱干扰主要来源于同量异位素、多原子离子、氧化物和双电荷干扰。通过 1 $\mu\text{g/L}$ 的铍、铈、铁、铟、锂、镁、铅、钡、铀混合溶液,对质谱雾化气流量、各项电压等质谱条件进行调谐,优化后可有效降低质谱干扰。在分析模式上,如采用标准模式,实验中很难消除多原子离子及氧化物的干扰,如 ArO、ArN 等对铬的影响较大。因此,需要选择带有碰撞/反应池技术的质谱,来降低质谱干扰。

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,实验用水为新制备的不含目标化合物的蒸馏水或通过纯水设备制备的水。

5.4.1 硝酸 (HNO_3): $\rho=1.42 \text{ g/mL}$, $w \in [65.0\%, 68.0\%]$ 。

5.4.2 盐酸 (HCl): $\rho=1.19 \text{ g/mL}$, $w \in [36.0\%, 38.0\%]$ 。

5.4.3 乙酸 (CH_3COOH): $\rho=1.05 \text{ g/mL}$, $w \geq 99.8\%$ 。

5.4.4 氨水 ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$): $w \geq 28\%$ 。

5.4.5 氯化钠 (NaCl)。

5.4.6 乙酸铵溶液 (pH: 6.0 ± 0.5)。

向盛有 300 mL 水的洁净 1 L 试剂瓶中加入 280 mL 乙酸(5.4.3)和 290 mL 氨水(5.4.4),用水稀释到 1 L,用乙酸(5.4.3)或氨水(5.4.4)调节 pH 值为 6.0 ± 0.5 ,临用现配。

5.4.7 硝酸溶液 I。

用硝酸(5.4.1)和水按 1:99 的体积比混合,可常温避光保存 90d。硝酸溶液 I 与实际水样的酸度类似,参考海水样品可保存 90d 的规定,因硝酸光照易分解,因此规定避光保存。

5.4.8 硝酸溶液 II。

用硝酸(5.4.1)和水按 10:90 的体积比混合,可常温避光保存 90d。与硝酸溶液 I(5.4.7)相比,硝酸溶液 II 的硝酸含量更高,参考海水样品可保存 90d 的规定,因硝酸光照易分解,因此规定避光保存。

5.4.9 盐酸溶液 (0.5 mol/L)。

量取 4.2 mL 盐酸(5.4.2),缓慢加入 50 mL 水中,用水稀释至 100 mL,临用现配。

5.4.10 单元素标准贮备液: $\rho=1.00 \text{ mg/mL}$ 。

可购买市售有证标准溶液,按照相关说明保存。

5.4.11 混合标准贮备液: $\rho=50.0 \text{ mg/L}$ 。

可根据元素间相互干扰的情况、标准溶液的性质及待测元素的含量，将元素分组配制成浓度为 50.0 mg/L 混合标准贮备液，4 °C 以下冷藏保存 2 a。亦可购买有证混合标准溶液。

5.4.12 混合标准使用液： $\rho=1.00$ mg/L。

根据元素的性质，用硝酸溶液 I（5.4.7）稀释标准贮备液（5.4.10 或 5.4.11），4 °C 以下冷藏保存 1 a。

5.4.13 内标标准贮备液： $\rho=10.0$ mg/L。

宜选用 ^{45}Sc 、 ^{74}Ge 、 ^{89}Y 、 ^{103}Rh 、 ^{115}In 、 ^{185}Re 、 ^{209}Bi 等为内标元素。可直接购买有证标准溶液配制，用硝酸溶液 I（5.4.7）稀释至 10.0 mg/L，4 °C 以下冷藏保存 2 a。

5.4.14 内标标准使用液。

用硝酸溶液 I（5.4.7）稀释内标标准贮备液（5.4.13），配制内标标准使用液，4 °C 以下冷藏保存 1 a。由于不同仪器采用不同内径蠕动管在线加入内标，致使内标进入样品中的浓度不同，故配制内标使用液浓度时应考虑使内标溶液在样液中的浓度约为 5 $\mu\text{g/L}$ ~50 $\mu\text{g/L}$ 。

5.4.15 质谱仪调谐溶液： $\rho=10$ $\mu\text{g/L}$ 。

宜选用含有 Li、Be、Y、Mg、Co、In、Pb、Tl 和 Bi 等元素的溶液为质谱仪的调谐溶液。可直接购买有证标准溶液配制，介质为硝酸溶液 I（5.4.7）。

注：所有元素的标准溶液配制后均应在密封的聚四氟乙烯瓶、聚乙烯或聚丙烯瓶中保存。

5.4.16 氦气：碰撞气，纯度 $\geq 99.999\%$ 。

5.4.17 氦气：反应气，纯度 $\geq 99.999\%$ 。

5.4.18 氩气：等离子气、冷却气、载气，纯度 $\geq 99.99\%$ 。

5.5 仪器和设备

5.5.1 样品瓶：100 mL，聚丙烯、聚乙烯或聚四氟乙烯材质。该型材质不易吸附重金属，且不易溶出沾污样品。

5.5.2 电感耦合等离子体质谱仪：扫描质量范围为 5 amu~250 amu，在 10%峰高处的峰宽应介于 0.6 amu~0.8 amu。具有碰撞反应池技术。

5.5.3 螯合柱：50mm（柱长） $\times$ 4 mm（内径） $\times$ 5 μm （粒径）的亚氨基二乙酸与乙二胺三乙酸质量比为 93:7 的混合树脂柱或其他等效螯合柱。

填料为亚氨基二乙酸树脂或亚氨基二乙酸树脂、乙二胺三乙酸混合树脂。螯合树脂主要有含氧型（醇羟基、羧基、链状醚键、酚羟基等）、含氮型（多胺类、胍类、吡啶类、咪唑类、胍类等）、含硫型（巯基、硫醚、硫醇等）、N-O 型（氨基羧酸类、8-羟基喹林类）、N-S 型（硫脲基、二硫代氨基甲酸型等）及混合型树脂（聚氨基多羧酸类等）。本方法标准选择的螯合树脂柱为功能化的亚氨基二乙酸型（IDA）螯合树脂柱或同等效果的亚氨基二乙酸（IDA）&乙二胺三乙酸（EDTriA）混合型螯合树脂柱。相关研究显示，亚氨基二乙酸型树脂相比氨基、氨基磷酸、巯基等类型的树脂，对 Pb、Cd 等二价离子的吸附率更高，易被硝酸溶液洗脱，3%的硝酸洗脱就能达到 95%的脱附率。亚氨基二乙酸型属于氨基羧酸类，是 N-O 型树脂，其基团为三齿配体，N 原子提供的孤电子与金属离子形成配位键，羧基与金属离子形成化学键，还存在静电作用，能与多种金属离子形成稳定的双五元环或六元环结构，键合作用力强，吸附容量大，能达到 mmol/g 的级别，尤其对二价离子有高选择性和良好吸附性能，其突出优点在于能定量分离、浓缩、提取某些重金属离子而不络合碱金属或碱土金属，利于海水样品的除盐，且易于用无机酸脱附，再生简便，应用最广泛，该型螯合树

脂柱市售较多，易获取，IDA 型树脂柱有 Chelex 100、Amberlite IRC748、ProElut IDAA、Lewatit TP207、MetPac CC-1、Purolite S930、D401 等，IDA& EDTriA 混合型树脂能进一步改善 IDA 树脂的性能，能在更宽的 pH 范围内同时提取各种元素，该类树脂柱有 Nobias-chelate PA1 等。同时结合前期调研情况，三家在线预处理进样设备厂家生产的螯合柱，其主要填料为亚氨基二乙酸树脂、亚氨基二乙酸树脂与乙二胺三乙酸树脂或其混合树脂。

5.5.4 在线预处理进样设备：配备在线稀释、在线螯合预富集 2 种预处理模式，并可与电感耦合等离子体质谱仪联机使用，实现自动进样的设备。

经前期调研，市售在线预处理进样设备中进口品牌主要为 ESI 公司 seaFast 系列产品，广州谱临晟科技 ELSPE-2 PreCon 系列、国产品牌主要包括安徽皖仪科技股份有限公司的 IC6630 和南京双雪分析仪器有限公司 RC 600 系列等，均具备在线稀释和在线螯合预富集 2 种预处理模式。乙酸铵溶液体积、洗脱溶液体积和流速等条件参照相应的在线预处理进样设备使用说明设定。



图 2 在线预处理进样设备

5.5.5 滤膜：孔径 0.45 μm ，醋酸纤维材质。按照 GB 17378.4，滤膜临用前，用镊子夹取滤膜边缘逐张地竖直向下浸入盐酸溶液（5.4.9）中，至少 12 h，用水冲洗至中性，密封待用。

5.5.6 一般实验室常用仪器和设备。

5.6 样品

5.6.1 样品的采集

海水样品采集按照 GB 17378.3、HJ 442.3 的相关要求执行，地表水样品采集按照 HJ 91.2 的相关规定执行，地下水样品按照 HJ 164 的相关规定执行。

5.6.2 样品的保存

样品采集后立即用滤膜（5.5.5）过滤，弃去初始滤液 50 mL，用少量滤液清洗样品瓶（5.5.1），收集约 100 mL 滤液于样品瓶（5.5.1）中，加入适量硝酸（5.4.1）调节 pH 值至 <2 。其中，滤膜的处理参照 GB 17378.4 相关规定执行。样品经过滤后被测重金属元素在瓶壁容易吸附，加入硝酸可消除吸附的影响。参照 GB 17378.3、HJ 442.3 的相关规定，加入硝酸调节 pH 值至 <2 ，可稳定保存 90 d。以上标准已应用多年，本标准样品的保存部分参照以上 2 个标准执行。但是在实际操作过程中，在船上添加样品固定剂，容易造成样品沾污。采用两个不同浓度的样品，分别测试了 2 个不同浓度的海水样品，分别采用加酸酸化和-20 °C 冷冻保存，最后在 90 d 时，将冰冻的样品取样后，样品瓶中也加入硝酸酸化至 $\text{pH}<2$ 取样测定，比较不同保存条件下各元素浓度变化。

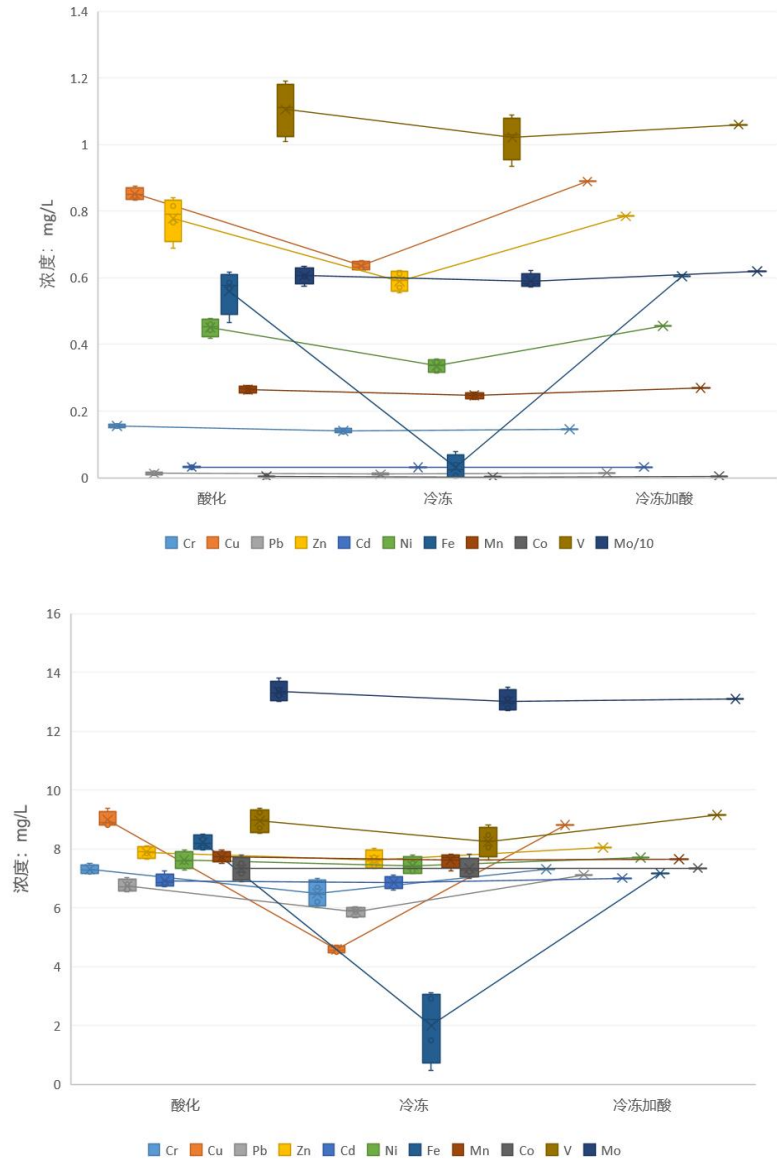


图 3 不同保存条件下各元素浓度变化（单位： $\mu\text{g/L}$ ）

实验结果如图 3 所示，保存时是否加酸，对 Cu、Fe 的影响较大，其中加酸测定值明显

高于不加酸样品，其余元素无明显差异。通过比较常温酸化和冷冻两种保存方式随时间变化的分析结果，各待测元素随时间无明显变化。最后对采用冷冻保存的样品，补加硝酸以后，Cu、Fe 两种元素测定结果明显提高，与采用酸化保存的样品测定结果无明显差异，表明酸化的时间对样品保存没有明显区别。同时，测试了样品不加硝酸固定，常温保存和冷冻保存的结果，两组数据 RSD 为 2.04%~6%，表明在 7 d 内常温和冷冻保存样品无明显差异。为保证所有分析样品酸度的一致性，因此参照 GB 17378.3、HJ 442.3 的相关规定，加入硝酸调节至 pH<2 保存样品，可稳定保存 90d。在船上或者野外采集样品时，受现场操作条件限制，现场加酸极易引起沾污，通过上述实验表明加酸的时间先后对样品保存无明显影响，因此可在样品过滤后，常温保存下 7d 内回实验室以后统一补加硝酸保存样品。

5.7 分析步骤

5.7.1 预处理模式的选择

本标准采用 2 种模式在线预处理水样，分别是在线稀释模式和在线螯合预富集模式。表 8 对比了应用最广泛的原子吸收法、电感耦合等离子体质谱法和本标准所采用的前处理方法，采用本标准 2 种预处理模式，可节省人力获得更高的效率，减少中间环节沾污，同时基质分离效果好基质干扰小，重复性好。

表 8 现有标准与本标准前处理方法比较

标准号	分析方法	前处理方法	时间	优缺点
GB 17378.4-2007	原子吸收法	液液萃取	6 h	铜、铅、镉、镍、锌、总铬需按不同步骤分 4 批次萃取，效率低，操作繁琐易沾污，重复性差
HY/T 147.1-2013	电感耦合等离子体质谱仪	稀释	5 min	效率高，需手工稀释易沾污，有基质干扰，重复性较好
本标准	电感耦合等离子体质谱仪	在线稀释、螯合预富集	5 min	效率高，在线处理不易沾污，除 Cr 以外无基质干扰，重复性好

在线稀释模式和在线螯合预富集模式，无需对样品进行额外的手工预处理。2 种模式中，在线螯合预富集模式采用将待测元素富集到螯合柱上的方式，可以实现待测元素与盐分基质的分离，从而消除盐分基质的干扰。而在线稀释模式是对海水样品进行稀释，仅能降低盐分基质的干扰，无法完全消除。因此，在 2 种模式的选择上，优先选择在线螯合预富集模式，经试验能在螯合柱上很好富集的元素选择在线螯合预富集模式，例如铜、铅、锌、镉、钴、镍、铁、锰、钒。在螯合柱上无法富集或者富集效率较差的元素，选择在线稀释模式，如铬、钼。

5.7.2 海水盐度对测定的影响

在线螯合预富集模式，由于各元素先螯合富集在螯合柱上，经纯水冲洗去除盐分，从原理上分析，海水盐度对铜、铅、锌、镉、铁、锰、钴、镍、钒的分析影响较小。将纯水与高纯氯化钠配制成盐度为 5、15、30、35 等 4 个盐度梯度的海水样品，添加 0.1 µg/L、1.0 µg/L 和 5.0 µg/L 的多元素混标，分析结果如表 9 所示。结果表明，4 个盐度梯度下各元素分析结果相对误差范围为-21%~15%，回收率在 79%~115%，显示盐度对海水在线螯合预富集模式分析无明显影响。

表 9 不同盐度海水各元素加标回收率（单位：%）

盐度	加标浓度(μg/L)	Cu	Pb	Zn	Cd	Co	Ni	V	Fe	Mn
5	0.1	98.0	102	109	91.0	92.0	88.0	92.0	85.0	91.0
	1.0	92.5	91.8	108	90.4	98.2	97.3	105	110	108
	5.0	99.8	100	101	102	100	97.2	100	102	101
15	0.1	102	95.0	92.0	105	101	95.0	89.0	90.0	86.0
	1.0	95.8	95.2	96.4	102	104	102	93.5	105	92.5
	5.0	96.2	102	99.0	101	96.6	98.4	102	99.6	97.8
30	0.1	90.0	91.0	105	90.0	93.0	91.0	91.0	87.0	88.0
	1.0	93.1	91.7	103	92.4	101	98.3	94.1	94.6	101
	5.0	101	99.4	100	101	101	98.8	99.0	100	99.2
35	0.1	91.0	89.0	85.0	105	112	79.0	94.0	83.0	94.0
	1.0	98.4	95.7	102	94.7	106	111	87.6	82.5	115
	5.0	91.6	103	100	95.6	99.8	95.6	102	94.2	97.2

通过在线稀释方式在线预处理的元素铬、钼，稀释的方式只能降低盐分基质的干扰，从原理上分析，稀释并不能完全消除基质的影响。将纯水与高纯氯化钠配制成盐度为 5、15、30、35 等 4 个盐度梯度的海水样品，添加 0.5 μg/L、1.0 μg/L 和 5.0 μg/L 的铬、钼，分析结果如表 10 所示。结果表明，4 个盐度梯度下，铬分析结果相对误差范围为-5.8%~4.0%，回收率在 94.2%~104%，钼分析结果相对误差范围为-7.2%~6.0%，回收率在 92.8%~106%。结果显示，通过在线稀释及内标校正以后，盐度对海水中铬、钼的分析影响较小。

表 10 不同盐度海水 Cr、Mo 加标回收率（单位：%）

元素	加标浓度	5	15	30	35
Cr	0.5	97.8	99.0	98.8	96.4
	1.0	102	99.2	104	96.5
	5.0	99.6	102	98.4	94.2
Mo	0.5	96.0	97.0	97.0	92.8
	1.0	106	98.7	101	94.0
	5.0	99.6	97.4	100	95.0

5.7.3 稀释倍数对铬、钼分析的影响

针对 ICP-MS 分析海水样品，直接分析时存在严重的基体干扰，同时大量的盐分基体进入仪器，容易导致 ICP-MS 的等离子体和锥孔积盐，降低传输效率，影响仪器寿命。目前，各品牌 ICP-MS 的 TDS 耐受度约为 0.3%。

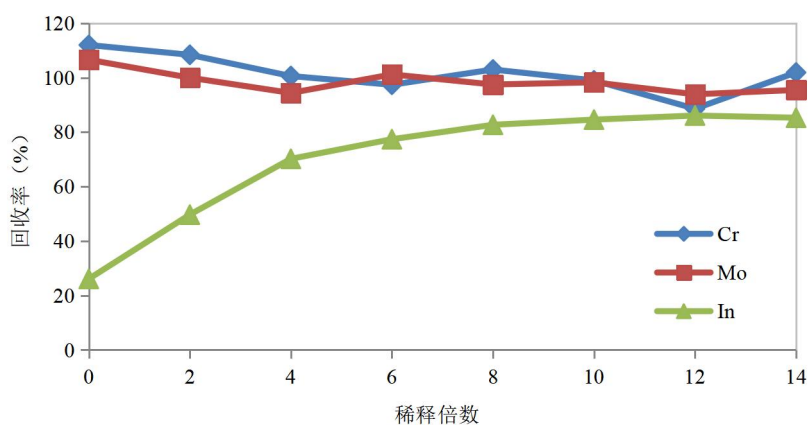


图 4 稀释倍数对 Cr、Mo 分析的影响

采用盐度为 30 的样品，用 1%硝酸溶液分别稀释 0、2、4、6、8、10、12、14 倍进行分析，以考察不同稀释倍数的影响，其结果如图 4 所示。结果表明，不同稀释倍数对铬、钼的分析结果影响较小，回收率均在 85%~115%，但是对内标元素 In 有明显影响，在 10 倍稀释以上，内标信号能达到 85%左右，随着稀释倍数的降低，内标信号抑制较为明显，到不稀释的样品直接进样，内标信号仅有 26%。同时，参考《海洋监测技术规程》(HY/T 147.1-2013)中规定的稀释倍数为 10。因此，本标准设定在线稀释模式的稀释倍数为 10 倍，此时样品的盐度为 3（稀释倍数是基于盐度、目标物含量和仪器灵敏度确定的，此为参考稀释倍数）。

5.7.4 乙酸铵溶液 pH 值对在线螯合预富集模式的影响

参照 EPA200.10 的规定，以及调研各在线预处理进样设备厂家推荐试剂，选择乙酸铵溶液为富集柱平衡溶液。

螯合柱上的树脂对待测元素的螯合能力与柱床的酸碱环境密切相关，酸度过高易导致待测元素难以螯合，碱度过高部分元素易生成氢氧化物沉淀降低螯合效率。因此，选择适宜的 pH 值是在线螯合预富集模式的关键。螯合柱的酸碱度主要通过乙酸铵溶液来调节，通过改变乙酸铵溶液的 pH 值，分析盐度为 30 的海水样品，进行加标回收率测定，以考察乙酸铵溶液 pH 值对样品分析的影响。不同 pH 值条件下各元素回收率如图 5 所示。

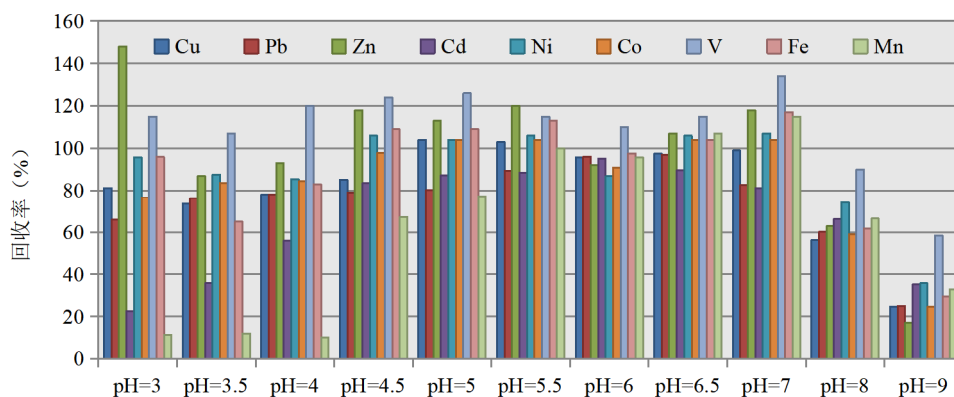


图 5 乙酸铵溶液不同 pH 值下各元素加标回收率

不同 pH 条件下加标回收试验结果表明，pH>8 时，所有元素的回收率均明显降低；pH<4.5 时，铜、铅、镉、钴、锰等元素回收率明显降低。同时发现，pH>7 时，盐分去除效

果差, 易导致 ICP-MS 中心管及锥孔积盐。综合考虑, 乙酸铵溶液 pH 值范围调节为 5.5~6.5。

5.7.5 螯合柱的穿透实验

在线螯合预富集模式下, 样品中元素浓度过高时, 存在螯合柱被穿透的风险。通过分析浓度分别为 100 $\mu\text{g/L}$ 、200 $\mu\text{g/L}$ 、500 $\mu\text{g/L}$ 、1000 $\mu\text{g/L}$ 的 4 个浓度系列海水加标样品, 考察不同元素在螯合柱上的穿透极限值。当样品回收率明显降低时, 通过增加 1 根螯合柱串联的方式, 查看回收率情况。实验结果如图 6 所示: 各元素在加标浓度 500 $\mu\text{g/L}$ 以下时, 回收率理想, 证明样品未穿透螯合柱; 当加标浓度为 1000 $\mu\text{g/L}$ 时, 各元素回收率明显降低, 处于 70%~80%。为判断回收率降低原因, 是样品穿透还是检测仪器影响。串接 2 根相同螯合柱后, 回收率明显上升, 表明是因为样品穿透螯合柱造成回收率降低。实验表明, 当样品浓度为 500 $\mu\text{g/L}$ 及以上时, 将超过螯合柱的螯合限量。

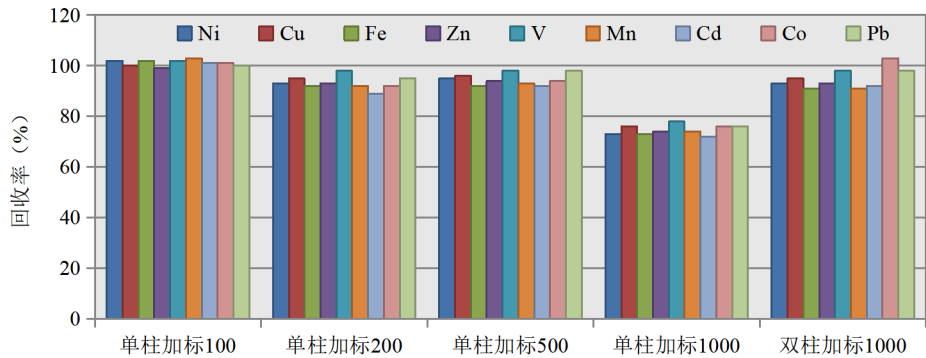


图 6 不同加标浓度下单柱和双柱回收率

5.7.6 洗脱溶液中硝酸浓度的影响

为达到将螯合柱上待测元素洗脱的目的, 需要用到酸性试剂洗脱。硝酸为 ICP-MS 最常用的酸性试剂, 同时参照 EPA200.10 方法规定, 本标准选择硝酸溶液为洗脱溶液。

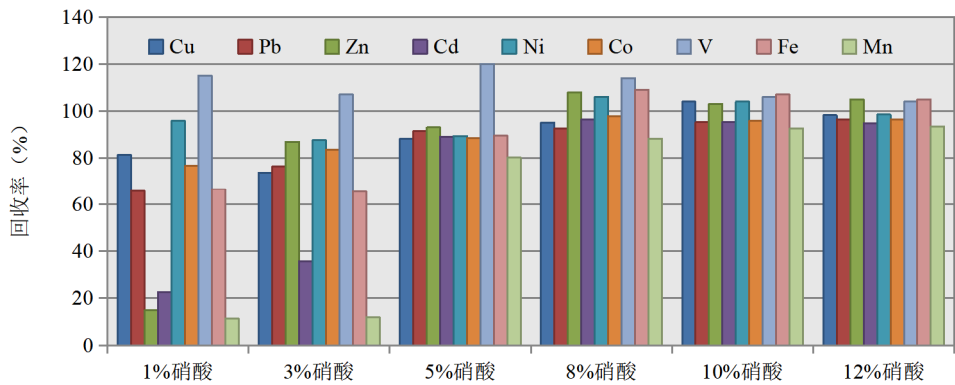


图 7 不同浓度硝酸洗脱各元素加标回收率

待测元素经螯合柱富集, 用纯水冲洗去除盐分, 通过硝酸溶液将待测元素洗脱。配制体积百分比分别为 1%、3%、5%、8%、12% 的硝酸溶液, 通过加标回收率考察洗脱效果, 结果如图 7 所示。各元素回收率随硝酸含量的增加而增加, 但同时 ICP-MS 的腐蚀也相应增大。当硝酸含量在 5% 以上时, 所有元素回收率均达到 80% 以上。综合考虑试剂的经济性和

仪器寿命，并保证各元素足够的回收率，洗脱溶液酸度设定为 10%硝酸。

5.7.8 仪器参考条件

不同型号的 ICP-MS 其最佳工作条件不同，应按照仪器使用说明书设定标准模式、碰撞模式、反应模式。此处给出常用 ICP-MS 的参考条件（表 11）。

表 11 仪器操作参考条件

功率（W）	采样锥和截取锥材质	载气流速（L/min）	冷却气流速（L/min）	检测方式
1600	Pt 或 Ni	1.06	18	跳峰，自动测定 3 次

5.7.9 仪器调谐

点燃等离子体后，仪器需预热稳定 30 min。首先用质谱仪调谐溶液（5.4.13）对仪器的灵敏度、氧化物和双电荷进行调谐，在仪器的灵敏度、氧化物、双电荷满足 ICP-MS 仪器规定要求的条件下，调谐溶液中所含元素信号强度的相对标准偏差 $\leq 5\%$ 。然后在涵盖待测元素的质量范围内进行质量校正和分辨率校验，如质量校正结果与真实值差异超过 ± 0.1 amu 或调谐元素信号在 10%峰高所对应的峰宽超过 0.6 amu~0.8 amu，应依照仪器使用说明书的要求校正质谱。

5.7.10 校准曲线的建立

采用元素混合标准配制浓度为 0 $\mu\text{g/L}$ 、0.02 $\mu\text{g/L}$ 、0.05 $\mu\text{g/L}$ 、0.125 $\mu\text{g/L}$ 、0.25 $\mu\text{g/L}$ 、0.5 $\mu\text{g/L}$ 、2 $\mu\text{g/L}$ 、5 $\mu\text{g/L}$ 、10 $\mu\text{g/L}$ 、20 $\mu\text{g/L}$ 、50 $\mu\text{g/L}$ 、100 $\mu\text{g/L}$ 、200 $\mu\text{g/L}$ 的标准系列，考察方法线性范围，所有元素校准曲线相关系数均大于 0.999，显示了方法具有良好的线性范围。

对于采用在线螯合预富集的元素，移取相应体积的混合标准使用液（5.4.12）用容量瓶依次配制表 12 中所有浓度系列（参考浓度）待测元素标准溶液，溶剂为硝酸溶液 I（5.4.7）。将配制好的标准系列溶液转移至在线预处理进样设备（5.5.4）的进样瓶中，除 Cr、Mo 以外的 9 种元素选择在线螯合预富集模式，按照浓度由低到高的顺序，依次对标准系列溶液进行进样，采用在线预处理进样设备（5.5.4）在线加入内标标准使用液（5.4.14），用 ICP-MS 进行测定。按照表 12 中不同元素选择不同的浓度进行线性拟合，以元素浓度为横坐标，以样品信号与内标信号的比值为纵坐标建立工作曲线。用线性回归分析方法求得其斜率用于样品含量计算。

采用在线稀释模式分析的 Cr、Mo，可选择以下任一种方法配制工作曲线。

基体匹配法：用氯化钠（5.4.5）配制盐度为 30 的基体溶液（含 1%硝酸）。以该基体溶液为溶剂，配制标准系列溶液，参考浓度见表 12。将配制好的标准系列溶液转移至在线预处理进样设备（5.5.4）的进样瓶中，选择在线稀释模式进样（参考稀释倍数为 10 倍），按照浓度由低到高的顺序，依次对标准系列溶液进行进样，采用在线预处理进样设备（5.5.4）在线加入内标标准使用液（5.4.14），用 ICP-MS 进行测定。以元素浓度为横坐标，样品信号与内标信号的比值为纵坐标建立校准曲线。用线性回归分析方法求得其斜率用于样品含量计算。

标准加入法：取本分析批次中盐度最高的 1 个待测样品，作为标准加入法工作曲线零点，向进样瓶中加入标准使用液，使 Cr、Mo 加标浓度为表 12 中所列参考浓度，由此制得标准系列溶液。将配制好的标准系列溶液转移至在线预处理进样设备（5.5.4）的进样瓶中，选择在线稀释模式进样（参考稀释倍数为 10 倍），按照浓度由低到高的顺序，依次对标准系列溶液进行进样，

采用在线预处理进样设备（5.5.4）在线加入内标标准使用液（5.4.14），用 ICP-MS 进行测定。以加标浓度为横坐标，样品信号与内标信号的比值为纵坐标建立工作曲线，曲线反向延长所得到的 X 轴上负值的绝对值即为样品中待测元素的浓度，同批次的基体相近的样品测定后，以样品信号与内标信号的比值代入上述曲线计算所得结果与初始用于标准加入法的待测样品浓度之和即为被测样品真实浓度。

表 12 各元素标准系列溶液参考浓度

元素	标准溶液浓度（μg/L）					
Cr、Mo	0	0.400	1.20	4.80	9.60	20.0
Cu、Zn、Ni、Mn	0	0.300	1.00	3.00	5.00	10.0
Pb、Cd、Co	0	0.080	0.200	0.400	0.800	2.00
V	0	0.080	0.200	1.00	5.00	10.0
Fe	0	1.20	2.40	4.80	9.60	20.0

配制校准曲线的范围不是一个固定范围，实验室可以根据自身仪器的状况及待测样品可能的浓度范围来设置。

校准曲线按在线稀释、在线螯合预富集 2 种方式预处理后，进入电感耦合等离子体质谱仪测定。以各元素响应值与对应内标的比值与空白响应值与空白内标响应值的比值之差值为纵坐标，浓度为横坐标，绘制校准曲线。

5.7.11 试样测定

取适量样品置于在线进样设备配套的样品瓶中，根据待测元素性质选择预处理模式进样，按照与绘制校准曲线相同的条件测定。超过校准曲线最高浓度点的样品，对其稀释后再行测定。

5.7.12 空白试样测定

按照与 5.7.11 试样测定相同的步骤和条件测定空白试样。

5.7.13 方法检出限

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），采用高纯氯化钠配制盐度为30基体溶液加标的方法，平行测定7次，根据公式 $MDL=S \times t_{(n-1,0.99)}$ ，计算各元素方法检出限。按照0.01 μg/L、0.20 μg/L的浓度添加，平行测定7次后，计算方法检出限，对样品浓度超出计算方法检出限3~5倍范围的元素，调整加标浓度后分析，直到所有元素检出限满足HJ 168-2020的要求。检出限和测定下限数据见表13。

表13 方法检出限及测定下限

序号	元素	测定值（μg/L）							配制浓度（μg/L）	S	检出限（μg/L）	测定下限（μg/L）
		1	2	3	4	5	6	7				
1	Cr	0.239	0.285	0.286	0.238	0.289	0.235	0.288	0.25	0.0266	0.084	0.336
2	Mo	0.075	0.074	0.072	0.062	0.072	0.062	0.067	0.05	0.0053	0.017	0.068
3	Cu	0.061	0.050	0.050	0.051	0.051	0.051	0.051	0.05	0.0039	0.012	0.048
4	Pb	0.006	0.007	0.007	0.006	0.006	0.006	0.005	0.01	0.0007	0.002	0.008
5	Zn	0.033	0.029	0.032	0.031	0.035	0.031	0.039	0.03	0.0032	0.010	0.040
6	Cd	0.014	0.014	0.012	0.015	0.014	0.016	0.014	0.01	0.0012	0.004	0.016

序号	元素	测定值 (μg/L)							配制浓度(μg/L)	S	检出限 (μg/L)	测定下限(μg/L)
		1	2	3	4	5	6	7				
7	Ni	0.016	0.021	0.020	0.021	0.022	0.021	0.020	0.02	0.0020	0.006	0.024
8	Fe	0.136	0.133	0.173	0.137	0.136	0.144	0.132	0.2	0.0144	0.045	0.180
9	Mn	0.171	0.173	0.177	0.161	0.135	0.175	0.179	0.2	0.0154	0.048	0.192
10	Co	0.008	0.006	0.007	0.008	0.008	0.008	0.008	0.01	0.0008	0.002	0.008
11	V	0.008	0.009	0.008	0.007	0.008	0.008	0.007	0.01	0.0007	0.002	0.008

以上元素检出限完全能满足《海水水质标准》(GB 3097-1997)、《渔业水质标准》(GB 11607-1989)和《海水养殖水排放要求》(SC/T 9103-2007)等有关标准的要求。

5.7.14 精密度和正确度测定

设置3个加标浓度,低浓度加标水平参考各元素测定下限(铅、钴、钒为0.01 μg/L,镉、镍为0.02 μg/L,铜、锌、钼为0.06 μg/L,铁、锰为0.25 μg/L,铬为0.50 μg/L),中、高浓度分别为5.0 μg/L和50.0 μg/L(曲线范围为0.08 μg/L、0.1 μg/L、0.2 μg/L、0.5 μg/L、1 μg/L、5 μg/L、10 μg/L、20 μg/L、50 μg/L)。因为实际海水中大部分元素浓度超过了低、中2个加标浓度,因此,低、中浓度加标以高纯氯化钠配制的盐度为30的海水为基体,高浓度加标以盐度30的天然海水为基体。各浓度梯度的样品平行测定6次计算精密度,同时计算回收率考察正确度,结果见表14~表16。整体的统计结果显示,3个浓度添加水平各元素回收率范围为75.0%~130%,6次平均相对标准偏差为0.2%~11.8%。

表14 低浓度精密度、正确度试验结果

序号	元素	测定值 (μg/L)						均值(μg/L)	RSD(%)	回收率范围(%)
		1	2	3	4	5	6			
1	Cr	0.446	0.428	0.439	0.456	0.427	0.457	0.442	3.0	85.4~91.4
2	Cu	0.058	0.058	0.059	0.060	0.062	0.058	0.059	2.7	96.7~103
3	Pb	0.011	0.013	0.011	0.010	0.011	0.011	0.011	8.8	100~130
4	Zn	0.049	0.051	0.057	0.057	0.056	0.062	0.055	8.5	81.7~103
5	Cd	0.021	0.021	0.021	0.021	0.021	0.022	0.021	1.9	105~110
6	Ni	0.017	0.017	0.017	0.017	0.016	0.019	0.017	5.7	80.0~95.0
7	Fe	0.219	0.221	0.239	0.230	0.244	0.230	0.231	4.2	87.6~97.6
8	Mn	0.261	0.281	0.279	0.279	0.283	0.275	0.276	2.9	104~113
9	Co	0.010	0.010	0.011	0.010	0.011	0.011	0.011	5.2	100~110
10	V	0.010	0.011	0.011	0.010	0.010	0.011	0.011	5.2	100~110
11	Mo	0.063	0.058	0.050	0.045	0.052	0.052	0.053	11.8	75.0~105

表15 中浓度精密度、正确度试验结果

序号	元素	测定值 (μg/L)						均值(μg/L)	RSD(%)	回收率范围(%)
		1	2	3	4	5	6			
1	Cr	5.27	5.20	5.09	5.16	5.17	5.14	5.17	1.2	102~105
2	Cu	5.02	4.98	4.96	5.03	5.04	4.93	4.99	0.9	98.6~101
3	Pb	4.57	4.70	4.67	4.75	4.70	4.73	4.69	1.4	91.4~95.0
4	Zn	5.16	5.16	5.16	5.17	5.16	5.14	5.16	0.2	103~103
5	Cd	4.77	4.83	4.73	4.81	4.74	4.78	4.78	0.8	94.6~96.6
6	Ni	5.00	5.02	5.00	5.09	5.05	5.07	5.04	0.7	100~102

序号	元素	测定值 (μg/L)						均值 (μg/L)	RSD (%)	回收率范围 (%)
		1	2	3	4	5	6			
7	Fe	5.29	5.38	5.32	5.34	5.47	5.41	5.37	1.2	106~109
8	Mn	5.06	5.09	5.06	5.09	5.06	5.10	5.08	0.4	101~102
9	Co	4.94	5.07	4.99	5.02	4.97	5.07	5.01	1.1	98.8~101
10	V	4.77	4.80	4.90	4.87	4.94	4.88	4.86	1.3	95.4~98.8
11	Mo	5.14	5.13	5.21	5.23	5.23	5.18	5.19	0.9	103~105

表 16 高浓度精密度、正确度试验结果

序号	元素	测定值 (μg/L)						均值 (μg/L)	RSD (%)	回收率范围 (%)
		1	2	3	4	5	6			
1	Cr	50.9	48.9	49.0	49.0	49.3	48.0	49.2	1.9	96.0~102
2	Cu	52.6	52.0	52.2	50.3	51.5	50.6	51.5	1.8	101~105
3	Pb	51.5	51.9	52.2	51.2	52.3	52.2	51.9	0.9	102~105
4	Zn	57.4	55.6	56.2	55.5	56.2	54.9	56.0	1.5	110~115
5	Cd	50.1	51.0	51.0	50.3	51.4	50.4	50.7	1.0	100~103
6	Ni	52.2	51.7	52.0	51.1	50.6	50.0	51.3	1.7	100~104
7	Fe	52.2	50.9	52.0	51.1	49.6	50.9	51.1	1.8	99.2~104
8	Mn	50.5	49.8	49.7	49.1	48.6	47.4	49.2	2.2	94.8~101
9	Co	49.9	49.9	49.0	49.3	48.5	48.5	49.2	1.3	97.0~99.8
10	V	48.2	48.4	48.9	47.5	47.7	47.3	48.0	1.3	94.6~97.8
11	Mo	51.5	51.5	52.2	52.4	52.2	51.6	51.9	0.8	103~105

对于正确度的考察,同时分析了海水标准样品 CASS-6、NASS-6 和 GBW(E)080040,结果见表 17。其中,除 NASS-6 中 Pb 略有偏离标准值外(浓度低于方法测定下限),其余元素分析结果均符合标准值参考范围。

表 17 海水标准样品测定结果(单位: μg/L)

序号	元素	CASS-6			NASS-6			GBW(E)080040		
		1	2	标准值	1	2	标准值	1	2	标准值
1	Cr	0.110	0.108	0.100±0.016	0.121	0.117	0.118±0.008	5.32	5.11	5.0±0.4
2	Cu	0.512	0.556	0.530±0.032	0.235	0.260	0.248±0.025	5.38	5.16	5.0±0.4
3	Pb	0.010	0.008	0.0106±0.0040	0.010	0.012	0.006±0.002	9.97	10.4	10.0±0.6
4	Zn	1.11	1.38	1.27±0.18	0.245	0.268	0.257±0.020	72.5	69.3	70.0±3.0
5	Cd	0.020	0.022	0.0217±0.0018	0.030	0.029	0.0311±0.0019	1.04	1.02	1.00±0.06
6	Ni	0.385	0.428	0.418±0.040	0.282	0.315	0.301±0.025	—	—	—
7	Fe	1.48	1.63	1.56±0.12	0.458	0.512	0.495±0.046	—	—	—
8	Mn	2.15	2.33	2.22±0.12	0.527	0.496	0.530±0.050	—	—	—
9	Co	0.062	0.071	0.0672±0.0052	0.016	0.016	0.015	—	—	—
10	V	0.527	0.561	0.50±0.12	1.38	1.50	1.46±0.17	—	—	—
11	Mo	9.20	9.36	9.15±0.52	9.24	9.82	9.89±0.72	—	—	—

5.8 结果计算与表示

5.8.1 结果计算

样品中元素含量按照公式（1）计算。

$$\rho=(\rho_1-\rho_2)\times D \tag{1}$$

式中： ρ ——样品中元素的浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

ρ_1 ——由工作曲线计算所得稀释后试样中元素的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

ρ_2 ——由工作曲线计算所得试剂空白中元素的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

D ——样品的稀释倍数。

5.8.2 结果计算

测定结果小数点后位数的保留与方法检出限保持一致，最多保留 3 位有效数字。

5.9 质量保证和质量控制

5.9.1 校准曲线

ICP-MS 每次开机调谐后仪器参数变化会引起仪器灵敏度变化，在线预处理进样设备中使用的溶液批次不同也会影响分析结果，因此每次分析样品均应绘制校准曲线。结合各验证单位分析校准曲线的结果，同时参考了 HJ 657、HJ 700、HJ 766、HJ 803、HJ 1315 等 ICP-MS 相关标准对校准曲线相关系数的规定，校准曲线的相关系数应达到 0.999 以上。

5.9.2 内标

仪器发生漂移或有干扰产生，可以通过内标信号的变化来监测。因此，在每次分析中应监测内标的强度。参考了 HJ 700、HJ 766、HJ 803、HJ 1315 等 ICP-MS 相关标准对内标信号波动的规定，设定试样中内标的响应值应介于校准曲线响应值的 70%~130%。如果发现样品中含有内标元素，需要更换内标或提高内标元素浓度。

5.9.3 空白

统计了不同级别 1%硝酸作为实验室空白的测定结果，以及本标准方法作为作业指导书用于国控海水水质长期监测空白测定的结果（表 18），包括优级纯在内的 1%硝酸空白，也存在超过方法检出限的情况，结合 GB 3097 标准对各金属元素的一类海水水质标准的规定，也存在超过标准限值 10%的情况，为了不影响整批次的测定结果，参考 HJ 700 对空白的规定，最大允许限规定为低于每一批样品测定值的 10%。

表 18 不同级别 1%硝酸空白和样品空白浓度（ $\mu\text{g/L}$ ）

元素	Cu	Pb	Zn	Cd	Ni	Co	V	Fe	Mn	Cr	Mo
分析纯	1.42	1.46	8.46	0.008	0.500	0.352	1.95	3.43	1.11	1.82	0.354
分析纯	1.67	2.21	7.08	0.006	0.531	0.251	1.65	4.56	1.71	1.34	0.089
优级纯	0.376	0.204	2.91	0.005	0.048	0.110	0.392	2.11	1.59	0.434	0.088
优级纯	0.191	0.657	1.52	0.003	0.346	0.192	0.872	1.55	0.802	0.205	0.250
电子级	0.059	0.029	0.150	0.001	0.019	0.003	0.137	0.605	0.157	0.088	0.013
电子级	0.062	0.142	0.339	0.002	0.019	0.002	0.021	0.411	0.051	0.021	0.010
PPT 级	0.012	0.001	0.017	0.001	0.002	0.000	0.001	0.068	0.033	0.000	0.000
PPT 级	0.007	0.000	0.003	0.000	0.001	0.000	0.002	0.056	0.072	0.001	0.001
空白范围小于	0.085	0.026	0.328	0.004	0.097	0.008	0.161	0.113	0.062	0.117	0.008

20 个样品或每批次样品（少于 20 个）至少分析 1 个实验室空白或全程序空白，空白值

应符合下列的情况之一才能被认为是可接受的：（1）空白值应低于方法检出限；（2）低于标准限值的 10%；（3）低于每一批样品最低测定值的 10%。否则应查找原因，重新分析直至合格之后才能分析样品。同时注意事项增加了如果硝酸纯度不满足要求，可以进行纯化或者选择更高纯度硝酸的说明。对于硝酸的纯化，增加了相应的附录。主要根据硝酸在低于沸点的情况下缓慢蒸馏，处于亚沸状态，可以很好的实现与金属杂质的分离，从而达到纯化的目的。

5.9.4 连续校准

参考 HJ 700 的规定，选择校准曲线的中间浓度点进行连续校准，每分析 20 个样品或每批次样品（少于 20 个）进行 1 次连续校准，测定结果与实际浓度值相对偏差应在 $\pm 10\%$ 以内，否则应查找原因或重新建立校准曲线。每批样品分析完毕后，应进行 1 次曲线最低点的分析，其测定结果与实际浓度值相对偏差应在 $\pm 30\%$ 以内。

5.9.5 平行样

每 20 个样品或每批次样品（少于 20 个）至少分析 1 个平行样，平行样测定结果的相对偏差应在 $\pm 30\%$ 以内。

5.9.6 基体加标

每批样品应至少分析 1 个基体加标，测定的加标回收率应在 70%~130%之间。

6 方法比对和实际样品测定

对已有现行环境监测分析方法标准的元素，进行方法比对，所选择比对方法见表19，由于无海水中铁、钒、钼3种元素分析方法标准，因此这3种元素无现行有效比对方法。

根据标准适用范围，选择了包括河口区、近海海水、大洋海水3种不同类型，每种类型选择浓度大致相当的7个海水样品，考察本方法的适用性。同时采用表17中所列举的方法与本方法进行方法比对，取均值通过*t*检验判断方法有无明显差异，比对结果见表20~表27。

表19 各元素方法比对所选方法

元素	比对方法
Cr	海洋监测规范 第4部分：海水分析（10.1总铬 无火焰原子吸收分光光度法）（GB 17378.4-2007）
Cu	海洋监测规范 第4部分：海水分析（6.1铜 无火焰原子吸收分光光度法）（GB 17378.4-2007）
Pb	海洋监测规范 第4部分：海水分析（7.1铅 无火焰原子吸收分光光度法）（GB 17378.4-2007）
Zn	海洋监测规范 第4部分：海水分析（9.1锌 火焰原子吸收分光光度法）（GB 17378.4-2007）
Cd	海洋监测规范 第4部分：海水分析（8.1镉 无火焰原子吸收分光光度法）（GB 17378.4-2007）
Ni	海洋监测规范 第4部分：海水分析（42镍 无火焰原子吸收分光光度法）（GB 17378.4-2007）
Mn、Co	海洋监测技术规程 第1部分：海水（5 电感耦合等离子体质谱法）（HY/T 147.1-2013）

表20 实际样品中Cr的方法比对结果

样品类型	样品编号	本方法（ $\mu\text{g/L}$ ）		比对方法（ $\mu\text{g/L}$ ）		配对差值（ $\mu\text{g/L}$ ）
大洋海水	1	0.502	0.492	0.48	0.56	-0.02
	2	0.369	0.387	0.45	0.20	0.05
	3	0.357	0.382	0.44	0.20	0.05

样品类型	样品编号	本方法 (μg/L)		比对方法 (μg/L)		配对差值 (μg/L)
	4	0.514	0.533	0.45	0.57	0.01
	5	0.482	0.436	0.47	0.68	-0.12
	6	0.458	0.455	0.45	0.41	0.03
	7	0.468	0.483	0.46	0.53	-0.02
近海海水	1	1.00	1.00	0.93	0.84	0.11
	2	0.782	0.894	0.90	0.77	0.00
	3	1.06	1.06	0.97	1.05	0.05
	4	0.987	0.912	0.94	0.94	0.01
	5	0.986	0.981	0.92	1.03	0.00
	6	0.895	1.08	0.95	1.00	0.01
	7	0.868	0.82	0.92	0.99	-0.12
河口水	1	1.56	1.75	1.74	1.73	-0.08
	2	1.88	1.88	1.76	1.92	0.04
	3	1.65	1.69	1.73	1.82	-0.11
	4	1.75	1.75	1.73	1.74	0.01
	5	1.89	1.99	1.80	1.80	0.14
	6	1.81	1.82	1.74	1.85	0.02
	7	1.69	1.98	1.79	1.88	0.00

表21 实际样品中Cu的方法比对结果

样品类型	样品编号	本方法 (μg/L)		比对方法 (μg/L)		配对差值 (μg/L)
大洋海水	1	0.523	0.521	0.48	0.64	-0.04
	2	0.571	0.560	0.49	0.52	0.06
	3	0.426	0.387	0.43	0.49	-0.05
	4	0.446	0.434	0.49	0.52	-0.07
	5	0.446	0.444	0.46	0.37	0.03
	6	0.438	0.438	0.44	0.46	-0.01
	7	0.435	0.519	0.46	0.46	0.02
近海海水	1	1.02	1.03	0.95	1.04	0.03
	2	1.02	1.07	0.96	1.11	0.01
	3	1.08	0.976	1.00	0.89	0.08
	4	0.927	0.936	0.97	1.18	-0.15
	5	0.844	0.923	0.98	0.84	-0.03
	6	0.885	0.966	0.99	1.06	-0.10
	7	0.878	1.05	0.98	1.15	-0.11
河口水	1	2.34	2.35	2.38	2.45	-0.07
	2	2.27	2.69	2.48	2.36	0.06
	3	2.55	2.83	2.45	2.33	0.30
	4	2.75	2.42	2.44	2.14	0.30
	5	2.63	2.36	2.51	2.09	0.20
	6	2.63	2.63	2.55	2.47	0.12
	7	2.19	2.54	2.40	2.53	-0.10

表22 实际样品中Pb的方法比对结果

样品类型	样品编号	本方法 (μg/L)	比对方法 (μg/L)	配对差值 (μg/L)
------	------	------------	-------------	-------------

样品类型	样品编号	本方法 (μg/L)		比对方法 (μg/L)		配对差值 (μg/L)
大洋海水	1	0.054	0.052	0.04	0.05	0.00
	2	0.062	0.073	0.07	0.06	0.00
	3	0.044	0.048	0.06	0.05	-0.01
	4	0.041	0.044	0.03	0.04	0.00
	5	0.066	0.059	0.05	0.05	0.01
	6	0.045	0.052	0.04	0.06	0.00
	7	0.051	0.054	0.06	0.06	-0.01
近海海水	1	0.143	0.171	0.16	0.17	-0.01
	2	0.155	0.161	0.14	0.12	0.03
	3	0.153	0.150	0.18	0.15	-0.02
	4	0.109	0.121	0.13	0.15	-0.03
	5	0.085	0.111	0.12	0.11	-0.02
	6	0.158	0.155	0.15	0.18	-0.01
	7	0.154	0.185	0.15	0.16	0.01
河口水	1	0.394	0.365	0.29	0.41	0.03
	2	0.466	0.469	0.36	0.39	0.09
	3	0.265	0.287	0.40	0.19	-0.02
	4	0.487	0.485	0.38	0.40	0.10
	5	0.213	0.292	0.28	0.35	-0.07
	6	0.349	0.322	0.29	0.41	-0.01
	7	0.448	0.465	0.32	0.46	0.07

表23 实际样品中Cd的方法比对结果

样品类型	样品编号	本方法 (μg/L)		比对方法 (μg/L)		配对差值 (μg/L)
大洋海水	1	0.024	0.022	0.026	0.029	-0.005
	2	0.024	0.026	0.029	0.028	-0.004
	3	0.029	0.032	0.030	0.031	0.000
	4	0.034	0.037	0.029	0.035	0.004
	5	0.030	0.030	0.031	0.033	-0.002
	6	0.025	0.032	0.029	0.027	0.001
	7	0.017	0.019	0.023	0.022	-0.005
近海海水	1	0.043	0.043	0.050	0.048	-0.006
	2	0.040	0.042	0.047	0.042	-0.004
	3	0.061	0.061	0.053	0.054	0.007
	4	0.042	0.045	0.049	0.047	-0.004
	5	0.062	0.057	0.052	0.052	0.008
	6	0.053	0.054	0.050	0.046	0.006
	7	0.042	0.050	0.040	0.039	0.006
河口水	1	0.052	0.050	0.044	0.059	-0.001
	2	0.049	0.053	0.044	0.054	0.002
	3	0.051	0.044	0.051	0.037	0.004
	4	0.039	0.042	0.047	0.042	-0.004
	5	0.050	0.053	0.058	0.048	-0.001
	6	0.051	0.052	0.051	0.051	0.001
	7	0.053	0.057	0.048	0.069	-0.004

表24 实际样品中Zn的方法比对结果

样品类型	样品编号	本方法 (μg/L)		比对方法 (μg/L)		配对差值 (μg/L)
大洋海水	1	1.27	1.34	1.1	1.1	0.2
	2	1.15	1.21	1.3	1.2	-0.1
	3	1.00	0.951	1.1	1.0	-0.1
	4	0.906	0.925	1.0	1.0	-0.1
	5	1.01	0.897	1.1	1.0	-0.1
	6	1.27	1.20	1.4	1.2	-0.1
	7	1.03	0.982	1.1	1.0	-0.1
近海海水	1	2.30	2.25	2.4	2.4	-0.1
	2	2.20	2.34	2.3	2.3	0.0
	3	2.30	2.62	2.4	2.5	0.0
	4	1.90	1.92	1.8	1.7	0.1
	5	1.99	1.89	2.1	1.9	-0.1
	6	2.10	1.85	2.1	2.0	-0.1
	7	2.34	2.10	1.9	2.3	0.1
河口水	1	1.14	1.22	1.2	1.4	-0.1
	2	1.11	1.22	1.1	1.2	0.0
	3	1.31	1.13	1.2	1.0	0.1
	4	1.34	1.25	1.3	1.3	0.0
	5	1.04	1.03	1.0	1.1	-0.1
	6	1.12	1.17	1.1	1.3	-0.1
	7	1.25	1.20	1.4	1.2	-0.1

表25 实际样品中Ni的方法比对结果

样品类型	样品编号	本方法 (μg/L)		比对方法 (μg/L)		配对差值 (μg/L)
大洋海水	1	0.296	0.311	0.27	0.25	0.04
	2	0.349	0.376	0.33	0.30	0.04
	3	0.317	0.291	0.30	0.27	0.01
	4	0.243	0.252	0.24	0.24	0.01
	5	0.249	0.252	0.27	0.26	-0.02
	6	0.207	0.200	0.22	0.21	-0.02
	7	0.208	0.211	0.23	0.22	-0.02
近海海水	1	0.447	0.526	0.44	0.46	0.04
	2	0.538	0.516	0.53	0.51	0.01
	3	0.589	0.582	0.56	0.57	0.02
	4	0.466	0.525	0.46	0.44	0.05
	5	0.468	0.404	0.42	0.47	-0.01
	6	0.566	0.611	0.57	0.58	0.01
	7	0.525	0.512	0.55	0.54	-0.03
河口水	1	1.25	1.16	1.25	1.18	-0.01
	2	1.09	0.946	1.17	1.18	-0.16
	3	1.32	1.28	1.20	1.25	0.07
	4	1.02	1.03	1.16	1.17	-0.14
	5	1.47	1.36	1.24	1.24	0.18
	6	1.00	1.16	1.19	1.17	-0.10
	7	1.25	1.24	1.21	1.20	0.04

表26 实际样品中Mn的方法比对结果

样品类型	样品编号	本方法 (μg/L)		比对方法 (μg/L)		配对差值 (μg/L)
大洋海水	1	0.444	0.440	0.513	0.468	-0.049
	2	0.413	0.419	0.418	0.383	0.015
	3	0.422	0.457	0.424	0.475	-0.010
	4	0.397	0.393	0.349	0.344	0.048
	5	0.528	0.534	0.510	0.533	0.009
	6	0.519	0.548	0.528	0.543	-0.002
	7	0.468	0.458	0.503	0.503	-0.040
近海海水	1	0.592	0.614	0.563	0.631	0.006
	2	0.526	0.488	0.499	0.522	-0.004
	3	0.491	0.500	0.531	0.501	-0.020
	4	0.424	0.409	0.505	0.491	-0.081
	5	0.536	0.582	0.638	0.596	-0.058
	6	0.469	0.474	0.500	0.527	-0.042
	7	0.614	0.633	0.597	0.638	0.006
河口水	1	0.934	1.16	1.29	1.20	-0.200
	2	0.954	0.934	1.02	1.03	-0.086
	3	0.980	1.05	1.04	1.05	-0.030
	4	0.947	1.03	1.00	1.06	-0.041
	5	1.21	1.18	1.12	1.06	0.110
	6	1.02	1.13	1.05	1.04	0.030
	7	0.987	1.00	1.06	0.879	0.024

表27 实际样品中Co的方法比对结果

样品类型	样品编号	本方法 (μg/L)		比对方法 (μg/L)		配对差值 (μg/L)
大洋海水	1	0.365	0.367	0.340	0.371	0.010
	2	0.363	0.346	0.359	0.366	-0.008
	3	0.327	0.335	0.356	0.325	-0.010
	4	0.343	0.317	0.392	0.450	-0.091
	5	0.402	0.389	0.334	0.346	0.056
	6	0.354	0.376	0.352	0.332	0.023
	7	0.366	0.357	0.379	0.351	-0.003
近海海水	1	0.415	0.481	0.459	0.477	-0.020
	2	0.405	0.445	0.472	0.481	-0.052
	3	0.385	0.433	0.453	0.448	-0.042
	4	0.329	0.364	0.331	0.342	0.010
	5	0.436	0.518	0.471	0.454	0.014
	6	0.436	0.435	0.391	0.432	0.024
	7	0.476	0.425	0.426	0.408	0.034
河口水	1	0.389	0.405	0.319	0.339	0.068
	2	0.429	0.508	0.389	0.438	0.055
	3	0.374	0.455	0.451	0.466	-0.044
	4	0.366	0.521	0.433	0.428	0.013
	5	0.428	0.378	0.405	0.400	0.000

样品类型	样品编号	本方法 (μg/L)		比对方法 (μg/L)		配对差值 (μg/L)
	6	0.398	0.427	0.325	0.334	0.083
	7	0.354	0.414	0.370	0.415	-0.009

通过方法比对, 2种方法分析结果的 t 值范围为0.07~2.10, 均小于 $t_{0.05,6}$ 的值2.45, 说明在95%的置信度下, 本方法与比对方法测定结果无显著差异。

7 方法验证

按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ 168-2020)中规定, 本标准编制组拟组织6家有CMA资质的实验室开展方法验证工作, 各实验室均有ICP-MS及在线预处理设备, 尽量覆盖含国产设备在内的市场主流品牌。根据影响方法准确度的主要因素和数理统计学的要求, 编制方法验证报告, 验证数据主要包括检出限、测定下限、精密度、正确度以及有证标准物质验证等。

7.1 验证单位概况

参与方法验证的单位、验证人员的基本情况见表28。验证单位使用的前处理方式和仪器设备见表29。针对在线预处理验证设备的选择, 经了解, 目前仅有表29中两家公司有实际用户, 因此方法验证仅选择了其中2个品牌设备开展。

表28 参加验证的人员情况登记表

序号	姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	参加分析工作年份	单位
1	王鑫	女	44	工程师	化学工程与工艺	20	天津市生态环境监测中心
	刘跃	男	35	工程师	分析化学	9	
	王记鲁	男	34	工程师	环境科学	9	
	李静	女	39	工程师	自然资源环境	14	
	赵一	男	42	工程师	环境工程	20	
2	董冰洁	女	33	工程师	海洋地质	7	江苏省环境监测中心
	严力	男	30	工程师	有机化学	4	
3	符式锦	男	40	高级工程师	应用化学	16	海南省生态环境监测中心
	李晓敏	女	28	助理工程师	环境科学与工程	3	
	张临	女	38	高级工程师	环境工程	16	
	徐丽芝	女	32	助理工程师	无机化学	2	
4	徐晓帆	女	25	助理工程师	化学	3	广西壮族自治区海洋环境监测中心站
	陈玲	女	36	工程师	环境工程	10	
5	李君	女	26	助理工程师	应用化学	4	广东省广州生态环境监测中心站
	邓海韬	男	39	工程师	环境科学	15	
6	石仁德	男	45	正高级工程师	环境工程	21	山东省青岛生态环境监测中心
	夏娜娜	女	37	工程师	环境工程	9	

表29 验证单位的前处理方式和仪器设备

序号	验证单位	在线预处理进样设备	ICP-MS 品牌型号
1	天津市生态环境监测中心	ESI 公司 SeaFast SP3	PE NexION 5000
2	江苏省环境监测中心	广州谱临晟科技 ELSpe-2	Agilent 8900

序号	验证单位	在线预处理进样设备	ICP-MS 品牌型号
3	海南省生态环境监测中心	ESI 公司 Seafast SC2	PE NexION TM300X
4	广东省广州生态环境监测中心站	广州谱临晟科技 ELSpe-2	PE NexION 1000G
5	广西壮族自治区海洋环境监测中心站	ESI 公司 SeaFast SP3	Thermo Fisher iCAP RQ
6	山东省青岛生态环境监测中心	广州谱临晟科技 Eas-2	PE NexION 1000G

7.2 方法验证方案

7.2.1 方法检出限、测定下限验证

采用由编制单位统一提供的高纯氯化钠配制模拟盐度为30的海水，6家验证实验室使用高纯氯化钠配制模拟盐度为30的海水进行空白试验，均未检出目标元素，通过加标的方式平行测定7次，测定后按照HJ 168-2020计算方法检出限，对于初次加标样品测定平均值与方法检出限比值不在 3~5 之间的目标元素，调整样品浓度，重新进行测定并计算，直至比值在 3~5 之间。选择比值在 3~5 之间的方法检出限作为该化合物的方法检出限。以6家验证实验室及标准编制单位实验室检出限测定值中的最大值作为本方法的方法检出限，以4倍检出限为目标化合物的测定下限。

7.2.2 方法准确度

精密度采用各验证单位实际采集的海水样品或实际样品加标的方式，保证各元素的高、中、低三个浓度范围梯度如表30所示。每个样品平行测定6次，同步测定计算精密度。后根据专家意见，补充了含盐地表水的验证，验证单位采集了属地感潮河段样品，其中广州采用的样品为青海湖水。

正确度采用由编制单位统一提供的高纯氯化钠配制模拟盐度为30的海水，分别配制高、中、低3个浓度梯度的海水样品，然后分别添加不同浓度，具体样品配制情况见表31。平行测定6次，考察样品的回收率，计算正确度。

表30 精密度验证各元素配制参考浓度范围（ $\mu\text{g/L}$ ）

元素	Cu	Pb	Zn	Cd	Ni	Co	V	Fe	Mn	Cr	Mo
低	0.5~1.5	0.02~0.06	0.5~1.5	0.05~0.15	0.5~1.5	0.02~0.06	0.5~1.5	0.5~1.5	0.5~1.5	0.3~1.0	5~10
中	5~10	5~10	5~10	5~10	5~10	5~10	5~10	5~10	5~10	5~10	10~20
高	35~45	35~45	35~45	35~45	35~45	35~45	35~45	35~45	35~45	35~45	35~45

表31 正确度验证各元素配制参考浓度范围（ $\mu\text{g/L}$ ）

元素	Cu	Pb	Zn	Cd	Ni	Co	V	Fe	Mn	Cr	Mo
浓度 1	0.100	0.020	0.100	0.020	0.100	0.020	0.020	0.200	0.200	0.500	0.500
加标 1	0.100	0.020	0.100	0.020	0.100	0.020	0.020	0.200	0.200	0.500	0.500
浓度 2	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00
加标 2	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00
浓度 3	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0
加标 3	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0

7.3 方法验证过程

筛选已通过海水重金属资质认定的单位作为验证单位，向验证单位提供方法草案、验证方案、高纯氯化钠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，参加验证的操作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应符合方法相关要求。方法检出限、测定下限、精密度、正确度等方法特性指标均按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）的相关规定进行验证测试。标准编制组对方法验证实验数据进行汇总，给出验证结论，具体的《方法验证报告》见附件一。

7.4 方法验证结论

7.4.1 方法的检出限及测定下限

本标准采用《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）附录 A.1.1 方法确定检出限，6家验证实验室使用高纯氯化钠配制模拟盐度为30的海水进行空白试验，均未检出目标元素，通过加标的方式平行测定7次，根据6家验证实验室确定的方法检出限，以6家验证实验室及标准编制单位实验室检出限最大值作为本标准的方法检出限。方法检出限和测定下限见表32。

表 32 方法检出限和测定下限（单位：μg/L）

序号	元素名称	检出限	测定下限
1	Cr	0.1	0.4
2	Mo	0.1	0.4
3	Cu	0.05	0.2
4	Pb	0.02	0.08
5	Zn	0.07	0.28
6	Cd	0.02	0.08
7	Ni	0.03	0.12
8	Fe	0.3	1.2
9	Mn	0.09	0.36
10	Co	0.02	0.08
11	V	0.02	0.08

本标准为多组分的分析方法，所有目标元素加标浓度在3~5倍计算出的方法检出限的范围内，符合《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）的相关规定。

7.4.2 方法精密度

6家实验室分别对Pb、Co浓度为0.02 μg/L~0.06 μg/L，Cd浓度为0.05 μg/L~0.15 μg/L，Cr浓度为0.3 μg/L~1.0 μg/L，Cu、Zn、Ni、V、Fe、Mn浓度为0.5 μg/L~1.5 μg/L，Mo浓度为5 μg/L~10 μg/L的实际非统一样品进行6次重复测定，实验室内相对标准偏差范围为0.00%~23%。

6家实验室分别对Pb、Co、Cd、Cr、Cu、Zn、Ni、V、Fe、Mn浓度为5 μg/L~10 μg/L，Mo浓度为10 μg/L~20 μg/L的实际非统一样品进行6次重复测定，实验室内相对标准偏差范围为0.30%~4.6%。

6家实验室分别对Pb、Co、Cd、Cr、Cu、Zn、Ni、V、Fe、Mn、Mo浓度为35 µg/L～45 µg/L的实际非统一样品进行6次重复测定，实验室内相对标准偏差范围为0.29%～4.8%。精密度验证分析结果见表33。

表 33 方法的精密度汇总表

序号	元素	浓度范围 (µg/L)	平均值 (µg/L)	实验室内相对标准偏差 (%)
实际海水和含盐地表水样品，Pb、Co浓度为0.02 µg/L～0.05 µg/L，Cd浓度为0.05 µg/L～0.15 µg/L，Cr浓度为0.3 µg/L～1.0 µg/L，Cu、Zn、Ni、V、Fe、Mn浓度为0.5 µg/L～1.5 µg/L，Mo浓度为5 µg/L～10 µg/L。				
1	Cr	0.3～1.0	0.655	1.1～4.6
2	Mo	5～10	7.43	0.63～7.0
3	Cu	0.5～1.5	1.07	0.46～7.7
4	Pb	0.02～0.06	0.040	0.89～23
5	Zn	0.5～1.5	1.02	0.50～9.2
6	Cd	0.05～0.15	0.087	0.89～5.6
7	Ni	0.5～1.5	0.961	0.43～6.0
8	Fe	0.5～1.5	0.962	0.080～12
9	Mn	0.5～1.5	1.17	0.38～4.4
10	Co	0.02～0.06	0.036	0.00～13
11	V	0.5～1.5	1.21	0.31～5.9
实际海水样品和含盐地表水样品，Pb、Co、Cd、Cr、Cu、Zn、Ni、V、Fe、Mn浓度为5 µg/L～10 µg/L，Mo浓度为10 µg/L～20 µg/L。				
1	Cr	5～10	7.50	0.93～3.4
2	Mo	10～20	13.9	0.95～3.2
3	Cu	5～10	7.26	0.72～2.5
4	Pb	5～10	6.27	0.57～2.9
5	Zn	5～10	7.48	0.36～4.6
6	Cd	5～10	7.08	0.90～3.6
7	Ni	5～10	7.15	0.87～3.5
8	Fe	5～10	7.17	0.86～4.4
9	Mn	5～10	7.40	0.86～2.4
10	Co	5～10	6.91	0.51～3.0
11	V	5～10	7.84	0.30～3.5
实际海水和含盐地表水样品，浓度为35 µg/L～45 µg/L。				
1	Cr	35～45	39.4	0.61～3.2
2	Mo	35～45	40.4	0.38～1.8
3	Cu	35～45	40.7	0.63～2.7
4	Pb	35～45	39.4	0.29～4.5
5	Zn	35～45	40.9	0.39～3.0
6	Cd	35～45	39.4	0.44～4.7
7	Ni	35～45	39.8	0.45～4.1
8	Fe	35～45	40.1	0.60～4.3
9	Mn	35～45	40.6	0.42～4.8
10	Co	35～45	39.6	0.66～3.4
11	V	35～45	40.8	0.56～3.4

7.4.3 方法正确度

6家实验室分别对Pb、Cd、Co、V浓度为0.02 µg/L，加标浓度为0.02 µg/L；Cu、Zn、Ni浓度为0.1 µg/L，加标浓度为0.1 µg/L；Fe、Mn浓度为0.2 µg/L，加标浓度为0.2 µg/L；

Cr、Mo浓度为0.5 µg/L，加标浓度为0.5 µg/L的统一样品进行6次重复测定，加标回收率范围为72.0%~127%，加标回收率最终值范围为93.3%±25.0%~110%±19.5%。

6家实验室分别对11种元素浓度为5 µg/L，加标浓度为5 µg/L的统一样品进行6次重复测定，加标回收率范围为74.2%~120%，加标回收率最终值范围为92.5%±22.8%~105%±23.3%。

6家实验室分别对11种元素浓度为20 µg/L，加标浓度为20 µg/L的统一样品进行6次重复测定，加标回收率范围为85.0%~121%，加标回收率最终值范围为102%±21.3%~107%±19.0%。正确度验证分析结果见表34。

表 34 方法的正确度汇总表

序号	元素	平均样品浓度(µg/L)	加标回收率范围 (%)	$\bar{P}$ (%)	$S_{\bar{P}}$ (%)	加标回收率最终值 (%)
加标浓度：Pb、Cd、Co、V浓度为0.02 µg/L，加标浓度为0.02 µg/L；Cu、Zn、Ni浓度为0.1 µg/L，加标浓度为0.1 µg/L；Fe、Mn浓度为0.2 µg/L，加标浓度为0.2 µg/L；Cr、Mo浓度为0.5 µg/L，加标浓度为0.5 µg/L。						
1	Cr	1.00	92.0~108	100	7.2	100±11.6
2	Mo	1.02	86.3~110	101	8.8	101±17.5
3	Cu	0.20	72.0~111	99.5	14.3	99.5±28.6
4	Pb	0.05	100~121	110	9.7	110±19.5
5	Zn	0.22	99.0~127	105	11.0	105±22.0
6	Cd	0.04	78.7~109	97.2	10.6	97.2±21.3
7	Ni	0.21	90.6~120	103	9.4	103±18.8
8	Fe	0.48	99.0~126	107	10.6	107±21.2
9	Mn	0.41	85.4~118	100	10.8	100±21.5
10	Co	0.04	95.4~112	104	5.5	104±11.0
11	V	0.04	77.1~105	93.3	12.5	93.3±25.0
加标浓度：元素浓度为5.00 µg/L，加标浓度为5.00 µg/L。						
1	Cr	10.1	87.2~108	100	8.0	100±16.0
2	Mo	9.96	88.8~113	100	8.2	100±16.4
3	Cu	10.1	87.6~117	105	11.7	105±23.3
4	Pb	10.0	98.4~106	102	3.0	102±6.0
5	Zn	10.5	87.0~120	104	10.7	104±21.4
6	Cd	10.1	92.4~116	101	8.8	101±17.6
7	Ni	10.0	87.8~106	96.5	6.1	96.5±12.2
8	Fe	9.78	74.2~104	92.5	11.4	92.5±22.8
9	Mn	10.3	88.2~111	101	8.4	101±16.9
10	Co	10.0	90.2~109	101	6.8	101±13.6
11	V	10.2	88.6~113	101	9.8	101±19.6
加标浓度：元素浓度为20.0 µg/L，加标浓度为20.0 µg/L。						
1	Cr	40.1	93.0~103	100	3.7	100±7.3
2	Mo	40.4	85.0~107	100	8.0	100±16.1
3	Cu	40.4	95.2~109	101	6.1	101±12.2
4	Pb	41.2	98.3~121	107	9.5	107±19.0
5	Zn	40.6	96.3~111	100	5.5	100±11.0
6	Cd	40.5	93.2~117	102	8.3	102±16.5
7	Ni	39.8	92.0~117	100	8.6	100±17.1
8	Fe	40.2	88.5~116	103	9.4	103±18.8
9	Mn	40.7	93.0~117	102	8.8	102±17.6
10	Co	40.6	90.4~117	102	10.7	102±21.3

序号	元素	平均样品浓度(μg/L)	加标回收率范围 (%)	$\bar{P}$ (%)	$S_{\bar{P}}$ (%)	加标回收率最终值 (%)
11	V	40.4	93.1~115	102	7.2	102±14.4

7.4.4 方法校准

6家实验室校准曲线测试结果见表35。其中，各单位曲线中间点浓度测定偏差绝对值均≤10%。

表 35 方法的正确度汇总表

验证单位	元素	曲线公式	相关系数	曲线浓度 (μg/L)
广州	Cd	$y=0.5578x+0.000123$	0.9996	0,0.05,0.1,1,5,10,20,40,50
	Co	$y=5.1874x+0.0069$	0.9997	0,0.05,0.1,1,5,10,20,40,50
	Cr	$y=0.3011x+0.0644$	0.9998	0,0.5,1,5,10,20,40,50
	Cu	$y=9.0102x+0.1596$	0.9992	0,0.05,0.1,1,5,10,20,40,50
	Fe	$y=0.2045x+0.0357$	0.9999	0,0.05,0.1,1,5,10,20,40,50
	Mn	$y=2.5942x+0.0240$	0.9999	0,0.05,0.1,1,5,10,20,40,50
	Mo	$y=0.0109x+0.0323$	0.9995	0,1,5,10,20,40,50,50
	Ni	$y=4.2613x+0.1756$	0.9998	0,0.05,0.1,1,5,10,20,40,50
	Pb	$y=4.2587x+0.0067$	0.9998	0,0.05,0.1,1,5,10,20,40,50
	V	$y=5.2396x+0.0025$	0.9998	0,0.05,0.1,1,5,10,20,40,50
	Zn	$y=2.4689x+0.0690$	0.9999	0,0.05,0.1,1,5,10,20,40,50
海南	Cd	$y=2177.00x+202.66$	0.9999	0,0.05,0.1,0.2,0.5,5,10,20,40
	Co	$y=10789.85x+1556.90$	0.9998	0,0.05,0.1,0.2,0.5,5,10,20,40
	Cr	$y=135.49x+71.18$	0.9998	0,0.05,0.1,0.2,0.5,5,10,20,40
	Cu	$y=7699.23x+1866.36$	0.9998	0,0.05,0.1,0.2,0.5,5,10,20,40
	Fe	$y=155.98x+186.39$	0.9998	0,0.05,0.1,0.2,0.5,5,10,20,40
	Mn	$y=4365.17x+3481.90$	0.9998	0,0.05,0.1,0.2,0.5,5,10,20,40
	Mo	$y=162.15x+24.18$	0.9999	0,0.05,0.1,0.2,0.5,5,10,20,40
	Ni	$y=3049.12x+1169.78$	0.9998	0,0.05,0.1,0.2,0.5,5,10,20,40
	Pb	$y=49052.05x+1760.95$	0.9991	0,0.05,0.1,0.2,0.5,5,10,20,40
	V	$y=4089.21x+574.43$	0.9998	0,0.05,0.1,0.2,0.5,5,10,20,40
	Zn	$y=976.12x+2749.64$	0.9997	0,0.05,0.1,0.2,0.5,5,10,20,40
青岛	Cd	$y=0.2298x-0.0091$	0.9999	0,0.05,0.1,0.2,0.5,1,2,5,10,20,50
	Co	$y=1.8642x-0.0181$	0.9999	0,0.05,0.1,0.2,0.5,1,2,5,10,20,50
	Cr	$y=0.0588x$	0.9996	0,0.05,0.1,0.2,0.5,1,2,5,10,20,50
	Cu	$y=1.0919x+0.0070$	0.9999	0,0.05,0.1,0.2,0.5,1,2,5,10,20,50
	Fe	$y=1.1152x+0.4878$	0.9995	0,1,2,5,10,20,50
	Mn	$y=1.0905x+0.0242$	0.9999	0,0.05,0.1,0.2,0.5,1,2,5,10,20,50
	Mo	$y=0.0377x$	0.9990	0,0.05,0.1,0.2,0.5,1,2,5,10,20,50
	Ni	$y=0.4611x+0.0561$	0.9998	0,0.05,0.1,0.2,0.5,1,2,5,10,20,50
	Pb	$y=1.9242x-0.0639$	0.9999	0,0.05,0.1,0.2,0.5,2,5,10,20,50
	V	$y=0.9467x-0.1453$	0.9999	0,0.05,0.1,0.2,0.5,1,2,5,10,20,50
	Zn	$y=0.2102x+0.0618$	0.9996	0,0.05,0.1,0.2,0.5,1,2,5,10,20,50
广西	Cd	$Y=52075.801X+114.828$	0.9993	0,0.25,0.5,1,2,5,10,25,50
	Co	$Y=165009.601X+175.789$	0.9998	0,0.25,0.5,1,2,5,10,25,50
	Cr	$Y=1168.262X+204.571$	0.9996	0,0.25,0.5,1,2,5,10,25,50
	Cu	$Y=153300.831X+5031.326$	0.9995	0,0.25,0.5,1,2,5,10,25,50

	Fe	$Y=4324.979X+1967.413$	0.9992	0,0.25,0.5,1,2,5,10,25,50
	Mn	$Y=48112.361X+722.307$	0.9995	0,0.25,0.5,1,2,5,10,25,50
	Mo	$Y=1147.470X+33.534$	0.9995	0,0.25,0.5,1,2,5,10,25,50
	Ni	$Y=96179.878X+2161.520$	0.9995	0,0.25,0.5,1,2,5,10,25,50
	Pb	$Y=462335.400X+25662.604$	0.9996	0,0.25,0.5,1,2,5,10,25,50
	V	$Y=56297.866X+223.014$	0.9992	0,0.25,0.5,1,2,5,10,25,50
	Zn	$Y=37515.131X+11089.690$	0.9993	0,0.25,0.5,1,2,5,10,25,50
江苏	Cd	$y=2.398E-2x+1.115E-3$	0.9997	0,0.05,0.1,0.2,0.5,1,2,5,10,20,50
	Co	$y=1.097E-2x+1.781E-4$	0.9997	0,0.05,0.1,0.2,0.5,1,2,5,10,20,50
	Cr	$y=4.334E-4x+5.625E-4$	0.9999	0,0.05,0.1,0.2,0.5,1,2,5,10,20,50
	Cu	$y=3.279E-3x+1.515E-4$	0.9995	0,0.05,0.1,0.2,0.5,1,2,5,10,20,50
	Fe	$y=2.548E-4x+1.368E-3$	0.9990	0,0.05,0.1,0.2,0.5,1,2,5,10,20,50
	Mn	$y=3.748E-3x+3.227E-4$	0.9999	0,0.05,0.1,0.2,0.5,1,2,5,10,20,50
	Mo	$y=4.195E-4x+1.407E-4$	0.9999	0,0.05,0.1,0.2,0.5,1,2,5,10,20,50
	Ni	$y=2.931E-3x+1.409E-4$	0.9996	0,0.05,0.1,0.2,0.5,1,2,5,10,20,50
	Pb	$y=8.268E-2x+3.145E-3$	0.9998	0,0.05,0.1,0.2,0.5,1,2,5,10,20,50
	V	$y=5.091E-3x+9.610E-5$	0.9999	0,0.05,0.1,0.2,0.5,1,2,5,10,20,50
	Zn	$y=2.173E-3x+7.213E-4$	0.9997	0,0.05,0.1,0.2,0.5,1,2,5,10,20,50
天津	Cd	$y=0.000181586x$	0.9999	0,0.05,0.1,0.2,0.5,1,2,5,10,20,50
	Co	$y=0.000900189x$	0.9999	0,0.05,0.1,0.2,0.5,1,2,5,10,20,50
	Cr	$y=8.84527E-06x$	0.9999	0,0.05,0.1,0.2,0.5,1,2,5,10,20,50
	Cu	$y=0.000228643x$	0.9999	0,0.05,0.1,0.2,0.5,1,2,5,10,20,50
	Fe	$y=0.00121035x$	0.9999	0,0.05,0.1,0.2,0.5,1,2,5,10,20,50
	Mn	$y=0.00159233x$	0.9999	0,0.05,0.1,0.2,0.5,1,2,5,10,20,50
	Mo	$y=2.27757E-06x$	0.9999	0,0.05,0.1,0.2,0.5,1,2,5,10,20,50
	Ni	$y=0.000200658x$	0.9999	0,0.05,0.1,0.2,0.5,1,2,5,10,20,50
	Pb	$y=0.00104345x$	0.9999	0,0.05,0.1,0.2,0.5,1,2,5,10,20,50
	V	$y=0.000554235x$	0.9999	0,0.05,0.1,0.2,0.5,1,2,5,10,20,50
	Zn	$y=0.000166978x$	0.9999	0,0.05,0.1,0.2,0.5,1,2,5,10,20,50

方法验证完成后编制《海水 11种元素的测定 在线预处理/电感耦合等离子体质谱法》的征求意见稿标准文本及编制说明。

8 与开题报告差异说明

2024年4月2日，生态环境部生态环境监测司主持召开了标准开题论证会（视频会）。专家组听取了标准主编单位所作的开题报告的内容介绍，建议删除在线氢化物模式，删除砷、硒两种元素，增加钼元素，因此方法实际变更为11种元素。

标准开题论证会提出进一步研究本标准对内陆咸水湖泊湖水和高盐地下水的适用性。采集了青海湖盐度为10的盐湖水以及不同区域的含盐地下水，地下水1、地下水2、地下水3盐度分别为5、10、20，进行了平行样和加标样分析，结果见表36。实验证明，方法可以适用于含盐地表水、地下水。

表 36 含盐地表水、地下水测试数据

单位：μg/L

样品	Cu	Pb	Zn	Cd	Ni	Co	V	Fe	Mn	Cr	Mo
盐湖水	0.457	0.151	1.03	0.008	0.184	0.048	1.70	5.37	3.26	0.164	2.40
盐湖水	0.459	0.152	1.07	0.009	0.188	0.051	1.77	5.57	3.43	0.173	2.47

加标 0.5	1.04	0.655	1.61	0.540	0.750	0.618	2.40	6.15	3.85	0.716	3.05
地下水 1	0.217	0.043	4.17	0.202	1.04	0.030	0.104	0.652	0.678	0.045	12.3
加标 0.5	0.794	0.587	/	0.699	1.57	0.580	0.628	1.18	1.22	0.530	/
地下水 2	0.257	0.009	0.737	0.008	4.78	0.103	0.202	0.750	108	0.026	3.97
地下水 2	0.252	0.005	0.706	0.008	4.77	0.102	0.205	0.663	109	0.019	3.83
加标 0.5	0.820	0.545	1.26	0.540	5.32	0.677	0.772	1.21	/	0.549	4.25
地下水 3	0.081	0.013	1.57	0.002	0.087	0.006	0.062	0.267	758	0.034	2.43
地下水 3	0.077	0.003	1.42	0.002	0.079	0.006	0.037	0.263	770	0.035	2.42
加标 0.5	0.614	0.536	1.89	0.519	0.590	0.549	0.568	0.783	/	0.545	2.88

在实际工作中,地表水、地下水常测的指标为电导率,对于本标准规定盐度大于 3 的地表水、地下水,其电导率通常与其中含有的电解质成分有关,精确值与水质成分和温度有关。根据经验公式,盐度为 3 的地表水、地下水,电导率通常为 3.5~5.5 mS/cm。因此,在本标准的使用过程中,对于电导率大于 3 mS/cm 的地表水、地下水样品,可以测定实际盐度判断本标准是否适用。

9 参考文献

- [1] CARASEK E, TONJES J W, SCHARF M. A new method of microvolume back-extraction procedure for enrichment of Pb and Cd and determination by flame atomic absorption spectrometry [J]. Talanta, 2002, 5:185-191.
- [2] ZACHARIADIS G A, ANTHEMIDIS A N, BETTAS P G, et al. Determination of lead by on-line solid phase extraction using a PTFE micro-column and flame atomic absorption spectrometry [J]. Talanta, 2002, 57(5):919-927.
- [3] 李善吉. PVC-PP 树脂分离富集/火焰原子吸收光谱法测定海水痕量铜镍钴 [J]. 分析测试学报, 2006, 5(25):96-98.
- [4] 马旭, 永生, 庞艳华, 等. 石墨炉原子吸收加基体改进剂测定海水中镉 [J]. 分析化学, 2005, 33(3): 343-346.
- [5] NISHIOKA H, ASSADAMONGKOL S, MAEDA Y, et al. Graphite furnace atomic absorption spectrometry of nickel in sea water by using coprecipitation concentration method: studies on environmental analysis (Part 32)[J]. Bulletin of the Society of Sea Water Science Japan, 1987, 40(5):286-290.
- [6] LÓPEZ-LÓPEZ J A, HERCE-SESA B, MORENO C. Solvent bar micro-extraction with graphite atomic absorption spectrometry for the determination of silver in ocean water [J]. Talanta, 2016, 159:117-121.
- [7] KINGSTON H M, BARNES I L, BRADY T J, et al. Separation of eight transition elements from alkali and alkaline earth elements in estuarine and seawater with chelating resin and their determination by graphite furnace atomic absorption spectrometry [J]. Analytical Chemistry, 1978, 50(14):21-27.
- [8] 李丽霞, 刘际弟. 催化极谱法测定海水中的铅、锌、镉[J]. 海洋环境科学, 1982(01):126-132.
- [9] 贺舒文, 刘莹, 赵超, 等. 伏安极谱法同时测定海水中的铜、镉、铅、锌 [J]. 现代科学仪器, 2017(5):130-134.

- [10] 贺舒文, 刘莹, 薛伟峰.极谱法同时测定海水中的铜、镉、铅、锌 [J].化学分析计量, 2019, 28(02):35-38.
- [11] 于庆凯, 李丹.阳极溶出伏安法同时测定海水中铜、铅、镉、锌 [J].化学工程师, 2009, 23(10):25-27.
- [12] MAITY S, SAHU S K, PANDIT G G. Determination of traces of Pb, Cu and Cd in seawater around Thane Creek by anodic stripping voltammetry method [J]. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 2017, 98(4):1-5.
- [13] SOBHAN ARDAKANI S, HOSSEINI S V, KOLANGI MIANDARE H, et al. Determination of Cd, Cu, Mn and Zn concentrations in Iranian Caspian Sea caviar of *Acipenser persicus* using anodic stripping voltammetry [J]. Iranian Journal of Science & Technology Transactions A Science, 2016, 41(1A):1-6.
- [14] SOLIS J B, PASCUAL C B. Simultaneous trace metal analysis in seawater by linear sweep anodic stripping voltammetry [J]. Kimika, 1997, 13(2):85-89.
- [15] DANESHVAR G, JABBARI A, YAMINI Y, et al. Determination of uranium and thorium in natural waters by ICP-OES after on-line solid phase extraction and preconcentration in the presence of 2,3-dihydro-9,10-dihydroxy-1,4-antracenedion [J]. Journal of Analytical Chemistry, 2009, 64(6):602-608.
- [16] BAHRAMIFAR N, YAMINI Y. On-line preconcentration of some rare earth elements in water samples using C18-cartridge modified with 1-(2-pyridylazo) 2-naphtol (PAN) prior to simultaneous determination by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES) [J]. Analytica Chimica Acta, 2005, 540(2):325-332.
- [17] RARADAS C, KARA D. Preconcentration of rare earth elements using amberlite XAD-4 modified with 2,6-Pyridinedicarboxaldehyde and their determination by inductively coupled plasma optical emission spectrometry [J]. Water, Air, & Soil Pollution, 2014, 225(5):1-10.
- [18] ZOUGAGH M, TORRES A G D, JMC PAVÓN. Determination of cadmium in water by ICP-AES with on-line adsorption preconcentration using DPTH-gel and TS-gel microcolumns [J]. Talanta, 2002, 56(4):753-761.
- [19] JEREZ VEGUERIA S F, GODOY J M, DE CAMPOS R C, et al. Trace element determination in seawater by ICPMS using online, offline and bathprocedures of preconcentration and matrix elimination [J]. Microchemical Journal, 106 (2013):121-128.
- [20] HIRATA S, KAJIYA T, TAKANO N, et al. Determination of trace metals in seawater by on-line column preconcentration inductively coupled plasma mass spectrometry using metal alkoxide glass immobilized 8-quinolinol [J]. Analytica Chimica Acta, 2003, 499(1-2):157-165.
- [21] KARADA C, KARA D, FISHER A. Determination of rare earth elements in seawater by inductively coupled plasma mass spectrometry with off-line column preconcentration using 2,6-diacetylpyridine functionalized Amberlite XAD-4 [J]. Analytica Chimica Acta, 2011, 689(2):184-189.
- [22] KUMAR S A, PANDEY S P, SHENOY N S, et al. Matrix separation and preconcentration of rare earth elements from seawater by poly hydroxamic acid cartridge followed by

- determination using ICPMS [J]. *Desalination*, 2011, 281:49-54.
- [23] KRASNOD B-O B, SADOWSKA M, PIOTROWSKA K, et al. Thallium (III) determination in the Baltic seawater samples by ICP MS after preconcentration on SGX C18 modified with DDTC [J]. *Talanta*, 2013(112):73-79.
- [24] NICOLAÏ M, ROSIN C, TOUSSET N, et al. Trace metals analysis in estuarine and seawater by ICPMS using on line preconcentration and matrix elimination with chelating resin [J]. *Talanta*, 1999, 50 (2):433-444.
- [25] 林继军, 段华玲, 弓振斌. 聚乙烯亚胺螯合-超滤分离富集电感耦合等离子体质谱法测定海水中 6 种痕量金属元素 [J]. *分析化学*, 2011, 39(06):906-910.
- [26] 林继军, 林文博, 弓振斌, 等. 聚丙烯酸螯合-超滤分离富集电感耦合等离子体质谱测定近岸及河口海水中 24 种痕量稀土及金属元素 [J]. *分析测试学报*, 2011, 30(12):1430-1435.
- [27] 杨朝勇, 吴熙鸿, 谷胜, 等. 碳 18 键合硅胶柱流动注射电感耦合等离子体质谱联用技术及其在海水分析中的应用 [J]. *分析化学*, 2001(03):39-42.
- [28] 刘春明, 郭飞君, 郭伊荇. 微柱分离富集电感耦合等离子体质谱法测定海水中痕量稀土元素 [J]. *分析化学*, 2001(08):984.
- [29] 黄志勇, 陈发荣, 庄峙厦, 等. 微柱流动注射同位素稀释电感耦合等离子体质谱法测定海水中的痕量铅 [J]. *分析科学学报*, 2003(04):301-304.
- [30] 杨武琳, 陈火荣, 李荣茂. $\text{In}(\text{OH})_3$ 共沉淀-电感耦合等离子体质谱法测定海水中的稀土元素 [J]. *中国测试*, 2018, 44(11):36-39.
- [31] 母清林, 方杰, 余运勇, 等. 在线稀释/预浓缩-电感耦合等离子体质谱法分析海水中 11 种痕量元素 [J]. *分析化学*, 2015, 43(09):1360-1365.
- [32] LAGERSTRÖM M E, FIELD M P, M SÉGURET, et al. Automated on-line flow-injection ICPMS determination of trace metals (Mn, Fe, Co, Ni, Cu and Zn) in open ocean seawater: Application to the GEOTRACES program [J]. *Marine Chemistry*, 2013, 155:71-80.
- [33] LEE J M, BOYLE E A, ECHEGOYEN-SANZ Y, et al. Analysis of trace metals (Cu, Cd, Pb, and Fe) in seawater using single batch nitrilotriacetate resin extraction and isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Analytica chimica acta*, 2011, 686(1-2):93-101.
- [34] RAPP I, SCHLOSSER C, RUSIECKA D, et al. Automated preconcentration of Fe, Zn, Cu, Ni, Cd, Pb, Co, and Mn in seawater with analysis using high-resolution sector field inductively-coupled plasma mass spectrometry [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2017(976):1-13.
- [35] ROSMAN K, LAETER J, CHEGWIDDEN A. Determination of Ag, Cd, Pb, Zn and Pd in sea-water by thermal-ionization isotope-dilution mass spectrometry [J], 1982, 29(4):279-283.
- [36] Minnich M G, MILLER D C, PARSONS P J. Determination of As, Cd, Pb, and Hg in urine using inductively coupled plasma mass spectrometry with the direct injection high efficiency nebulizer [J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2008, 63(3):389-395.
- [37] MALKOV A V, KOZHEVNIKOV A Y, KOSYAKOV D S, et al. Determination of Ni, Co, and Cu in seawater by total external reflection X-ray fluorescence spectrometry [J]. *Journal of Analytical Chemistry*, 2017, 72(6):608-616.

- [38] 戴雄新, 王进春, 毛雪瑛, 等. 阴离子交换预浓集-中子活化法测定近岸海水样品中的超痕量铀 [J]. 核技术, 2001, 24(010):828-834.
- [39] WIJKSTRA J, SLOOT H A V D. The determination of manganese in seawater, surface water and rainwater by neutron activation analysis [J]. Journal of Radioanalytical Chemistry, 1978, 46(2):379-388.

方法验证报告

方法名称：《海水 11 种元素的测定 在线预处理/电感耦合等
离子体质谱法》

项目承担单位：浙江省海洋生态环境监测中心、生态环境部华南环境科学研究
所、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

验证单位：海南省生态环境监测中心、广西壮族自治区海洋环境监测中心站、广
东省广州生态环境监测中心站、山东省青岛生态环境监测中心、江苏
省环境监测中心、天津市生态环境监测中心

项目负责人及职称：母清林 正高级工程师

通讯地址：浙江省舟山市定海区新城体育路 20 号 电话：13957206147

报告编写人及职称：母清林 正高级工程师

报告日期：2025 年 3 月 15 日

1 原始测试数据

按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）的规定，组织 6 家有资质的实验室对《海水 11 种元素的测定 在线预处理/电感耦合等离子体质谱法》开展方法验证，本方法的 6 家验证单位依次为：1-海南省生态环境监测中心；2-广西壮族自治区海洋环境监测中心站；3-广东省生态环境监测中心；4-山东省青岛生态环境监测中心；5-江苏省环境监测中心；6-天津市生态环境监测中心。

1.1 实验室基本情况

附表 1-1 参加验证的人员情况登记表

序号	姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	参加分析工作年份	单位
1	王鑫	女	44	工程师	化学工程与工艺	20	天津市生态环境监测中心
	刘跃	男	35	工程师	分析化学	9	
	王记鲁	男	34	工程师	环境科学	9	
	李静	女	39	工程师	自然资源环境	14	
	赵一	男	42	工程师	环境工程	20	
2	董冰洁	女	33	工程师	海洋地质	7	江苏省环境监测中心
	严力	男	30	工程师	有机化学	4	
3	符式锦	男	40	高级工程师	应用化学	16	海南省生态环境监测中心
	李晓敏	女	28	助理工程师	环境科学与工程	3	
	张临	女	38	高级工程师	环境工程	16	
	徐丽芝	女	32	助理工程师	无机化学	2	
4	徐晓帆	女	25	助理工程师	化学	3	广西壮族自治区海洋环境监测中心站
	陈玲	女	36	工程师	环境工程	10	
5	李君	女	26	助理工程师	应用化学	4	广东省广州生态环境监测中心站
	邓海韬	男	39	工程师	环境科学	15	
6	石仁德	男	45	正高级工程师	环境工程	21	山东省青岛生态环境监测中心
	夏娜娜	女	37	工程师	环境工程	9	

附表 1-2 验证单位使用仪器登记表

验证单位	仪器名称	仪器型号	仪器出厂编号	性能状况
海南省生态环境监测中心	电感耦合等离子体质谱	PE NexION TM300X	81XN1051701	已校准
	除盐设备	ESI 公司 Seafast SC2	X2DX-140528	正常
山东省青岛生态环境监测中心	电感耦合等离子体质谱仪	PE NexION 1000G	899N9091301G	已校准
	全自动除盐分离富集系统	广州谱临晟科技 Eas-2	SB2020A009、JY2020C018、XTB2020101	正常
广西壮族自治区海洋环境监测中心站	电感耦合等离子体质谱仪	Thermo Fisher iCAP RQ	ICAPRQ00334	已校准
	海水样品预处理装置	ESI 公司 SeaFast SP3	X4DX-SP3-170301	正常
广东省广州生态环境监测中心站	电感耦合等离子体质谱仪	PE NexION 1000G	899N3032902G	已校准
	全自动除盐分离富集系统	Prin-Cen ELSpe-2	SB22004	正常
江苏省环境监测中心	电感耦合等离子	Agilent 8900	SG22413345	已校准

验证单位	仪器名称	仪器型号	仪器出厂编号	性能状况
天津市生态环境监测中心	质谱仪			
	全自动除盐分离富集系统	广州谱临晟科技 ELSpec-2	SB21029	正常
	电感耦合等离子体质谱联用仪	PE NexION 5000	816N0081101S	已校准
	海水自动富集	ESI 公司 SeaFast SP3	X4CX-SP3-210401	正常

附表 1-3 使用试剂及溶剂登记表

名称	厂家、规格
浓硝酸	Fisher; 苏州晶瑞, 优级纯; 安谱, 电子级; 国药, UPS 级
冰醋酸	国药, 电子级; 晶瑞, UPS 级;
氨水	国药, 电子级; 晶瑞, UPS 级; 阿拉丁, 电子级;
纯化醋酸铵	谱临晟, 富集柱纯化; 苏州晶瑞, 电子级;
氯化钠	ESI 公司高纯 10%~11% NaCl 溶液; 科密欧, 分析纯
重金属混合标准溶液	生态环境部环境发展中心环境标准样品研究所、百灵威

1.2 方法检出限、测定下限测试数据

仪器测定后按照 HJ 168-2020 计算方法检出限, 以 6 家验证实验室及标准制定单位实验室检出限测定值中的最大值作为本方法的方法检出限。以 4 倍检出限为目标化合物的测定下限。6 家实验室测试数据见附表 1-4~附表 1-9。

附表1-4 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：海南省生态环境监测中心

测试日期：2024. 6. 28

平行样品编号		试样元素											备注
		Cu	Pb	Zn	Cd	Fe	Mn	Co	Ni	V	Cr	Mo	
测定结果 (μg/L)	1	0.054	0.012	0.048	0.015	0.173	0.169	0.009	0.021	0.010	0.262	0.090	
	2	0.062	0.013	0.050	0.014	0.144	0.182	0.009	0.019	0.011	0.247	0.094	
	3	0.068	0.012	0.056	0.017	0.142	0.170	0.009	0.018	0.009	0.257	0.090	
	4	0.063	0.011	0.050	0.016	0.135	0.171	0.008	0.017	0.008	0.233	0.100	
	5	0.060	0.010	0.060	0.013	0.147	0.153	0.007	0.021	0.010	0.263	0.108	
	6	0.062	0.011	0.053	0.013	0.156	0.166	0.008	0.021	0.011	0.235	0.098	
	7	0.063	0.013	0.060	0.015	0.176	0.150	0.008	0.020	0.010	0.280	0.102	
平均值 $\bar{x}_i$ (μg/L)		0.062	0.012	0.054	0.015	0.153	0.166	0.008	0.020	0.010	0.254	0.097	
标准偏差 S_i (μg/L)		0.0042	0.0011	0.0049	0.0015	0.0158	0.0110	0.0008	0.0016	0.0011	0.0167	0.0066	
t 值		3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	
计算的方法检出限 (μg/L)		0.013	0.0035	0.015	0.0047	0.050	0.035	0.0025	0.005	0.0035	0.052	0.021	
方法检出限 (μg/L)		0.02	0.004	0.02	0.005	0.05	0.04	0.003	0.005	0.004	0.06	0.03	
测定下限 (μg/L)		0.080	0.016	0.080	0.020	0.200	0.160	0.012	0.020	0.012	0.240	0.120	

附表 1-5 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位： 广西壮族自治区海洋环境监测中心站

测试日期： 2024. 6. 19-2024. 7. 26

平行样品编号		试样元素											备注
		Cu	Pb	Zn	Cd	Fe	Mn	Co	Ni	V	Cr	Mo	
测定结果 (μg/L)	1	0.056	0.010	0.092	0.013	0.192	0.142	0.010	0.017	0.009	0.248	0.182	
	2	0.058	0.008	0.086	0.015	0.181	0.141	0.010	0.019	0.010	0.248	0.202	
	3	0.051	0.009	0.105	0.016	0.179	0.166	0.009	0.016	0.009	0.239	0.188	
	4	0.056	0.009	0.095	0.014	0.188	0.152	0.012	0.019	0.008	0.232	0.203	
	5	0.048	0.009	0.103	0.014	0.175	0.163	0.011	0.019	0.009	0.255	0.199	
	6	0.052	0.009	0.087	0.015	0.220	0.152	0.010	0.017	0.008	0.283	0.183	
	7	0.057	0.008	0.093	0.013	0.195	0.141	0.010	0.016	0.009	0.230	0.217	
平均值 $\bar{x}_i$ (μg/L)		0.054	0.009	0.094	0.014	0.190	0.151	0.010	0.018	0.009	0.248	0.196	
标准偏差 S_i (μg/L)		0.0037	0.0007	0.0073	0.0011	0.0151	0.0104	0.0010	0.0014	0.0007	0.0180	0.0127	
t 值		3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	
计算的方法检出限 (μg/L)		0.012	0.0022	0.023	0.0035	0.047	0.033	0.0031	0.0044	0.0022	0.057	0.040	
方法检出限 (μg/L)		0.02	0.003	0.03	0.004	0.05	0.04	0.004	0.005	0.003	0.06	0.04	
测定下限 (μg/L)		0.080	0.012	0.12	0.016	0.20	0.16	0.016	0.020	0.012	0.24	0.16	

附表1-6 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：广东省广州生态环境监测中心站

测试日期：2024.07.16；2027.07.25

平行样品编号		试样元素											备注
		Cu	Pb	Zn	Cd	Fe	Mn	Co	Ni	V	Cr	Mo	
测定结果 (μg/L)	1	0.055	0.009	0.053	0.014	0.141	0.133	0.009	0.021	0.011	0.231	0.094	
	2	0.049	0.009	0.053	0.014	0.143	0.157	0.009	0.019	0.010	0.270	0.101	
	3	0.055	0.009	0.051	0.014	0.161	0.155	0.009	0.022	0.011	0.242	0.108	
	4	0.048	0.009	0.046	0.016	0.140	0.138	0.009	0.019	0.009	0.227	0.094	
	5	0.049	0.009	0.046	0.015	0.143	0.139	0.010	0.021	0.010	0.265	0.108	
	6	0.048	0.010	0.046	0.015	0.140	0.141	0.009	0.019	0.009	0.239	0.094	
	7	0.047	0.010	0.051	0.016	0.161	0.154	0.010	0.019	0.009	0.254	0.094	
平均值 $\bar{x}_i$ (μg/L)		0.050	0.009	0.049	0.015	0.147	0.145	0.009	0.020	0.010	0.247	0.099	
标准偏差 S_i (μg/L)		0.0034	0.0005	0.0033	0.0009	0.0096	0.0097	0.0005	0.0013	0.0009	0.0166	0.0065	
t 值		3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	
计算的方法检出限 (μg/L)		0.011	0.0016	0.010	0.0028	0.0302	0.0305	0.0016	0.0041	0.0028	0.0522	0.03	
方法检出限 (μg/L)		0.02	0.002	0.01	0.003	0.04	0.04	0.002	0.005	0.003	0.06	0.03	
测定下限 (μg/L)		0.080	0.008	0.040	0.012	0.16	0.16	0.008	0.020	0.012	0.240	0.12	

附表1-7 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：山东省青岛生态环境监测中心

测试日期：2024. 5. 22-2024. 6. 6

平行样品编号		试样元素											备注
		Cu	Pb	Zn	Cd	Fe	Mn	Co	Ni	V	Cr	Mo	
测定结果 (μg/L)	1	0.079	0.074	0.124	0.047	1.03	0.145	0.047	0.111	0.046	0.099	0.074	
	2	0.078	0.065	0.128	0.046	0.893	0.128	0.044	0.113	0.041	0.101	0.078	
	3	0.073	0.080	0.107	0.043	0.872	0.118	0.035	0.113	0.045	0.087	0.091	
	4	0.085	0.072	0.125	0.038	1.03	0.121	0.039	0.108	0.046	0.098	0.084	
	5	0.078	0.070	0.134	0.039	1.02	0.130	0.042	0.104	0.037	0.119	0.078	
	6	0.080	0.063	0.116	0.043	1.03	0.110	0.044	0.123	0.042	0.118	0.084	
	7	0.091	0.063	0.121	0.042	0.887	0.118	0.044	0.125	0.046	0.104	0.081	
平均值 $\bar{x}_i$ (μg/L)		0.081	0.070	0.122	0.043	0.966	0.124	0.042	0.114	0.043	0.104	0.081	
标准偏差 S_i (μg/L)		0.0058	0.0063	0.0087	0.0033	0.0770	0.0113	0.0040	0.0076	0.0035	0.0114	0.0055	
t 值		3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	
计算的方法检出限 (μg/L)		0.018	0.020	0.027	0.010	0.242	0.036	0.013	0.024	0.011	0.036	0.017	
方法检出限 (μg/L)		0.02	0.02	0.03	0.01	0.3	0.04	0.02	0.03	0.02	0.04	0.02	
测定下限 (μg/L)		0.080	0.080	0.120	0.040	1.20	0.160	0.080	0.120	0.080	0.160	0.080	

附表1-8 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：江苏省环境监测中心

测试日期：2024. 5. 10-2024. 5. 16

平行样品编号		试样元素											备注
		Cu	Pb	Zn	Cd	Fe	Mn	Co	Ni	V	Cr	Mo	
测定结果 (μg/L)	1	0.057	0.036	0.200	0.063	0.735	0.051	0.061	0.033	0.073	0.085	0.088	
	2	0.052	0.034	0.172	0.053	0.767	0.042	0.057	0.032	0.070	0.093	0.102	
	3	0.053	0.040	0.184	0.066	0.792	0.045	0.063	0.033	0.069	0.093	0.084	
	4	0.062	0.039	0.182	0.059	0.703	0.046	0.062	0.033	0.075	0.106	0.099	
	5	0.066	0.042	0.229	0.057	0.900	0.054	0.060	0.026	0.069	0.089	0.101	
	6	0.063	0.045	0.219	0.058	0.831	0.051	0.061	0.029	0.074	0.081	0.088	
	7	0.051	0.042	0.200	0.064	0.806	0.045	0.051	0.032	0.061	0.096	0.105	
平均值 $\bar{x}_i$ (μg/L)		0.058	0.040	0.198	0.060	0.791	0.048	0.059	0.031	0.070	0.092	0.095	
标准偏差 S_i (μg/L)		0.0060	0.0038	0.0206	0.0045	0.0648	0.0043	0.0041	0.0027	0.0047	0.0081	0.0084	
t 值		3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	
计算的方法检出限 (μg/L)		0.019	0.012	0.065	0.014	0.204	0.014	0.013	0.0085	0.015	0.026	0.026	
方法检出限 (μg/L)		0.02	0.02	0.07	0.02	0.3	0.02	0.02	0.009	0.02	0.03	0.03	
测定下限 (μg/L)		0.080	0.080	0.280	0.080	1.20	0.080	0.080	0.036	0.080	0.120	0.120	

附表1-9 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：天津市生态环境监测中心

测试日期：2024. 5. 15-2024. 5. 29

平行样品编号		试样元素											备注
		Cu	Pb	Zn	Cd	Fe	Mn	Co	Ni	V	Cr	Mo	
测定结果 (μg/L)	1	0.221	0.011	0.218	0.011	0.283	0.33	0.010	0.080	0.011	0.395	0.386	
	2	0.212	0.011	0.207	0.011	0.300	0.346	0.011	0.081	0.011	0.362	0.379	
	3	0.195	0.011	0.189	0.011	0.338	0.384	0.011	0.083	0.011	0.325	0.327	
	4	0.236	0.011	0.232	0.011	0.301	0.345	0.010	0.083	0.011	0.410	0.427	
	5	0.213	0.011	0.210	0.011	0.308	0.352	0.010	0.079	0.011	0.386	0.386	
	6	0.199	0.010	0.198	0.010	0.355	0.404	0.009	0.072	0.010	0.402	0.389	
	7	0.209	0.012	0.210	0.012	0.308	0.354	0.012	0.083	0.012	0.392	0.397	
平均值 $\bar{x}_i$ (μg/L)		0.212	0.011	0.209	0.011	0.313	0.359	0.010	0.080	0.011	0.382	0.384	
标准偏差 S_i (μg/L)		0.0137	0.0006	0.0138	0.0006	0.0247	0.0256	0.0010	0.0039	0.0006	0.0292	0.0298	
t 值		3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	
计算的方法检出限 (μg/L)		0.043	0.0019	0.043	0.0019	0.078	0.0805	0.0031	0.012	0.0019	0.092	0.094	
方法检出限 (μg/L)		0.05	0.002	0.05	0.002	0.08	0.09	0.004	0.02	0.002	0.1	0.1	
测定下限 (μg/L)		0.200	0.008	0.200	0.008	0.320	0.360	0.016	0.080	0.008	0.400	0.400	

1.3 方法精密度测试数据

采用各验证单位实际采集的海水样品、含盐地表水或实际样品加标的方式，保证各元素的高、中、低三个浓度范围梯度如附表1-10所示。每个样品平行测定6次，同步测定计算精密度。

附表1-10 精密度验证各元素配制参考浓度范围（ $\mu\text{g/L}$ ）

元素	Cu	Pb	Zn	Cd	Ni	Co	V	Fe	Mn	Cr	Mo
低	0.5~1.5	0.02~0.06	0.5~1.5	0.05~0.15	0.5~1.5	0.02~0.06	0.5~1.5	0.5~1.5	0.5~1.5	0.3~1.0	5~10
中	5~10	5~10	5~10	5~10	5~10	5~10	5~10	5~10	5~10	5~10	10~20
高	35~45	35~45	35~45	35~45	35~45	35~45	35~45	35~45	35~45	35~45	35~45

1.3.1 低浓度实际海水样品精密度测试数据

6 家验证实验室低浓度实际海水样品精密度测试结果见附表 1-11~1-16。

附表 1-11 低浓度样品精密度测试数据

验证单位：海南省生态环境监测中心

测试日期：2024. 6. 28

平行号		试样元素											备注
		Cu	Pb	Zn	Cd	Fe	Mn	Co	Ni	V	Cr	Mo	
测定结果 (μg/L)	1	0.951	0.029	1.02	0.097	1.09	0.991	0.027	1.07	1.05	0.497	6.10	
	2	1.04	0.030	1.10	0.108	1.09	1.06	0.029	0.948	1.08	0.502	5.91	
	3	1.01	0.029	1.02	0.105	0.949	1.07	0.028	0.950	1.15	0.503	5.88	
	4	0.990	0.032	1.04	0.098	1.09	1.05	0.027	0.991	0.970	0.510	5.86	
	5	0.953	0.029	1.13	0.100	1.04	1.00	0.028	0.984	1.05	0.491	6.05	
	6	1.09	0.026	1.12	0.093	1.02	0.985	0.030	1.09	1.12	0.504	5.94	
平均值 $\bar{x}_i$ (μg/L)		1.01	0.03	1.07	0.100	1.05	1.03	0.028	1.01	1.07	0.501	5.96	
标准偏差 S_i (μg/L)		0.054	0.0019	0.051	0.0055	0.056	0.038	0.0012	0.061	0.063	0.0065	0.097	
相对标准偏差 RSD_i (%)		5.3	6.7	4.7	5.5	5.4	3.7	4.2	6.0	5.9	1.3	1.6	

附表1-12 低浓度样品精密度测试数据

验证单位： 广西壮族自治区海洋环境监测中心站

测试日期： 2024. 8. 1-2024. 8. 5

平行号		试样元素											备注
		Cu	Pb	Zn	Cd	Fe	Mn	Co	Ni	V	Cr	Mo	
测定结果 (μg/L)	1	0.774	0.030	0.595	0.123	0.703	1.40	0.021	0.987	1.10	0.428	8.58	
	2	0.791	0.031	0.596	0.128	0.661	1.43	0.021	0.972	1.08	0.420	8.33	
	3	0.793	0.024	0.598	0.126	0.677	1.42	0.021	0.962	1.04	0.437	8.42	
	4	0.789	0.022	0.598	0.126	0.667	1.43	0.021	0.999	1.04	0.438	8.40	
	5	0.795	0.024	0.592	0.126	0.657	1.40	0.021	0.967	1.04	0.431	8.34	
	6	0.799	0.021	0.591	0.126	0.658	1.42	0.021	0.996	1.01	0.420	8.47	
平均值 $\bar{x}_i$ (μg/L)		0.790	0.025	0.595	0.126	0.671	1.42	0.021	0.981	1.05	0.429	8.42	
标准偏差 S_i (μg/L)		0.009	0.004	0.003	0.002	0.018	0.014	0	0.016	0.033	0.008	0.093	
相对标准偏差 RSD_i (%)		1.1	16.5	0.50	1.3	2.6	1.0	0	1.6	3.1	1.8	1.1	

附表1-13 低浓度样品精密度测试数据

验证单位：广东省广州生态环境监测中心站

测试日期：2024.05.24 ； 2024.07.25

平行号		试样元素											备注
		Cu	Pb	Zn	Cd	Fe	Mn	Co	Ni	V	Cr	Mo	
测定结果 (μg/L)	1	1.48	0.038	1.12	0.061	1.03	1.04	0.024	1.46	1.49	0.47	5.42	
	2	1.48	0.039	1.11	0.061	1.04	0.971	0.023	1.46	1.50	0.463	5.28	
	3	1.43	0.037	1.13	0.062	1.02	1.00	0.024	1.43	1.49	0.476	5.43	
	4	1.46	0.038	1.14	0.062	1.09	1.06	0.024	1.35	1.50	0.474	5.32	
	5	1.44	0.038	1.18	0.06	1.05	1.04	0.022	1.38	1.49	0.464	5.17	
	6	1.50	0.035	1.11	0.061	1.01	1.05	0.023	1.38	1.49	0.47	5.10	
平均值 $\bar{x}_i$ (μg/L)		1.47	0.038	1.13	0.061	1.04	1.03	0.023	1.41	1.49	0.470	5.29	
标准偏差 S_i (μg/L)		0.027	0.001	0.026	0.001	0.028	0.034	0.001	0.046	0.005	0.005	0.133	
相对标准偏差 RSD_i (%)		1.8	3.7	2.3	1.2	2.7	3.3	3.5	3.3	0.35	1.1	2.5	

附表1-14 低浓度样品精密度测试数据

验证单位：山东省青岛生态环境监测中心

测试日期：2024.5.24-2024.6.6

平行号		试样元素											备注
		Cu	Pb	Zn	Cd	Fe	Mn	Co	Ni	V	Cr	Mo	
测定结果 (μg/L)	1	1.50	0.032	0.680	0.066	1.17	1.05	0.020	0.859	1.33	0.887	9.94	
	2	1.39	0.028	0.551	0.070	1.02	1.08	0.022	0.850	1.34	0.877	9.78	
	3	1.53	0.027	0.622	0.066	1.15	1.03	0.022	0.854	1.35	0.916	9.67	
	4	1.54	0.043	0.623	0.066	0.936	0.989	0.027	0.838	1.31	0.860	9.66	
	5	1.40	0.045	0.569	0.069	0.923	0.982	0.019	0.827	1.34	0.933	9.87	
	6	1.25	0.043	0.535	0.069	0.908	1.08	0.025	0.802	1.35	0.873	9.88	
平均值 $\bar{x}_i$ (μg/L)		1.44	0.036	0.597	0.068	1.02	1.04	0.023	0.838	1.34	0.891	9.80	
标准偏差 S_i (μg/L)		0.111	0.008	0.055	0.002	0.117	0.043	0.003	0.021	0.015	0.028	0.116	
相对标准偏差 RSD_i (%)		7.7	22.7	9.2	2.8	11.5	4.1	13.4	2.5	1.1	3.1	1.2	

附表1-15 低浓度样品精密度测试数据

验证单位：江苏省环境监测中心

测试日期：2024. 5. 10-2024. 6. 14

平行号		试样元素											备注
		Cu	Pb	Zn	Cd	Fe	Mn	Co	Ni	V	Cr	Mo	
测定结果 (μg/L)	1	0.746	0.036	1.22	0.063	0.735	1.08	0.041	0.982	1.03	0.544	4.74	
	2	0.814	0.040	1.25	0.053	0.767	1.06	0.045	0.92	1.09	0.534	5.40	
	3	0.796	0.039	1.30	0.058	0.792	0.987	0.043	0.925	1.06	0.559	5.60	
	4	0.808	0.042	1.33	0.059	0.703	0.991	0.042	0.957	1.10	0.557	5.74	
	5	0.813	0.045	1.24	0.057	0.900	1.07	0.045	1.013	1.04	0.534	5.76	
	6	0.840	0.042	1.31	0.058	0.831	1.09	0.043	0.912	1.08	0.533	5.65	
平均值 $\bar{x}_i$ (μg/L)		0.803	0.041	1.28	0.058	0.788	1.05	0.043	0.952	1.07	0.544	5.48	
标准偏差 S_i (μg/L)		0.031	0.003	0.044	0.003	0.071	0.046	0.002	0.040	0.028	0.012	0.386	
相对标准偏差 RSD_i (%)		3.9	7.6	3.5	5.6	9.0	4.4	3.7	4.2	2.6	2.2	7.0	

附表1-16 低浓度样品精密度测试数据

验证单位：天津市生态环境监测中心

测试日期：2024.05.16-05.28

平行号		试样元素											备注
		Cu	Pb	Zn	Cd	Fe	Mn	Co	Ni	V	Cr	Mo	
测定结果 (μg/L)	1	0.753	0.031	1.18	0.143	1.22	0.94	0.032	0.86	0.99	0.57	7.58	
	2	0.734	0.032	1.11	0.129	1.24	0.95	0.033	0.86	0.92	0.59	7.89	
	3	0.729	0.034	1.13	0.130	1.22	0.95	0.031	0.82	0.99	0.61	7.83	
	4	0.761	0.031	1.13	0.130	1.30	0.95	0.033	0.85	0.97	0.55	7.84	
	5	0.784	0.032	1.16	0.131	1.25	0.98	0.031	0.88	0.98	0.56	7.69	
	6	0.791	0.032	1.17	0.129	1.20	0.99	0.034	0.89	0.93	0.57	7.28	
平均值 $\bar{x}_i$ (μg/L)		0.759	0.032	1.15	0.132	1.24	0.960	0.032	0.860	0.963	0.575	7.69	
标准偏差 S_i (μg/L)		0.025	0.001	0.027	0.005	0.035	0.020	0.001	0.024	0.031	0.022	0.229	
相对标准偏差 RSD_i (%)		3.3	3.4	2.4	4.1	2.8	2.1	3.7	2.8	3.2	3.8	3.0	

1.3.2 中浓度实际海水样品精密度测试数据

6 家验证实验室中浓度实际海水样品精密度测试结果见附表 1-17~1-22。

附表1-17 中浓度样品精密度测试数据

验证单位：海南省生态环境监测中心
测试日期：2024.6.28

平行号		试样元素											备注
		Cu	Pb	Zn	Cd	Fe	Mn	Co	Ni	V	Cr	Mo	
测定结果 (μg/L)	1	6.15	6.23	5.75	6.24	6.28	5.74	6.25	6.30	6.16	6.01	15.5	
	2	5.96	5.86	6.05	5.84	6.03	5.90	5.98	6.23	6.01	6.27	14.9	
	3	6.18	6.32	6.02	6.16	5.99	6.02	6.27	5.86	5.97	6.19	15.2	
	4	6.29	6.22	6.23	6.25	6.30	5.90	6.12	6.00	6.15	5.79	15.9	
	5	5.98	5.97	5.96	5.88	5.73	5.80	6.00	6.25	5.95	5.76	15.4	
	6	6.30	6.06	5.73	5.77	5.76	6.12	6.09	5.81	5.81	6.06	14.5	
平均值 $\bar{x}_i$ (μg/L)		6.14	6.11	5.96	6.02	6.02	5.91	6.12	6.08	6.01	6.01	15.2	
标准偏差 S_i (μg/L)		0.15	0.18	0.19	0.22	0.24	0.14	0.12	0.21	0.13	0.21	0.49	
相对标准偏差 RSD_i (%)		2.4	2.9	3.2	3.6	4.1	2.4	2.0	3.5	2.2	3.4	3.2	

附表1-18 中浓度样品精密度测试数据

验证单位： 广西壮族自治区海洋环境监测中心站

测试日期： 2024. 8. 1-2024. 8. 5

平行号		试样元素											备注
		Cu	Pb	Zn	Cd	Fe	Mn	Co	Ni	V	Cr	Mo	
测定结果 (μg/L)	1	5.30	6.33	8.29	8.71	5.27	9.61	7.79	8.79	9.91	7.55	12.5	
	2	5.34	6.44	8.28	8.87	5.29	9.66	7.84	8.74	10.1	7.62	12.4	
	3	5.29	6.28	8.28	9.00	5.19	9.77	7.86	8.42	9.99	7.70	12.7	
	4	5.13	6.37	8.26	8.86	5.10	9.68	7.87	8.43	9.86	7.63	12.5	
	5	5.13	6.33	8.23	8.86	5.23	9.74	7.78	8.52	9.96	7.53	12.7	
	6	5.05	6.19	8.32	8.94	5.13	9.84	7.79	8.49	10.0	7.52	12.6	
平均值 $\bar{x}_i$ (μg/L)		5.21	6.32	8.28	8.87	5.20	9.72	7.82	8.57	9.97	7.59	12.6	
标准偏差 S_i (μg/L)		0.118	0.084	0.030	0.098	0.076	0.083	0.040	0.160	0.082	0.070	0.121	
相对标准偏差 RSD_i (%)		2.3	1.3	0.36	1.10	1.5	0.86	0.51	1.9	0.83	0.93	0.96	

附表1-19 中浓度样品精密度测试数据

验证单位：广东省广州生态环境监测中心站

测试日期：2024.05.24 ； 2024.07.25

平行号		试样元素											备注
		Cu	Pb	Zn	Cd	Fe	Mn	Co	Ni	V	Cr	Mo	
测定结果 (μg/L)	1	6.94	5.17	8.6	5	6.28	5.47	5.07	6.02	6.36	8.51	17.9	
	2	7.03	5.14	8.83	5.02	6.32	5.55	5.04	6.16	6.35	8.24	17.0	
	3	7.16	5.14	8.52	5.06	6.26	5.44	5.08	6.19	6.45	8.51	17.6	
	4	7.21	5.21	8.83	5.02	6.49	5.48	5.14	6.20	6.39	8.45	17.1	
	5	7.26	5.16	8.84	5.13	6.26	5.46	5.18	6.13	6.21	8.12	16.9	
	6	7.24	5.2	8.51	5.15	6.3	5.27	5.32	6.20	6.64	8.05	16.6	
平均值 $\bar{x}_i$ (μg/L)		7.14	5.17	8.69	5.06	6.32	5.45	5.14	6.15	6.40	8.31	17.2	
标准偏差 S_i (μg/L)		0.129	0.030	0.162	0.063	0.087	0.094	0.102	0.069	0.142	0.204	0.479	
相对标准偏差 RSD_i (%)		1.8	0.57	1.9	1.2	1.4	1.7	2.0	1.1	2.2	2.5	2.8	

附表1-20 中浓度样品精密度测试数据

验证单位：山东省青岛生态环境监测中心

测试日期：2024.5.24-2024.5.28

平行号		试样元素											备注
		Cu	Pb	Zn	Cd	Fe	Mn	Co	Ni	V	Cr	Mo	
测定结果 (μg/L)	1	7.02	5.48	5.18	5.13	7.20	5.53	5.05	5.85	6.50	5.13	13.6	
	2	6.75	5.56	4.94	5.11	7.47	5.52	5.17	5.68	6.68	4.95	13.5	
	3	6.94	5.35	5.36	5.10	8.04	5.70	5.01	5.91	6.74	5.02	13.9	
	4	6.96	5.53	5.46	5.37	7.85	5.80	5.13	5.66	6.88	5.03	13.7	
	5	7.04	5.53	5.38	5.26	7.81	5.63	5.30	5.71	6.83	5.03	13.6	
	6	7.01	5.61	5.66	5.19	8.04	5.84	5.17	5.72	6.88	5.17	13.8	
平均值 $\bar{x}_i$ (μg/L)		6.95	5.51	5.33	5.19	7.74	5.67	5.14	5.76	6.75	5.06	13.7	
标准偏差 S_i (μg/L)		0.107	0.089	0.246	0.105	0.335	0.134	0.102	0.101	0.147	0.080	0.147	
相对标准偏差 RSD_i (%)		1.5	1.6	4.6	2.0	4.3	2.4	2.0	1.8	2.2	1.6	1.1	

附表1-21 中浓度样品精密度测试数据

验证单位：江苏省环境监测中心

测试日期：2024. 5. 10-2024. 6. 17

平行号		试样元素											备注
		Cu	Pb	Zn	Cd	Fe	Mn	Co	Ni	V	Cr	Mo	
测定结果 (μg/L)	1	7.47	5.55	8.78	6.76	7.09	7.88	6.90	6.90	6.87	9.25	11.5	
	2	7.07	5.71	8.56	6.70	7.89	7.51	6.61	7.24	7.33	9.25	11.4	
	3	7.04	5.81	8.63	6.83	7.03	7.67	6.81	7.17	7.27	8.95	11.3	
	4	7.23	5.73	8.65	6.77	7.58	7.51	6.92	7.24	6.77	8.95	11.4	
	5	7.44	5.50	8.87	6.48	7.52	7.76	6.41	6.90	6.87	9.12	11.4	
	6	7.35	5.62	8.74	6.84	7.56	7.74	6.87	7.12	6.81	8.98	11.3	
平均值 $\bar{x}_i$ (μg/L)		7.27	5.65	8.71	6.73	7.45	7.68	6.75	7.10	6.99	9.08	11.4	
标准偏差 S_i (μg/L)		0.184	0.117	0.113	0.133	0.327	0.147	0.202	0.158	0.246	0.144	0.075	
相对标准偏差 RSD_i (%)		2.5	2.1	1.3	2.0	4.4	1.9	3.0	2.2	3.5	1.6	0.66	

附表1-22 中浓度样品精密度测试数据

验证单位：天津市生态环境监测中心

测试日期：2024.05.16-05.28

平行号		试样元素											备注
		Cu	Pb	Zn	Cd	Fe	Mn	Co	Ni	V	Cr	Mo	
测定结果 (μg/L)	1	9.68	8.77	10.1	9.29	9.01	9.88	9.65	9.7	10.3	10.1	10.3	
	2	9.27	8.65	9.42	8.82	8.75	9.56	9.45	9.45	9.73	9.92	9.94	
	3	9.78	9.05	10.2	9.44	9.02	9.93	9.83	9.8	10.1	9.84	9.93	
	4	9.54	8.81	9.83	9.13	8.76	9.62	9.66	9.57	9.81	9.9	10.3	
	5	9.82	9.08	10	9.35	9.09	9.86	9.84	9.78	10	9.66	9.94	
	6	9.49	8.92	10	9.25	8.88	9.61	9.69	9.6	9.8	10.1	10.2	
平均值 $\bar{x}_i$ (μg/L)		9.60	8.88	9.93	9.21	8.92	9.74	9.69	9.65	9.96	9.92	10.1	
标准偏差 S_i (μg/L)		0.206	0.168	0.276	0.219	0.144	0.164	0.143	0.135	0.218	0.167	0.184	
相对标准偏差 RSD_i (%)		2.1	1.9	2.8	2.4	1.6	1.7	1.5	1.4	2.2	1.7	1.8	

1.3.3 高浓度实际海水样品精密度测试数据

6 家验证实验室高浓度实际海水样品精密度测试结果见附表 1-23～1-28。

附表1-23 高浓度样品精密度测试数据

验证单位：海南省生态环境监测中心

测试日期：2024. 6. 28

平行号		试样元素											备注
		Cu	Pb	Zn	Cd	Fe	Mn	Co	Ni	V	Cr	Mo	
测定结果 (μg/L)	1	39.2	40.5	39.9	39.2	39.5	39.2	39.1	39.3	39.7	41.0	39.8	
	2	38.9	39.8	38.9	38.5	38.5	39.1	38.4	38.9	40.3	40.9	40.1	
	3	39.5	41.4	39.7	39.3	39.8	39.4	39.1	39.4	40.7	40.8	40.0	
	4	38.4	40.0	38.3	38.2	38.4	38.3	37.8	38.5	39.6	40.7	40.4	
	5	38.2	40.7	39.0	38.7	38.9	38.8	38.6	38.8	39.9	40.4	40.7	
	6	38.9	40.9	39.3	38.7	38.9	38.7	38.3	39.1	40.1	40.4	40.0	
平均值 $\bar{x}_i$ (μg/L)		38.9	40.5	39.2	38.8	39.0	38.9	38.6	39.0	40.1	40.7	40.2	
标准偏差 S_i (μg/L)		0.48	0.59	0.59	0.41	0.57	0.40	0.50	0.34	0.41	0.24	0.32	
相对标准偏差 RSD_i (%)		1.2	1.4	1.5	1.1	1.5	1.0	1.3	0.86	1.0	0.62	0.81	

附表1-24 高浓度样品精密度测试数据

验证单位： 广西壮族自治区海洋环境监测中心站

测试日期： 2024. 8. 1-2024. 8. 5

平行号		试样元素											备注
		Cu	Pb	Zn	Cd	Fe	Mn	Co	Ni	V	Cr	Mo	
测定结果 (μg/L)	1	41.3	39.2	42.2	38.4	39.7	43.7	40.7	42.0	41.8	40.9	39.3	
	2	40.5	38.1	42.1	38.6	39.4	43.9	40.5	41.8	41.4	41.0	39.7	
	3	41.1	38.6	42.3	38.5	40.2	44.1	40.8	42.3	42.1	40.9	39.5	
	4	40.3	38.8	42.4	38.9	39.3	43.8	40.9	41.7	41.3	41.8	39.6	
	5	39.7	36.9	42.3	38.5	38.4	44.4	41.2	40.5	40.6	41.2	40.0	
	6	39.4	37.9	42.7	38.4	39.2	44.7	41.5	41.4	41.2	41.4	39.5	
平均值 $\bar{x}_i$ (μg/L)		40.4	38.3	42.3	38.6	39.4	44.1	40.9	41.6	41.4	41.2	39.6	
标准偏差 S_i (μg/L)		0.749	0.812	0.203	0.194	0.599	0.374	0.360	0.635	0.523	0.367	0.230	
相对标准偏差 RSD_i (%)		1.9	2.1	0.49	0.49	1.5	0.87	0.88	1.5	1.3	0.85	0.60	

附表1-25 高浓度样品精密度测试数据

验证单位：广东省广州生态环境监测中心站

测试日期：2024.05.24 ； 2024.07.25

平行号		试样元素											备注
		Cu	Pb	Zn	Cd	Fe	Mn	Co	Ni	V	Cr	Mo	
测定结果 (μg/L)	1	44.5	39.4	44.8	39.3	40.1	44.5	38	40.9	43.5	41.9	38.3	
	2	44.1	37.8	44.5	39.4	38.7	44.8	37.4	40.3	42.3	40.3	36.7	
	3	44.7	37.5	44.8	36.6	38.3	44.2	36.1	38.5	41	41.3	37.2	
	4	44.6	37.5	44.7	37.4	38.2	44.3	36.4	39.5	43.5	44.2	36.7	
	5	44.9	37.8	44.4	38.5	39.9	44.7	37.8	40.6	41.9	41.4	36.7	
	6	44.8	38.6	44.8	38.3	39.5	44.8	37.8	40.8	43.1	41.2	37.8	
平均值 $\bar{x}_i$ (μg/L)		44.6	38.1	44.7	38.3	39.1	44.6	37.3	40.1	42.6	41.7	37.2	
标准偏差 S_i (μg/L)		0.283	0.754	0.175	1.089	0.826	0.259	0.804	0.932	0.999	1.323	0.680	
相对标准偏差 RSD_i (%)		0.63	2.0	0.39	2.8	2.1	0.58	2.2	2.3	2.3	3.2	1.8	

附表1-26 高浓度样品精密度测试数据

验证单位：山东省青岛生态环境监测中心

测试日期：2024.5.24-2024.5.28

平行号		试样元素											备注
		Cu	Pb	Zn	Cd	Fe	Mn	Co	Ni	V	Cr	Mo	
测定结果 (μg/L)	1	38.8	37.5	43.3	37.3	39.1	36.0	37.7	37.5	38.2	35.7	42.9	
	2	39.5	38.5	42.9	37.7	40.2	36.2	38.3	38.2	39.0	35.7	43.5	
	3	39.1	38.2	41.5	37.5	39.9	36.5	37.6	37.6	38.7	35.8	42.9	
	4	38.3	37.9	41.2	37.0	39.0	36.0	36.9	38.4	38.6	36.4	44.6	
	5	39.0	38.4	40.0	37.6	39.6	36.5	37.5	36.6	37.2	35.9	43.4	
	6	38.6	38.4	41.3	37.9	38.9	35.5	36.8	38.3	39.6	36.1	44.1	
平均值 $\bar{x}_i$ (μg/L)		38.9	38.2	41.7	37.5	39.5	36.1	37.5	37.8	38.6	35.9	43.6	
标准偏差 S_i (μg/L)		0.417	0.383	1.212	0.316	0.532	0.376	0.554	0.683	0.809	0.273	0.674	
相对标准偏差 RSD_i (%)		1.1	1.0	2.9	0.84	1.3	1.0	1.5	1.8	2.1	0.76	1.5	

附表1-27 高浓度样品精密度测试数据

验证单位：江苏省环境监测中心

测试日期：2024.5.10-2024.5.16

平行号		试样元素											备注
		Cu	Pb	Zn	Cd	Fe	Mn	Co	Ni	V	Cr	Mo	
测定结果 (μg/L)	1	43.2	41.4	40.7	42.6	44.0	44.0	43.0	41.7	39.0	41.8	43.2	
	2	41.3	38.8	40.7	38.9	41.7	43.1	39.5	38.9	41.1	41.1	43.5	
	3	41.0	41.7	38.8	40.1	42.5	40.4	40.3	39.8	42.3	43.8	44.3	
	4	44.1	39.5	42.1	39.0	46.5	44.7	40.3	39.0	41.3	41.1	44.3	
	5	42.0	43.8	40.0	43.5	45.7	45.2	42.3	42.9	39.4	41.4	45.3	
	6	42.3	39.9	41.9	40.6	42.9	40.7	40.3	39.5	42.3	40.0	43.4	
平均值 $\bar{x}_i$ (μg/L)		42.3	40.8	40.7	40.8	43.9	43.0	40.9	40.3	40.9	41.5	44.0	
标准偏差 S_i (μg/L)		1.151	1.836	1.209	1.913	1.885	2.052	1.379	1.645	1.395	1.262	0.790	
相对标准偏差 RSD_i (%)		2.7	4.5	3.0	4.7	4.3	4.8	3.4	4.1	3.4	3.0	1.8	

附表1-28 高浓度样品精密度测试数据

验证单位：天津市生态环境监测中心

测试日期：2024.05.16-05.28

平行号		试样元素											备注
		Cu	Pb	Zn	Cd	Fe	Mn	Co	Ni	V	Cr	Mo	
测定结果 (μg/L)	1	37.8	35.5	39.3	36.9	35.9	37.9	37.8	38.3	38	38.2	39.6	
	2	38.1	35.7	39.2	37.1	36.4	38.1	38	38.4	38.8	38.1	38.7	
	3	37.7	35.7	37.6	36.2	36.2	37.9	38.1	38.4	38.5	37.7	38.9	
	4	38.4	35.9	39.7	37.3	37	38.3	38.5	38.8	38.9	37.8	38.9	
	5	37.9	35.8	40.1	37.5	36.2	38.1	38.2	38.5	38.5	37	39.3	
	6	37.7	35.6	38.3	36.4	36.6	37.4	37.8	38.5	38.7	38.7	38.1	
平均值 $\bar{x}_i$ (μg/L)		37.9	35.7	39.0	36.9	36.4	38.0	38.1	38.5	38.6	37.9	38.9	
标准偏差 S_i (μg/L)		0.273	0.141	0.924	0.510	0.382	0.308	0.266	0.172	0.320	0.571	0.515	
相对标准偏差 RSD_i (%)		0.72	0.40	2.4	1.4	1.0	0.81	0.70	0.45	0.83	1.5	1.3	

1.3.4 低浓度实际含盐地表水样品精密度测试数据

6 家验证实验室低浓度实际含盐地表水样品精密度测试结果见附表 1-29~1-34。

附表 1-29 低浓度样品精密度测试数据

验证单位：海南省生态环境监测中心

测试日期：2025. 1. 20

平行号		试样元素											备注
		Cu	Pb	Zn	Cd	Fe	Mn	Co	Ni	V	Cr	Mo	
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	1.20	0.045	1.11	0.073	1.40	1.37	0.044	0.802	1.42	0.924	5.78	
	2	1.21	0.044	1.14	0.070	1.40	1.39	0.044	0.805	1.43	0.933	5.87	
	3	1.22	0.045	1.13	0.073	1.40	1.39	0.041	0.810	1.42	0.919	5.84	
	4	1.20	0.046	1.12	0.076	1.40	1.39	0.043	0.806	1.41	0.916	5.93	
	5	1.22	0.046	1.14	0.072	1.40	1.38	0.043	0.801	1.42	0.912	5.96	
	6	1.21	0.045	1.13	0.071	1.40	1.33	0.041	0.801	1.41	0.899	5.96	
平均值 $\bar{x}_i$ ($\mu\text{g/L}$)		1.21	0.045	1.13	0.072	1.403	1.37	0.043	0.804	1.42	0.917	5.89	
标准偏差 S_i ($\mu\text{g/L}$)		0.009	0.001	0.010	0.002	0.001	0.024	0.001	0.004	0.008	0.012	0.073	
相对标准偏差 RSD_i (%)		0.74	1.7	1.0	2.9	0.080	1.7	2.5	0.44	0.53	1.2	1.2	

附表1-30 低浓度样品精密度测试数据

验证单位： 广西壮族自治区海洋环境监测中心站

测试日期： 2025. 2. 17

平行号		试样元素											备注
		Cu	Pb	Zn	Cd	Fe	Mn	Co	Ni	V	Cr	Mo	
测定结果 (μg/L)	1	1.36	0.055	1.32	0.115	0.551	1.04	0.058	0.904	1.40	0.791	6.86	
	2	1.36	0.055	1.31	0.112	0.584	1.01	0.057	0.907	1.42	0.817	6.96	
	3	1.38	0.056	1.31	0.114	0.580	1.04	0.059	0.911	1.41	0.832	6.94	
	4	1.37	0.056	1.31	0.116	0.556	1.00	0.058	0.902	1.42	0.822	6.89	
	5	1.38	0.056	1.32	0.111	0.657	1.00	0.059	0.921	1.42	0.825	6.85	
	6	1.39	0.056	1.30	0.115	0.583	1.04	0.059	0.902	1.42	0.793	6.89	
平均值 $\bar{x}_i$ (μg/L)		1.37	0.056	1.31	0.114	0.585	1.02	0.058	0.908	1.41	0.813	6.90	
标准偏差 S_i (μg/L)		0.0121	0.0005	0.0075	0.0019	0.0380	0.0174	0.0008	0.0073	0.0084	0.0172	0.0436	
相对标准偏差 RSD_i (%)		0.88	0.93	0.57	1.7	6.5	1.7	1.4	0.80	0.59	2.1	0.63	

附表1-31 低浓度样品精密度测试数据

验证单位：广东省广州生态环境监测中心站

测试日期：2025.2.24、2025.3.5

平行号		试样元素											备注
		Cu	Pb	Zn	Cd	Fe	Mn	Co	Ni	V	Cr	Mo	
测定结果 (μg/L)	1	0.696	0.033	0.703	0.069	1.16	1.14	0.032	0.760	0.884	0.842	8.62	
	2	0.689	0.033	0.680	0.067	1.03	1.17	0.031	0.749	0.864	0.901	8.86	
	3	0.718	0.031	0.702	0.071	1.21	1.17	0.035	0.757	0.878	0.795	8.69	
	4	0.767	0.033	0.770	0.068	1.14	1.16	0.033	0.738	0.83	0.787	8.56	
	5	0.762	0.027	0.677	0.071	1.10	1.17	0.035	0.727	0.856	0.813	8.93	
	6	0.737	0.031	0.728	0.074	1.24	1.15	0.035	0.771	0.868	0.824	8.79	
平均值 $\bar{x}_i$ (μg/L)		0.728	0.031	0.710	0.070	1.15	1.16	0.034	0.750	0.863	0.827	8.74	
标准偏差 S_i (μg/L)		0.030	0.002	0.032	0.002	0.069	0.012	0.002	0.015	0.017	0.038	0.131	
相对标准偏差 RSD_i (%)		4.1	6.5	4.5	2.9	6.0	1.0	5.9	2.0	2.0	4.6	1.5	

附表1-32 低浓度样品精密度测试数据

验证单位：山东省青岛生态环境监测中心

测试日期：2025.2.10

平行号		试样元素											备注
		Cu	Pb	Zn	Cd	Fe	Mn	Co	Ni	V	Cr	Mo	
测定结果 (μg/L)	1	0.819	0.046	0.916	0.090	0.562	1.45	0.046	1.00	1.31	0.620	8.78	
	2	0.803	0.044	0.919	0.093	0.594	1.45	0.049	0.99	1.31	0.636	8.79	
	3	0.817	0.044	0.907	0.094	0.591	1.44	0.046	1.00	1.31	0.634	8.95	
	4	0.822	0.046	0.906	0.093	0.567	1.44	0.049	0.99	1.30	0.621	8.97	
	5	0.821	0.043	0.904	0.091	0.593	1.45	0.049	1.01	1.31	0.640	8.75	
	6	0.818	0.044	0.917	0.094	0.593	1.44	0.047	1.03	1.31	0.634	8.96	
平均值 $\bar{x}_i$ (μg/L)		0.82	0.045	0.911	0.093	0.583	1.44	0.048	1.005	1.31	0.631	8.87	
标准偏差 S_i (μg/L)		0.007	0.001	0.005	0.002	0.014	0.006	0.002	0.015	0.004	0.008	0.103	
相对标准偏差 RSD_i (%)		0.85	2.5	0.72	1.7	2.4	0.38	3.2	1.5	0.31	1.3	1.2	

附表1-33 低浓度样品精密度测试数据

验证单位：江苏省环境监测中心

测试日期：2025. 2. 13

平行号		试样元素											备注
		Cu	Pb	Zn	Cd	Fe	Mn	Co	Ni	V	Cr	Mo	
测定结果 (μg/L)	1	1.12	0.040	1.11	0.084	1.46	1.30	0.038	0.811	1.27	0.746	9.02	
	2	1.12	0.041	1.14	0.082	1.41	1.28	0.038	0.811	1.27	0.739	9.21	
	3	1.12	0.042	1.19	0.082	1.41	1.30	0.037	0.825	1.26	0.748	9.14	
	4	1.11	0.041	1.18	0.083	1.47	1.29	0.038	0.818	1.26	0.741	8.95	
	5	1.11	0.042	1.20	0.082	1.41	1.24	0.037	0.805	1.25	0.764	9.19	
	6	1.12	0.043	1.19	0.082	1.40	1.29	0.037	0.823	1.26	0.725	9.21	
平均值 $\bar{x}_i$ (μg/L)		1.11	0.042	1.17	0.083	1.43	1.28	0.037	0.816	1.26	0.744	9.12	
标准偏差 S_i (μg/L)		0.005	0.001	0.035	0.001	0.030	0.022	0.0005	0.008	0.008	0.013	0.101	
相对标准偏差 RSD_i (%)		0.46	2.5	3.0	1.0	2.1	1.7	1.5	0.96	0.60	1.7	1.2	

附表1-34 低浓度样品精密度测试数据

验证单位：天津市生态环境监测中心

测试日期：2025.1.17

平行号		试样元素											备注
		Cu	Pb	Zn	Cd	Fe	Mn	Co	Ni	V	Cr	Mo	
测定结果 (μg/L)	1	1.32	0.058	1.23	0.061	0.605	1.29	0.040	1.21	1.29	0.527	7.12	
	2	1.31	0.058	1.21	0.063	0.606	1.27	0.041	1.20	1.24	0.495	7.02	
	3	1.32	0.058	1.21	0.063	0.623	1.35	0.040	1.21	1.30	0.526	7.10	
	4	1.30	0.059	1.21	0.063	0.605	1.32	0.040	1.21	1.31	0.528	6.92	
	5	1.32	0.058	1.22	0.060	0.601	1.28	0.042	1.20	1.31	0.513	7.11	
	6	1.30	0.059	1.20	0.065	0.601	1.31	0.041	1.21	1.28	0.507	7.06	
平均值 $\bar{x}_i$ (μg/L)		1.31	0.058	1.21	0.063	0.607	1.30	0.041	1.210	1.29	0.516	7.05	
标准偏差 S_i (μg/L)		0.01	0.0005	0.010	0.002	0.008	0.029	0.001	0.005	0.026	0.013	0.076	
相对标准偏差 RSD_i (%)		0.75	0.89	0.85	2.8	1.4	2.3	2.0	0.43	2.0	2.6	1.1	

1.3.5 中浓度实际海水样品精密度测试数据

6 家验证实验室中浓度实际含盐地表水样品精密度测试结果见附表 1-35~1-40。

附表1-35 中浓度样品精密度测试数据

验证单位：海南省生态环境监测中心

测试日期：2025. 1. 20

平行号		试样元素											备注
		Cu	Pb	Zn	Cd	Fe	Mn	Co	Ni	V	Cr	Mo	
测定结果 (μg/L)	1	7.38	6.74	5.99	6.01	7.52	6.84	6.95	6.67	8.49	5.99	17.0	
	2	7.65	6.38	5.87	5.89	7.46	6.89	7.08	6.57	8.44	5.99	17.2	
	3	7.61	6.86	5.89	5.96	7.56	6.98	6.96	6.87	8.48	6.12	17.0	
	4	7.69	6.59	5.99	5.88	7.74	6.84	6.85	6.81	8.48	6.10	17.1	
	5	7.25	6.70	5.95	5.96	7.88	6.77	6.80	6.86	8.48	6.11	17.4	
	6	7.61	6.80	6.01	6.00	7.61	6.80	6.60	7.10	8.43	5.99	17.3	
平均值 $\bar{x}_i$ (μg/L)		7.53	6.68	5.95	5.95	7.63	6.85	6.87	6.81	8.47	6.05	17.2	
标准偏差 S_i (μg/L)		0.175	0.173	0.058	0.054	0.156	0.074	0.165	0.183	0.025	0.066	0.163	
相对标准偏差 RSD_i (%)		2.3	2.6	0.97	0.91	2.0	1.1	2.4	2.7	0.30	1.1	0.95	

附表1-36 中浓度样品精密度测试数据

验证单位： 广西壮族自治区海洋环境监测中心站

测试日期： 2025. 2. 17

平行号		试样元素											备注
		Cu	Pb	Zn	Cd	Fe	Mn	Co	Ni	V	Cr	Mo	
测定结果 (μg/L)	1	5.91	6.78	7.30	6.87	6.37	7.93	6.72	6.84	7.80	9.33	14.5	
	2	6.01	6.88	7.42	6.81	6.59	7.83	6.72	6.49	7.75	8.91	14.1	
	3	5.96	7.08	7.39	7.07	6.60	7.80	6.88	7.05	7.86	9.03	14.3	
	4	5.98	6.95	7.30	6.80	6.43	7.73	6.81	6.91	7.77	9.24	14.3	
	5	5.95	6.74	7.31	6.86	6.51	7.67	6.82	6.83	7.70	9.09	14.2	
	6	6.03	7.01	7.87	6.86	6.41	7.94	6.84	6.73	7.74	9.14	14.2	
平均值 $\bar{x}_i$ (μg/L)		5.97	6.91	7.43	6.88	6.48	7.82	6.80	6.81	7.77	9.12	14.3	
标准偏差 S_i (μg/L)		0.043	0.132	0.221	0.098	0.097	0.107	0.065	0.188	0.055	0.150	0.137	
相对标准偏差 RSD_i (%)		0.72	1.9	3.0	1.4	1.5	1.4	0.96	2.8	0.71	1.6	0.96	

附表1-37 中浓度样品精密度测试数据

验证单位：广东省广州生态环境监测中心站

测试日期：2025.2.24、2025.3.5

平行号		试样元素											备注
		Cu	Pb	Zn	Cd	Fe	Mn	Co	Ni	V	Cr	Mo	
测定结果 (μg/L)	1	6.97	6.56	7.06	6.95	7.33	7.02	6.64	6.59	7.06	6.94	15.2	
	2	6.73	6.57	6.87	6.91	7.74	7.15	6.72	6.71	7.03	6.86	15.1	
	3	7.08	6.87	7.09	6.88	7.95	7.22	6.82	6.81	7.10	7.34	15.5	
	4	7.09	6.70	7.31	6.99	7.96	7.12	6.71	6.70	6.99	7.22	15.6	
	5	7.06	6.55	7.16	6.82	7.62	6.97	6.47	6.46	6.95	7.30	14.9	
	6	7.06	6.55	7.12	6.86	7.45	7.25	7.00	6.93	7.21	7.24	15.0	
平均值 $\bar{x}_i$ (μg/L)		7.00	6.63	7.10	6.90	7.68	7.12	6.73	6.70	7.06	7.15	15.2	
标准偏差 S_i (μg/L)		0.138	0.129	0.143	0.062	0.258	0.110	0.177	0.164	0.092	0.200	0.279	
相对标准偏差 RSD_i (%)		2.0	2.0	2.0	0.90	3.4	1.5	2.6	2.4	1.3	2.8	1.8	

附表1-38 中浓度样品精密度测试数据

验证单位：山东省青岛生态环境监测中心

测试日期：2025.2.10

平行号		试样元素											备注
		Cu	Pb	Zn	Cd	Fe	Mn	Co	Ni	V	Cr	Mo	
测定结果 (μg/L)	1	7.41	6.10	6.00	7.62	6.38	6.09	6.00	6.03	7.38	7.12	13.7	
	2	7.51	6.01	5.88	7.96	6.60	5.99	5.92	5.99	7.44	7.45	13.8	
	3	7.65	5.90	5.90	8.04	6.61	6.02	5.92	6.04	7.41	7.29	13.5	
	4	7.34	5.97	6.00	7.80	6.45	5.91	5.88	6.07	7.39	7.32	13.6	
	5	7.29	6.04	5.96	7.46	6.52	5.97	6.04	5.92	7.46	7.25	13.9	
	6	7.47	6.02	6.02	7.97	6.42	5.96	6.03	5.99	7.36	7.36	13.6	
平均值 $\bar{x}_i$ (μg/L)		7.45	6.01	5.96	7.81	6.49	5.99	5.96	6.01	7.41	7.30	13.7	
标准偏差 S_i (μg/L)		0.129	0.068	0.058	0.228	0.096	0.061	0.067	0.052	0.038	0.111	0.147	
相对标准偏差 RSD_i (%)		1.7	1.1	0.97	2.9	1.5	1.0	1.1	0.87	0.51	1.5	1.1	

附表1-39 中浓度样品精密度测试数据

验证单位：江苏省环境监测中心

测试日期：2025. 2. 13

平行号		试样元素											备注
		Cu	Pb	Zn	Cd	Fe	Mn	Co	Ni	V	Cr	Mo	
测定结果 (μg/L)	1	8.37	8.34	8.88	8.79	8.48	9.11	8.26	8.74	8.96	8.30	15.8	
	2	8.84	8.93	8.82	8.90	8.61	8.81	8.75	8.72	8.79	8.23	15.9	
	3	8.75	8.73	8.88	8.65	8.56	8.79	8.49	8.99	9.03	8.14	15.6	
	4	8.69	8.73	8.85	8.57	8.64	9.05	8.32	8.59	8.96	8.02	15.7	
	5	8.33	8.93	8.91	8.84	8.45	8.61	8.39	8.89	9.02	7.99	15.1	
	6	8.76	8.74	8.48	8.78	8.53	8.81	8.32	8.62	8.41	7.95	15.7	
平均值 $\bar{x}_i$ (μg/L)		8.62	8.73	8.80	8.76	8.55	8.86	8.42	8.76	8.86	8.10	15.6	
标准偏差 S_i (μg/L)		0.217	0.216	0.161	0.123	0.073	0.185	0.179	0.155	0.237	0.140	0.280	
相对标准偏差 RSD_i (%)		2.5	2.5	1.8	1.4	0.86	2.1	2.1	1.8	2.7	1.7	1.8	

附表1-40 中浓度样品精密度测试数据

验证单位：天津市生态环境监测中心

测试日期：2025.1.17

平行号		试样元素											备注
		Cu	Pb	Zn	Cd	Fe	Mn	Co	Ni	V	Cr	Mo	
测定结果 (μg/L)	1	8.04	7.47	7.48	7.51	7.72	7.24	7.28	7.30	8.59	6.28	10.8	
	2	8.13	7.45	7.38	7.66	7.47	7.55	7.37	7.45	8.36	6.50	11.0	
	3	8.26	7.32	7.67	7.24	7.34	7.29	7.71	7.68	8.62	6.50	10.9	
	4	8.36	7.42	7.57	7.56	7.50	7.46	7.36	7.45	8.31	6.31	10.9	
	5	8.31	7.61	7.70	7.69	7.66	7.53	7.67	7.41	8.42	6.36	10.8	
	6	8.48	7.56	7.71	7.57	7.66	7.47	7.68	7.56	8.44	6.17	11.1	
平均值 $\bar{x}_i$ (μg/L)		8.26	7.47	7.59	7.54	7.56	7.42	7.51	7.47	8.46	6.35	10.9	
标准偏差 S_i (μg/L)		0.16	0.104	0.134	0.162	0.145	0.129	0.195	0.131	0.124	0.130	0.117	
相对标准偏差 RSD_i (%)		1.9	1.4	1.8	2.1	1.9	1.7	2.6	1.8	1.5	2.0	1.1	

1.3.6 高浓度实际含盐地表水样品精密度测试数据

6 家验证实验室高浓度实际含盐地表水样品精密度测试结果见附表 1-41~1-46。

附表1-41 高浓度样品精密度测试数据

验证单位：海南省生态环境监测中心

测试日期：2025. 1. 20

平行号		试样元素											备注
		Cu	Pb	Zn	Cd	Fe	Mn	Co	Ni	V	Cr	Mo	
测定结果 (μg/L)	1	37.9	41.4	39.8	43.0	41.2	41.3	41.1	41.5	42.2	41.7	43.0	
	2	37.0	41.4	40.6	42.8	41.9	41.3	41.5	41.1	42.2	42.1	43.1	
	3	37.6	41.6	40.0	42.3	41.4	41.6	41.5	41.1	42.2	42.1	42.7	
	4	36.1	41.5	39.4	42.3	41.9	41.2	41.7	41.1	42.1	41.6	42.8	
	5	37.0	41.6	39.5	42.7	41.1	41.6	41.8	41.4	42.9	41.8	42.7	
	6	36.4	41.3	40.3	41.3	41.5	41.5	41.9	41.3	42.7	41.4	42.9	
平均值 $\bar{x}_i$ (μg/L)		37.0	41.5	39.9	42.4	41.5	41.4	41.6	41.3	42.4	41.8	42.9	
标准偏差 S_i (μg/L)		0.677	0.121	0.463	0.607	0.341	0.172	0.286	0.196	0.331	0.279	0.163	
相对标准偏差 RSD_i (%)		1.8	0.29	1.2	1.4	0.82	0.42	0.69	0.43	0.78	0.67	0.38	

附表1-42 高浓度样品精密度测试数据

验证单位： 广西壮族自治区海洋环境监测中心站

测试日期： 2025. 2. 17

平行号		试样元素											备注
		Cu	Pb	Zn	Cd	Fe	Mn	Co	Ni	V	Cr	Mo	
测定结果 (μg/L)	1	40.2	37.4	42.5	37.7	40.0	39.6	37.9	37.6	38.7	40.5	41.8	
	2	40.7	37.3	41.2	37.9	39.5	39.9	37.2	37.8	38.6	41.1	42.1	
	3	39.3	38.0	41.6	37.0	40.7	39.9	37.6	37.5	38.1	40.3	41.7	
	4	40.5	37.3	41.2	37.9	39.7	40.9	37.8	38.0	38.5	40.4	41.9	
	5	40.1	37.9	41.4	37.4	39.2	40.8	37.8	37.1	38.7	40.7	41.3	
	6	39.5	37.1	42.7	37.8	40.7	41.0	37.7	37.9	38.9	40.5	41.5	
平均值 $\bar{x}_i$ (μg/L)		40.0	37.5	41.8	37.6	40.0	40.3	37.7	37.7	38.6	40.6	41.7	
标准偏差 S_i (μg/L)		0.550	0.363	0.665	0.354	0.625	0.616	0.250	0.327	0.271	0.286	0.286	
相对标准偏差 RSD_i (%)		1.4	0.97	1.6	0.94	1.6	1.53	0.66	0.87	0.70	0.70	0.69	

附表1-43 高浓度样品精密度测试数据

验证单位：广东省广州生态环境监测中心站

测试日期：2025. 2. 24、2025. 3. 5

平行号		试样元素											备注
		Cu	Pb	Zn	Cd	Fe	Mn	Co	Ni	V	Cr	Mo	
测定结果 (μg/L)	1	43.0	42.2	41.3	42.0	43.6	41.6	42.6	40.6	42.2	38.2	40.4	
	2	43.1	41.7	40.4	42.2	42.7	40.8	41.6	39.4	42.0	38.2	40.3	
	3	43.5	42.3	40.7	42.4	43.1	41.5	42.2	40.5	42.5	39.0	39.4	
	4	43.8	43.4	41.6	42.0	43.2	40.8	42.1	40.3	42.4	37.9	39.9	
	5	43.1	42.4	41.7	42.0	43.0	41.3	42.5	40.1	42.7	39.4	39.4	
	6	44.4	42.6	41.3	41.9	43.3	41.1	42.8	40.5	42.9	37.8	39.7	
平均值 $\bar{x}_i$ (μg/L)		43.5	42.4	41.2	42.1	43.2	41.2	42.3	40.2	42.4	38.4	39.8	
标准偏差 S_i (μg/L)		0.542	0.561	0.512	0.184	0.302	0.343	0.429	0.446	0.327	0.640	0.432	
相对标准偏差 RSD_i (%)		1.2	1.3	1.2	0.44	0.70	0.83	1.0	1.1	0.77	1.7	1.1	

附表1-44 高浓度样品精密度测试数据

验证单位：山东省青岛生态环境监测中心

测试日期：2025.2.10

平行号		试样元素											备注
		Cu	Pb	Zn	Cd	Fe	Mn	Co	Ni	V	Cr	Mo	
测定结果 (μg/L)	1	41.1	39.1	39.9	39.2	39.0	38.9	39.6	39.8	41.1	39.1	39.2	
	2	41.6	39.3	40.6	39.4	38.7	38.7	39.4	40.4	40.8	38.3	39.5	
	3	42.6	39.2	40.0	39.3	38.4	38.1	39.0	39.7	41.9	38.7	39.5	
	4	42.4	39.1	39.4	39.4	38.8	38.4	40.1	39.7	41.2	38.8	39.1	
	5	42.1	39.7	39.5	39.6	38.9	38.3	40.7	40.2	41.5	38.6	39.6	
	6	42.1	39.3	40.3	39.2	38.5	38.3	39.4	40.3	40.2	38.9	39.7	
平均值 $\bar{x}_i$ (μg/L)		42.0	39.3	40.0	39.4	38.7	38.4	39.7	40.0	41.1	38.7	39.4	
标准偏差 S_i (μg/L)		0.549	0.223	0.459	0.152	0.232	0.295	0.607	0.319	0.584	0.273	0.234	
相对标准偏差 RSD_i (%)		1.3	0.57	1.2	0.39	0.60	0.77	1.5	0.80	1.4	0.71	0.59	

附表1-45 高浓度样品精密度测试数据

验证单位：江苏省环境监测中心

测试日期：2025.2.13

平行号		试样元素											备注
		Cu	Pb	Zn	Cd	Fe	Mn	Co	Ni	V	Cr	Mo	
测定结果 (μg/L)	1	43.1	44.1	43.8	43.5	44.4	44.5	44.4	44.4	44.4	37.5	38.3	
	2	44.7	43.1	44.0	44.3	43.0	44.3	44.2	43.2	44.9	37.8	38.8	
	3	44.0	44.9	44.3	44.7	45.0	44.4	43.9	44.2	45.0	37.3	38.5	
	4	43.5	43.4	44.1	43.1	44.4	44.0	43.8	44.2	43.6	37.8	38.5	
	5	44.8	44.8	44.1	44.1	43.3	44.4	44.2	44.1	44.1	37.4	38.7	
	6	43.0	43.5	43.4	43.5	43.4	44.3	45.0	43.9	44.8	37.8	38.2	
平均值 $\bar{x}_i$ (μg/L)		43.9	44.0	44.0	43.9	43.9	44.3	44.2	44.0	44.4	37.6	38.5	
标准偏差 S_i (μg/L)		0.782	0.758	0.315	0.599	0.791	0.172	0.428	0.424	0.543	0.228	0.228	
相对标准偏差 RSD_i (%)		1.8	1.7	0.72	1.4	1.8	0.39	0.97	0.96	1.2	0.61	0.59	

附表1-46 高浓度样品精密度测试数据

验证单位：天津市生态环境监测中心

测试日期：2025.1.17

平行号		试样元素											备注
		Cu	Pb	Zn	Cd	Fe	Mn	Co	Ni	V	Cr	Mo	
测定结果 (μg/L)	1	39.0	37.3	36.3	36.5	36.5	37.5	36.7	36.8	38.4	36.4	38.4	
	2	38.8	36.4	37.4	37.2	37.3	36.4	37.1	38.0	38.5	36.8	39.0	
	3	38.5	36.2	37.9	37.1	37.8	36.1	38.0	37.8	38.2	36.2	38.7	
	4	38.0	36.0	36.7	36.5	36.9	37.7	37.6	37.7	38.3	36.5	38.1	
	5	38.6	36.3	36.2	36.4	36.4	37.8	36.6	37.0	38.1	37.2	38.5	
	6	38.2	37.0	36.6	37.8	36.5	36.1	36.4	36.8	38.7	36.2	38.2	
平均值 $\bar{x}_i$ (μg/L)		38.5	36.5	36.8	36.9	36.9	36.9	37.1	37.3	38.4	36.5	38.5	
标准偏差 S_i (μg/L)		0.371	0.504	0.666	0.549	0.555	0.816	0.625	0.543	0.216	0.389	0.331	
相对标准偏差 RSD_i (%)		0.96	1.4	1.8	1.5	1.5	2.2	1.7	1.4	0.56	1.1	0.86	

1.4 方法正确度测试数据

采用由编制单位统一提供的高纯氯化钠配制模拟盐度为30的海水，分别配制高、中、低3个浓度梯度的海水样品，然后分别添加不同浓度，具体样品配制情况见附表1-47。平行测定6次，考察样品的回收率，计算正确度。

附表1-47 正确度验证各元素配制参考浓度范围（ $\mu\text{g/L}$ ）

元素	Cu	Pb	Zn	Cd	Ni	Co	V	Fe	Mn	Cr	Mo
浓度 1	0.100	0.020	0.100	0.020	0.100	0.020	0.020	0.200	0.200	0.500	0.500
加标 1	0.100	0.020	0.100	0.020	0.100	0.020	0.020	0.200	0.200	0.500	0.500
浓度 2	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00
加标 2	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00
浓度 3	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0
加标 3	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0

1.4.1 低浓度正确度测试数据

6 家验证实验室低浓度正确度测试结果见附表 1-48~1-53。

附表1-48 低浓度样品加标测试数据

验证单位：海南省生态环境监测中心
测试日期：2024.6.28

平行号		试样元素											备注
		Cu	Pb	Zn	Cd	Fe	Mn	Co	Ni	V	Cr	Mo	
测定结果 (μg/L)	1	0.205	0.042	0.195	0.038	0.400	0.400	0.038	0.206	0.041	1.06	1.10	
	2	0.205	0.040	0.204	0.041	0.397	0.396	0.042	0.197	0.038	1.08	1.08	
	3	0.198	0.039	0.203	0.037	0.397	0.395	0.039	0.198	0.039	1.01	0.997	
	4	0.203	0.040	0.201	0.041	0.395	0.396	0.042	0.207	0.041	1.03	1.01	
	5	0.207	0.040	0.196	0.037	0.401	0.396	0.041	0.199	0.042	1.03	1.07	
	6	0.204	0.041	0.195	0.037	0.400	0.399	0.041	0.202	0.042	1.04	1.05	
平均值 $\bar{x}_i$ (μg/L)		0.204	0.040	0.199	0.039	0.398	0.397	0.041	0.202	0.041	1.04	1.05	
加标量 (μg/L)		0.10	0.02	0.10	0.02	0.20	0.20	0.02	0.10	0.02	0.50	0.50	
加标回收率 P_i (%)		104	100	99.0	95.0	99.0	98.5	105	102	105	108	110	

附表1-49 低浓度样品加标测试数据

验证单位： 广西壮族自治区海洋环境监测中心站

测试日期： 2024.8.6-2024.8.7

平行号		试样元素											备注
		Cu	Pb	Zn	Cd	Fe	Mn	Co	Ni	V	Cr	Mo	
测定结果 (μg/L)	1	0.223	0.046	0.208	0.045	0.424	0.453	0.048	0.261	0.043	0.973	1.02	
	2	0.218	0.044	0.217	0.044	0.434	0.451	0.047	0.265	0.042	0.949	1.04	
	3	0.227	0.042	0.2	0.042	0.435	0.448	0.047	0.263	0.042	0.929	1.04	
	4	0.219	0.043	0.201	0.044	0.457	0.469	0.049	0.265	0.042	0.948	1.06	
	5	0.219	0.045	0.212	0.046	0.448	0.464	0.049	0.261	0.042	0.998	1.04	
	6	0.225	0.045	0.192	0.046	0.451	0.482	0.048	0.261	0.041	0.985	1.04	
平均值 $\bar{x}_i$ (μg/L)		0.222	0.044	0.205	0.045	0.442	0.461	0.048	0.263	0.042	0.964	1.04	
加标前平均浓度 (μg/L)		0.122	0.023	0.103	0.024	0.236	0.254	0.027	0.159	0.022	0.469	0.509	
加标量 (μg/L)		0.10	0.02	0.10	0.02	0.20	0.20	0.02	0.10	0.02	0.50	0.50	
加标回收率 P_i (%)		99.8	106	102	103	103	104	105	104	100	98.9	106	

附表1-50 低浓度样品加标测试数据

验证单位：广东省广州生态环境监测中心站

测试日期：2024.06.05；2024.07.16；2024.07.25

平行号		试样元素											备注
		Cu	Pb	Zn	Cd	Fe	Mn	Co	Ni	V	Cr	Mo	
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	0.203	0.038	0.199	0.039	0.399	0.394	0.040	0.206	0.041	1.00	0.961	
	2	0.202	0.038	0.201	0.039	0.409	0.393	0.040	0.209	0.041	1.08	1.00	
	3	0.201	0.037	0.207	0.040	0.413	0.390	0.040	0.201	0.041	1.06	0.949	
	4	0.203	0.037	0.207	0.040	0.402	0.389	0.040	0.205	0.042	1.10	0.933	
	5	0.201	0.037	0.211	0.040	0.400	0.388	0.039	0.208	0.041	1.07	0.920	
	6	0.201	0.037	0.201	0.040	0.410	0.385	0.040	0.212	0.041	1.02	1.04	
平均值 $\bar{x}_i$ ($\mu\text{g/L}$)		0.202	0.037	0.204	0.040	0.406	0.390	0.040	0.207	0.041	1.06	0.967	
加标前平均浓度 ($\mu\text{g/L}$)		0.098	0.017	0.103	0.020	0.205	0.198	0.019	0.102	0.021	0.548	0.451	
加标量 ($\mu\text{g/L}$)		0.10	0.02	0.10	0.02	0.20	0.20	0.02	0.10	0.02	0.50	0.50	
加标回收率 P_i (%)		104	100	101	100	100	96.0	105	105	100	102	103	

附表1-51 低浓度样品加标测试数据

验证单位: 山东省青岛生态环境监测中心

测试日期: 2024.5.24-2.24.6.6

平行号		试样元素											备注
		Cu	Pb	Zn	Cd	Fe	Mn	Co	Ni	V	Cr	Mo	
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	0.178	0.075	0.290	0.042	0.554	0.462	0.047	0.239	0.046	1.05	0.894	
	2	0.204	0.066	0.305	0.043	0.915	0.451	0.044	0.247	0.043	0.946	0.913	
	3	0.164	0.081	0.262	0.038	0.712	0.456	0.035	0.245	0.046	0.960	0.921	
	4	0.188	0.073	0.330	0.039	0.758	0.481	0.039	0.235	0.039	0.930	0.962	
	5	0.208	0.071	0.330	0.041	0.916	0.483	0.042	0.241	0.053	0.986	0.891	
	6	0.204	0.064	0.309	0.038	0.629	0.489	0.044	0.229	0.045	0.994	0.941	
平均值 $\bar{x}_i$ ($\mu\text{g/L}$)		0.191	0.072	0.304	0.040	0.747	0.470	0.042	0.239	0.045	0.977	0.920	
加标前平均浓度 ($\mu\text{g/L}$)		0.0804	0.0476	0.1776	0.0183	0.4964	0.2335	0.0194	0.1197	0.0298	0.4926	0.489	
加标量 ($\mu\text{g/L}$)		0.10	0.02	0.10	0.02	0.20	0.20	0.02	0.10	0.02	0.50	0.50	
加标回收率 P_i (%)		111	121	127	109	126	118	112	120	77.5	96.8	86.3	

附表1-52 低浓度样品加标测试数据

验证单位：江苏省环境监测中心

测试日期：2024.5.10-2024.6.14

平行号		试样元素											备注
		Cu	Pb	Zn	Cd	Fe	Mn	Co	Ni	V	Cr	Mo	
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	0.146	0.053	0.209	0.037	0.521	0.371	0.036	0.175	0.034	0.925	1.10	
	2	0.147	0.051	0.204	0.037	0.481	0.351	0.036	0.171	0.034	0.988	1.16	
	3	0.167	0.050	0.221	0.033	0.505	0.373	0.036	0.161	0.038	0.990	1.26	
	4	0.167	0.050	0.223	0.034	0.544	0.340	0.035	0.184	0.038	0.980	1.18	
	5	0.158	0.053	0.198	0.039	0.500	0.361	0.033	0.165	0.039	1.03	1.21	
	6	0.159	0.049	0.192	0.040	0.528	0.284	0.035	0.178	0.037	1.00	1.23	
平均值 $\bar{x}_i$ ($\mu\text{g/L}$)		0.157	0.051	0.208	0.037	0.513	0.347	0.035	0.172	0.037	0.986	1.19	
加标前平均浓度 ($\mu\text{g/L}$)		0.085	0.029	0.108	0.021	0.288	0.176	0.016	0.082	0.021	0.464	0.673	
加标量 ($\mu\text{g/L}$)		0.10	0.02	0.10	0.02	0.20	0.20	0.02	0.10	0.02	0.50	0.50	
加标回收率 P_i (%)		72.0	112	99.5	78.7	112	85.4	95.4	90.6	77.1	105	104	

附表1-53 低浓度样品加标测试数据

验证单位：天津市生态环境监测中心

测试日期：2024.05.16-2024.05.28

平行号		试样元素											备注
		Cu	Pb	Zn	Cd	Fe	Mn	Co	Ni	V	Cr	Mo	
测定结果 (μg/L)	1	0.20	0.04	0.20	0.039	0.39	0.39	0.04	0.21	0.04	0.99	0.98	
	2	0.21	0.04	0.21	0.039	0.39	0.40	0.04	0.21	0.04	0.98	1.01	
	3	0.19	0.04	0.19	0.040	0.38	0.38	0.04	0.20	0.04	0.98	0.98	
	4	0.19	0.04	0.19	0.040	0.38	0.38	0.04	0.19	0.04	0.94	0.96	
	5	0.20	0.04	0.20	0.040	0.39	0.39	0.04	0.20	0.04	0.96	0.96	
	6	0.21	0.04	0.20	0.039	0.40	0.41	0.04	0.21	0.04	0.97	0.97	
平均值 $\bar{x}_i$ (μg/L)		0.20	0.04	0.20	0.040	0.39	0.39	0.04	0.20	0.04	0.97	0.98	
加标前平均浓度 (μg/L)		0.10	0.02	0.10	0.021	0.19	0.19	0.02	0.10	0.02	0.51	0.51	
加标量 (μg/L)		0.10	0.02	0.10	0.02	0.20	0.20	0.02	0.10	0.02	0.50	0.50	
加标回收率 P_i (%)		100	100	100	95.0	100	100	100	100	100	92.0	94.0	

1.4.2 中浓度正确度测试数据

6 家验证实验室中浓度正确度测试结果见附表 1-54~1-59。

附表1-54 中浓度样品加标测试数据

验证单位： 海南省生态环境监测中心

测试日期： 2024.6.28

平行号		试样元素											备注
		Cu	Pb	Zn	Cd	Fe	Mn	Co	Ni	V	Cr	Mo	
测定结果 (μg/L)	1	9.85	9.36	9.74	9.66	9.74	9.81	9.87	9.89	9.93	10.0	9.74	
	2	9.71	9.27	9.52	9.61	9.71	9.59	9.75	9.70	10.0	10.1	10.1	
	3	9.81	9.26	9.72	9.59	9.83	9.73	9.69	9.62	9.96	10.2	9.99	
	4	9.78	9.31	9.78	9.60	9.92	9.68	9.74	9.77	9.97	10.3	10.1	
	5	9.91	9.41	9.88	9.72	10.1	9.88	9.88	9.81	10.1	10.0	9.84	
	6	9.81	9.27	9.56	9.63	9.74	9.66	9.71	9.69	9.98	10.0	10.0	
平均值 $\bar{x}_i$ (μg/L)		9.81	9.31	9.70	9.64	9.84	9.73	9.77	9.75	10.0	10.1	10.0	
加标量 (μg/L)		5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	
加标回收率 P_i (%)		98.1	93.1	97.0	96.4	98.4	97.3	97.7	97.5	100	101	100	

附表1-55 中浓度样品加标测试数据

验证单位： 广西壮族自治区海洋环境监测中心站
测试日期： 2024.8.6-2024.8.7

平行号		试样元素											备注
		Cu	Pb	Zn	Cd	Fe	Mn	Co	Ni	V	Cr	Mo	
测定结果 (μg/L)	1	9.73	10.8	11.8	11.7	10.4	11.3	10.1	10.3	11.0	10.0	9.63	
	2	9.46	11.0	11.6	11.5	10.6	11.2	9.96	10.4	11.2	10.3	9.73	
	3	9.24	10.2	11.0	10.9	9.92	10.7	9.52	9.81	10.8	9.99	9.98	
	4	10.3	10.6	12.5	11.9	9.93	11.8	11.3	10.8	10.8	10.6	9.83	
	5	10.2	10.7	12.6	12.1	10.3	11.9	11.3	10.8	11.0	10.6	10.1	
	6	9.96	10.5	12.7	12.0	10.4	12.0	11.3	10.6	10.8	10.3	10.0	
平均值 $\bar{x}_i$ (μg/L)		9.82	10.6	12.0	11.7	10.3	11.5	10.6	10.5	10.9	10.3	9.88	
加标前平均浓度 (μg/L)		5.18	5.30	6.03	5.88	5.05	5.95	5.22	5.82	5.51	5.02	4.76	
加标量 (μg/L)		5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	
加标回收率 P_i (%)		92.7	107	120	116	104	111	107	92.6	108	106	102	

附表1-56 中浓度样品加标测试数据

验证单位：广东省广州生态环境监测中心站

测试日期：2024.06.05 ； 2024.07.16； 2024.07.25

平行号		试样元素											备注
		Cu	Pb	Zn	Cd	Fe	Mn	Co	Ni	V	Cr	Mo	
测定结果 (μg/L)	1	10.2	10.1	10.3	10.3	9.82	10.2	10.3	10.2	10.3	10.5	10.2	
	2	10.5	10.1	10.4	10.3	9.77	10.4	10.4	10.5	10.3	10.2	10.0	
	3	10.8	10.3	10.4	10.3	9.87	10.4	10.5	10.5	10.4	10.1	10.1	
	4	10.8	10.1	10.2	10.3	9.95	10.4	10.4	10.4	10.1	10.2	10.2	
	5	10.8	10.3	10.3	10.2	9.90	10.5	10.6	10.3	10.4	10.5	10.0	
	6	10.8	10.1	10.4	10.3	9.82	10.5	10.4	10.4	10.2	10.0	10.0	
平均值 $\bar{x}_i$ (μg/L)		10.6	10.2	10.3	10.3	9.86	10.4	10.4	10.4	10.3	10.3	10.1	
加标前平均浓度 (μg/L)		5.08	4.98	5.06	4.98	4.91	4.88	4.97	5.09	5.04	5.05	4.90	
加标量 (μg/L)		5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	
加标回收率 P_i (%)		110	104	105	106	99.0	110	109	106	105	105	104	

附表1-57 中浓度样品加标测试数据

验证单位：山东省青岛生态环境监测中心

测试日期：2024.5.24-2.24.6.6

平行号		试样元素											备注
		Cu	Pb	Zn	Cd	Fe	Mn	Co	Ni	V	Cr	Mo	
测定结果 (μg/L)	1	10.0	10.3	10.8	9.78	9.67	10.4	10.1	10.2	10.2	9.58	9.15	
	2	9.94	10.1	10.4	9.63	9.99	10.3	10.0	9.95	10.3	9.55	9.20	
	3	10.1	10.0	10.2	9.48	10.4	10.5	10.0	9.81	10.6	9.56	9.18	
	4	9.91	10.2	10.5	9.38	9.94	10.2	9.84	10.0	10.5	9.36	9.44	
	5	10.4	10.3	10.8	9.82	10.8	10.4	10.1	10.4	11.0	9.63	9.32	
	6	10.0	10.0	10.3	9.35	10.6	9.95	9.58	9.85	10.3	9.30	9.28	
平均值 $\bar{x}_i$ (μg/L)		10.1	10.2	10.5	9.57	10.2	10.3	9.94	10.0	10.5	9.50	9.26	
加标前平均浓度 (μg/L)		4.539	4.965	5.438	4.816	6.064	5.298	4.997	5.098	4.839	4.776	4.489	
加标量 (μg/L)		5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	
加标回收率 P_i (%)		110	104	101	95.1	83.4	100	98.8	98.7	113	94.4	95.5	

附表1-58 中浓度样品加标测试数据

验证单位：江苏省环境监测中心

测试日期：2024.5.10-2024.5.16

平行号		试样元素											备注
		Cu	Pb	Zn	Cd	Fe	Mn	Co	Ni	V	Cr	Mo	
测定结果 (μg/L)	1	10.0	10.0	10.0	10.1	10.2	9.74	9.84	10.2	9.93	10.1	10.4	
	2	10.7	9.73	10.7	10.3	10.4	10.2	10.0	9.65	9.66	10.5	10.9	
	3	11.4	9.72	10.7	9.45	9.88	10.3	9.04	9.53	10.1	10.6	11.5	
	4	11.6	10.2	10.7	9.61	9.12	9.67	9.69	9.77	9.91	10.6	11.2	
	5	10.8	10	11.1	10.2	8.70	10.1	10.1	9.39	8.68	10.7	11.5	
	6	10.6	9.78	10.5	9.32	8.02	9.4	9.24	9.41	9.04	10.7	11.3	
平均值 $\bar{x}_i$ (μg/L)		10.9	9.91	10.6	9.82	9.40	9.89	9.66	9.65	9.55	10.5	11.1	
加标前平均浓度 (μg/L)		5.02	4.94	5.19	4.92	4.57	4.83	4.63	4.86	5.05	5.12	5.48	
加标量 (μg/L)		5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	
加标回收率 P_i (%)		117	99.4	108	98.0	96.6	101	101	95.8	90.1	108	113	

附表1-59 中浓度样品加标测试数据

验证单位：天津市生态环境监测中心

测试日期：2024.05.16-2024.05.28

平行号		试样元素											备注
		Cu	Pb	Zn	Cd	Fe	Mn	Co	Ni	V	Cr	Mo	
测定结果 (μg/L)	1	9.73	10.1	9.89	10.0	9.16	9.84	9.87	9.71	9.74	9.31	9.07	
	2	9.51	9.76	9.65	9.73	8.96	9.66	9.64	9.52	9.65	9.74	9.59	
	3	9.72	9.85	9.95	9.90	9.12	9.92	9.90	9.78	9.90	9.81	9.60	
	4	9.64	9.87	9.89	9.90	9.09	10.0	9.92	9.73	9.88	9.73	9.31	
	5	9.67	9.80	9.66	9.70	9.11	10.0	9.88	9.76	9.87	9.73	9.48	
	6	9.69	9.85	10.0	9.92	9.15	10.0	10.0	9.82	9.93	9.59	9.47	
平均值 $\bar{x}_i$ (μg/L)		9.66	9.87	9.84	9.86	9.10	9.90	9.87	9.72	9.83	9.65	9.42	
加标前平均浓度 (μg/L)		5.28	4.95	5.49	5.24	5.39	5.49	5.36	5.33	5.40	5.29	4.98	
加标量 (μg/L)		5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	
加标回收率 P_i (%)		87.6	98.4	87.0	92.4	74.2	88.2	90.2	87.8	88.6	87.2	88.8	

1.4.3 高浓度正确度测试数据

6 家验证实验室高浓度正确度测试结果见附表 1-60~1-65。

附表1-60 高浓度样品加标测试数据

验证单位：海南省生态环境监测中心
测试日期：2024.6.28

平行号		试样元素											备注
		Cu	Pb	Zn	Cd	Fe	Mn	Co	Ni	V	Cr	Mo	
测定结果 (μg/L)	1	39.2	40.5	39.9	39.2	39.5	39.2	39.1	39.3	39.7	41.0	39.8	
	2	38.9	39.8	38.9	38.5	38.5	39.1	38.4	38.9	40.3	40.9	40.1	
	3	39.5	41.4	39.7	39.3	39.8	39.4	39.1	39.4	40.7	40.8	40.0	
	4	38.4	40.0	38.3	38.2	38.4	38.3	37.8	38.5	39.6	40.7	40.4	
	5	38.2	40.7	39.0	38.7	38.9	38.8	38.6	38.8	39.9	40.4	40.7	
	6	38.9	40.9	39.3	38.7	38.9	38.7	38.3	39.1	40.1	40.4	40.0	
平均值 $\bar{x}_i$ (μg/L)		38.9	40.6	39.2	38.8	39.0	38.9	38.6	39.0	40.1	40.7	40.2	
加标量 (μg/L)		20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	
加标回收率 P_i (%)		97.3	101	98.0	97.0	97.5	97.3	96.5	97.5	100	102	101	

附表1-61 高浓度样品加标测试数据

验证单位： 广西壮族自治区海洋环境监测中心站

测试日期： 2024.8.6-2024.8.7

平行号		试样元素											备注
		Cu	Pb	Zn	Cd	Fe	Mn	Co	Ni	V	Cr	Mo	
测定结果 (μg/L)	1	38.3	43.4	43.7	44.9	40.0	42.4	40.9	37.9	38.1	40.5	41.3	
	2	37.9	42.9	43.1	44.2	39.7	42.0	40.3	37.4	37.3	40.3	40.7	
	3	36.8	44.5	42.3	43.3	39.9	41.3	39.4	38.0	38.3	40.3	40.9	
	4	37.4	44.0	42.2	43.4	39.2	40.7	39.2	37.5	37.5	40.6	41.1	
	5	37.3	44.0	41.7	42.9	39.0	40.3	39.1	37.1	37.1	40.3	41.4	
	6	37.3	43.8	41.7	42.9	39.1	40.1	38.7	37.4	37.5	40.4	41.5	
平均值 $\bar{x}_i$ (μg/L)		37.5	43.8	42.5	43.6	39.5	41.1	39.6	37.5	37.6	40.4	41.1	
加标前平均浓度 (μg/L)		18.46	20.89	22.82	22.98	18.84	22.54	21.51	19.13	19.00	20.05	19.68	
加标量 (μg/L)		20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	
加标回收率 P_i (%)		95.2	114	98.2	103	103	93.0	90.4	92.0	93.2	102	107	

附表1-62 高浓度样品加标测试数据

验证单位：广东省广州生态环境监测中心站

测试日期：2024.06.05 ； 2024.07.16； 2024.07.25

平行号		试样元素											备注
		Cu	Pb	Zn	Cd	Fe	Mn	Co	Ni	V	Cr	Mo	
测定结果 (μg/L)	1	41.9	40.9	40.5	40.6	40.9	42.0	43.0	41.3	41.1	40.5	42.2	
	2	42.5	40.4	41.3	40.7	41.6	41.6	43.9	41.7	40.8	40.3	41.0	
	3	43.0	39.7	40.4	40.1	39.8	41.5	43.0	40.9	40.3	40.8	42.0	
	4	42.6	40.0	40.2	40.1	40.8	41.6	43.1	40.7	40.3	40.3	41.2	
	5	42.6	39.9	40.5	40.9	40.4	42.0	42.3	40.4	40.5	40.8	41.1	
	6	42.3	39.8	40.3	39.6	39.8	41.6	42.8	39.5	40.5	41.5	41.4	
平均值 $\bar{x}_i$ (μg/L)		42.5	40.2	40.5	40.3	40.6	41.7	43.0	40.8	40.6	40.7	41.5	
加标前平均浓度 (μg/L)		20.9	20.2	20.6	20.3	19.8	20.1	20.2	20.7	20.2	20.6	20.2	
加标量 (μg/L)		20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	
加标回收率 P_i (%)		108	100	100	100	104	108	114	100	102	100	106	

附表1-63 高浓度样品加标测试数据

验证单位: 山东省青岛生态环境监测中心

测试日期: 2024.5.24-2.24.6.6

平行号		试样元素											备注
		Cu	Pb	Zn	Cd	Fe	Mn	Co	Ni	V	Cr	Mo	
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	39.3	38.5	37.1	36.3	39.3	38.5	38.4	37.5	39.0	40.2	38.8	
	2	40.2	40.1	37.9	37.2	41.2	39.9	38.8	38.6	40.1	40.0	37.3	
	3	42.2	42.6	40.2	39.2	43.5	42.0	40.7	41.5	43.3	40.0	37.9	
	4	38.9	38.4	37.0	36.3	41.2	39.4	37.7	38.8	40.7	40.1	38.1	
	5	40.6	40.7	38.1	36.6	42.9	40.1	39.5	39.3	41.8	39.3	38.7	
	6	41.3	42.2	40.0	38.1	44.9	41.0	39.9	40.9	43.1	40.0	39.3	
平均值 $\bar{x}_i$ ($\mu\text{g/L}$)		40.4	40.4	38.4	37.3	42.2	40.2	39.2	39.4	41.3	39.9	38.3	
加标前平均浓度 ($\mu\text{g/L}$)		20.76	20.08	19.10	18.61	20.44	20.27	19.69	19.73	20.75	19.28	18.25	
加标量 ($\mu\text{g/L}$)		20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	
加标回收率 P_i (%)		98.3	102	96.3	93.2	109	99.4	97.3	98.5	103	103	100	

附表1-64 高浓度样品加标测试数据

验证单位：江苏省环境监测中心

测试日期：2024.5.10-2024.5.16

平行号		试样元素											备注
		Cu	Pb	Zn	Cd	Fe	Mn	Co	Ni	V	Cr	Mo	
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	45.3	43.3	40.2	41.8	42.0	41.9	41.9	44.0	42.3	39.5	43.1	
	2	41.7	42.0	45.4	44.5	47.2	42.2	44.5	41.4	42.3	39.8	42.4	
	3	44.7	42.3	44.4	44.5	46.4	44.7	44.9	42.6	42.2	40.7	43.7	
	4	45.6	43.7	42.0	41.9	43.1	42.7	42.7	44.5	44.3	41.2	44.3	
	5	44.4	40.8	43.6	44.4	42.2	42.1	45.3	41.6	42.6	41.6	44.8	
	6	44.3	42.8	43.6	41.5	45.3	42.9	40.3	43.2	43.8	43.0	46.4	
平均值 $\bar{x}_i$ ($\mu\text{g/L}$)		44.3	42.5	43.2	43.1	44.4	42.7	43.2	42.9	42.9	41.0	44.1	
加标前平均浓度 ($\mu\text{g/L}$)		22.60	20.48	21.05	19.70	21.10	19.42	19.80	19.52	19.82	20.80	23.457	
加标量 ($\mu\text{g/L}$)		20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	
加标回收率 P_i (%)		109	110	111	117	116	117	117	117	115	101	103	

附表1-65 高浓度样品加标测试数据

验证单位：天津市生态环境监测中心

测试日期：2024.05.16-2024.05.28

平行号		试样元素											备注
		Cu	Pb	Zn	Cd	Fe	Mn	Co	Ni	V	Cr	Mo	
测定结果 (μg/L)	1	38.8	40.2	40.1	40.0	36.5	39.7	39.6	39.1	39.9	37.1	35.9	
	2	38.5	40.0	40.0	39.6	35.6	39.5	39.4	38.8	40.0	38.2	37.6	
	3	38.5	39.5	40.2	39.5	35.6	39.4	39.5	39.1	39.7	38.5	37.3	
	4	38.8	39.4	40.3	39.9	36.0	39.9	40.3	39.5	40.2	38.3	37.7	
	5	38.6	39.2	39.6	39.2	35.7	39.6	39.6	39.0	39.9	37.8	36.0	
	6	39.1	39.6	40.1	39.8	35.9	39.8	39.6	39.5	40.2	38.1	36.6	
平均值 $\bar{x}_i$ (μg/L)		38.7	39.7	40.1	39.7	35.9	39.7	39.7	39.2	40.0	38.0	36.9	
加标前平均浓度 (μg/L)		19.5	19.9	20.0	19.9	18.2	20.0	20.0	19.7	20.1	19.4	19.9	
加标量 (μg/L)		20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	
加标回收率 P_i (%)		96.0	99.0	100	99.0	88.5	98.0	98.5	97.5	99.5	93.0	85.0	

2 方法验证数据汇总

2.1 方法检出限、测定下限汇总

采用高纯氯化钠配制盐度为 30 基体溶液加标的方法,平行测定 7 次,根据公式 $MDL=S \times t_{(n-1,0.99)}$ 计算各元素方法检出限。根据 6 家验证实验室确定的方法检出限,以 6 家验证实验室及标准编制单位实验室检出限最大值作为本标准的方法检出限。各个金属元素的方法检出限为 0.01 $\mu\text{g/L}$ ~0.30 $\mu\text{g/L}$,测定下限为 0.04 $\mu\text{g/L}$ ~1.20 $\mu\text{g/L}$ 。详见附表 2-1。

附表 2-1 方法检出限和测定下限

序号	元素名称	检出限	测定下限
1	Cr	0.1	0.4
2	Mo	0.1	0.4
3	Cu	0.05	0.2
4	Pb	0.02	0.08
5	Zn	0.07	0.28
6	Cd	0.02	0.08
7	Ni	0.03	0.12
8	Fe	0.3	1.2
9	Mn	0.09	0.36
10	Co	0.02	0.08
11	V	0.02	0.08

2.2 方法精密度数据汇总

6 家实验室分别对 Pb、Co 浓度为 0.02 $\mu\text{g/L}$ ~0.06 $\mu\text{g/L}$,Cd 浓度为 0.05 $\mu\text{g/L}$ ~0.15 $\mu\text{g/L}$,Cr 浓度为 0.3 $\mu\text{g/L}$ ~1.0 $\mu\text{g/L}$,Cu、Zn、Ni、V、Fe、Mn 浓度为 0.5 $\mu\text{g/L}$ ~1.5 $\mu\text{g/L}$,Mo 浓度为 5 $\mu\text{g/L}$ ~10 $\mu\text{g/L}$ 的实际非统一样品进行 6 次重复测定,实验室内相对标准偏差范围为 0.00%~23%。

6 家实验室分别对 Pb、Co、Cd、Cr、Cu、Zn、Ni、V、Fe、Mn 浓度为 5 $\mu\text{g/L}$ ~10 $\mu\text{g/L}$,Mo 浓度为 10 $\mu\text{g/L}$ ~20 $\mu\text{g/L}$ 的实际非统一样品进行 6 次重复测定,实验室内相对标准偏差范围为 0.30%~4.6%。

6 家实验室分别对 Pb、Co、Cd、Cr、Cu、Zn、Ni、V、Fe、Mn、Mo 浓度为 35 $\mu\text{g/L}$ ~45 $\mu\text{g/L}$ 的实际非统一样品进行 6 次重复测定,实验室内相对标准偏差范围为 0.29%~4.8%。精密度验证分析结果见附表 2-2。

附表 2-2 方法的精密度汇总表

序号	元素	浓度范围 ($\mu\text{g/L}$)	平均值 ($\mu\text{g/L}$)	实验室内相对标准偏差 (%)
实际海水和含盐地表水样品, Pb、Co 浓度为 0.02 $\mu\text{g/L}$ ~0.05 $\mu\text{g/L}$, Cd 浓度为 0.05 $\mu\text{g/L}$ ~0.15 $\mu\text{g/L}$, Cr 浓度为 0.3 $\mu\text{g/L}$ ~1.0 $\mu\text{g/L}$, Cu、Zn、Ni、V、Fe、Mn 浓度为 0.5 $\mu\text{g/L}$ ~1.5 $\mu\text{g/L}$, Mo 浓度为 5 $\mu\text{g/L}$ ~10 $\mu\text{g/L}$ 。				
1	Cr	0.3~1.0	0.655	1.1~4.6
2	Mo	5~10	7.43	0.63~7.0
3	Cu	0.5~1.5	1.07	0.46~7.7
4	Pb	0.02~0.06	0.040	0.89~23

序号	元素	浓度范围 (μg/L)	平均值 (μg/L)	实验室内相对标准偏差 (%)
5	Zn	0.5~1.5	1.02	0.50~9.2
6	Cd	0.05~0.15	0.087	0.89~5.6
7	Ni	0.5~1.5	0.961	0.43~6.0
8	Fe	0.5~1.5	0.962	0.080~12
9	Mn	0.5~1.5	1.17	0.38~4.4
10	Co	0.02~0.06	0.036	0.00~13
11	V	0.5~1.5	1.21	0.31~5.9
实际海水样品和含盐地表水样品, Pb、Co、Cd、Cr、Cu、Zn、Ni、V、Fe、Mn浓度为5 μg/L~10 μg/L, Mo浓度为10 μg/L~20 μg/L。				
1	Cr	5~10	7.50	0.93~3.4
2	Mo	10~20	13.9	0.75~3.2
3	Cu	5~10	7.26	0.72~2.5
4	Pb	5~10	6.27	0.57~2.9
5	Zn	5~10	7.48	0.36~4.6
6	Cd	5~10	7.08	0.90~3.6
7	Ni	5~10	7.15	0.87~3.5
8	Fe	5~10	7.17	0.86~4.4
9	Mn	5~10	7.40	0.86~2.4
10	Co	5~10	6.91	0.51~3.0
11	V	5~10	7.84	0.30~3.5
实际海水和含盐地表水样品, 浓度为35 μg/L~45 μg/L。				
1	Cr	35~45	39.4	0.61~3.2
2	Mo	35~45	40.4	0.38~1.8
3	Cu	35~45	40.7	0.63~2.7
4	Pb	35~45	39.4	0.29~4.5
5	Zn	35~45	40.9	0.39~3.0
6	Cd	35~45	39.4	0.44~4.7
7	Ni	35~45	39.8	0.45~4.1
8	Fe	35~45	40.1	0.60~4.3
9	Mn	35~45	40.6	0.42~4.8
10	Co	35~45	39.6	0.66~3.4
11	V	35~45	40.8	0.56~3.4

2.3 方法正确度数据汇总

6家实验室分别对Pb、Cd、Co、V浓度为0.02 μg/L, 加标浓度为0.02 μg/L; Cu、Zn、Ni浓度为0.1 μg/L, 加标浓度为0.1 μg/L; Fe、Mn浓度为0.2 μg/L, 加标浓度为0.2 μg/L; Cr、Mo浓度为0.5 μg/L, 加标浓度为0.5 μg/L的统一样品进行6次重复测定, 加标回收率范围为72.0%~127%, 加标回收率最终值范围为93.3%±25.0%~110%±19.5%。

6家实验室分别对11种元素浓度为5 μg/L, 加标浓度为5 μg/L的统一样品进行6次重复测定, 加标回收率范围为74.2%~120%, 加标回收率最终值范围为92.5%±22.8%~105%±23.3%。

6家实验室分别对11种元素浓度为20 μg/L, 加标浓度为20 μg/L的统一样品进行6次重复测定, 加标回收率范围为85.0%~121%, 加标回收率最终值范围为102%±21.3%~107%±19.0%。正确度验证分析结果见附表2-3。

附表 2-3 方法的正确度汇总表

序号	元素	平均样品浓度(μg/L)	加标回收率范围 (%)	$\bar{P}$ (%)	$S_{\bar{P}}$ (%)	加标回收率最终值 (%)
加标浓度: Pb、Cd、Co、V浓度为0.02 μg/L, 加标浓度为0.02 μg/L; Cu、Zn、Ni浓度为0.1 μg/L, 加标浓度为0.1 μg/L; Fe、Mn浓度为0.2 μg/L, 加标浓度为0.2 μg/L; Cr、Mo浓度为0.5 μg/L, 加标浓度为0.5 μg/L。						
1	Cr	1.00	92.0~108	100	7.2	100±11.6
2	Mo	1.02	86.3~110	101	8.8	101±17.5
3	Cu	0.20	72.0~111	99.5	14.3	99.5±28.6
4	Pb	0.05	100~121	110	9.7	110±19.5
5	Zn	0.22	99.0~127	105	11.0	105±22.0
6	Cd	0.04	78.7~109	97.2	10.6	97.2±21.3
7	Ni	0.21	90.6~120	103	9.4	103±18.8
8	Fe	0.48	99.0~126	107	10.6	107±21.2
9	Mn	0.41	85.4~118	100	10.8	100±21.5
10	Co	0.04	95.4~112	104	5.5	104±11.0
11	V	0.04	77.1~105	93.3	12.5	93.3±25.0
加标浓度: 元素浓度为5.00 μg/L, 加标浓度为5.00 μg/L。						
1	Cr	10.1	87.2~108	100	8.0	100±16.0
2	Mo	9.96	88.8~113	100	8.2	100±16.4
3	Cu	10.1	87.6~117	105	11.7	105±23.3
4	Pb	10.0	98.4~106	102	3.0	102±6.0
5	Zn	10.5	87.0~120	104	10.7	104±21.4
6	Cd	10.1	92.4~116	101	8.8	101±17.6
7	Ni	10.0	87.8~106	96.5	6.1	96.5±12.2
8	Fe	9.78	74.2~104	92.5	11.4	92.5±22.8
9	Mn	10.3	88.2~111	101	8.4	101±16.9
10	Co	10.0	90.2~109	101	6.8	101±13.6
11	V	10.2	88.6~113	101	9.8	101±19.6
加标浓度: 元素浓度为20.0 μg/L, 加标浓度为20.0 μg/L。						
1	Cr	40.1	93.0~103	100	3.7	100±7.3
2	Mo	40.4	85.0~107	100	8.0	100±16.1
3	Cu	40.4	95.2~109	101	6.1	101±12.2
4	Pb	41.2	98.3~121	107	9.5	107±19.0
5	Zn	40.6	96.3~111	100	5.5	100±11.0
6	Cd	40.5	93.2~117	102	8.3	102±16.5
7	Ni	39.8	92.0~117	100	8.6	100±17.1
8	Fe	40.2	88.5~116	103	9.4	103±18.8
9	Mn	40.7	93.0~117	102	8.8	102±17.6
10	Co	40.6	90.4~117	102	10.7	102±21.3
11	V	40.4	93.1~115	102	7.2	102±14.4

3 方法验证结论

3.1 验证过程中异常值的解释、更正或删除的情况及理由

异常值的检验和处理按照 GB/T 6379.6-2009 标准执行。在统计分析时未发现异常值。

3.2 各测试水平方法特性指标的最终结果

(1) 方法检出限和测定下限

6 家验证实验室验证结果表明, 各个金属元素的方法检出限为 $0.01\ \mu\text{g/L}$ ~ $0.30\ \mu\text{g/L}$, 测定下限为 $0.04\ \mu\text{g/L}$ ~ $1.20\ \mu\text{g/L}$ 。

(2) 加标回收率最终值

6 家验证实验室正确度验证结果表明, 各个金属元素不同浓度加标回收率最终值范围为 $93.3\%\pm 25.0\%$ ~ $110\%\pm 19.5\%$ 。

3.3 方法各项特性指标是否达到预期要求

方法验证结果显示, 方法均具有较好的精密度和正确度。方法各项特性指标均能达到预期要求。

3.4 各验证实验室达到的方法质控指标范围

(1) 精密度

根据表 2-2, 各类水体平行样测定的相对偏差范围为 0.0% ~ 22.7% , 因此本标准拟规定每 20 个样品或每批次样品 (少于 20 个) 至少测定一个平行样, 平行样中高于定量限测定结果的相对偏差应在 $\pm 30\%$ 以内。

(2) 正确度

根据附表 2-3, 加标回收率范围为 72.0% ~ 127% , 每批样品应至少分析 1 个基体加标, 测定的加标回收率应在 70% ~ 130% 之间。

3.5 根据各验证实验室提出的对方法的各种意见, 考虑是否对方法进行改进及理由。

各验证实验室均按照验证方案要求顺利完成方法验证工作, 未提出改进建议。