

# 中华人民共和国国家生态环境标准

HJ 1453—2026

## 水质 铜、铅、镉、镍、铬的测定 石墨炉原子吸收分光光度法

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

本电子版为正式标准文件，由生态环境部环境标准研究所审校排版。

2026-01-20发布

2026-05-01实施

生态环境部 发布

目 次

前言 ..... II

1 适用范围 ..... 1

2 规范性引用文件..... 1

3 术语和定义 ..... 1

4 方法原理 ..... 1

5 干扰和消除 ..... 2

6 试剂和材料 ..... 2

7 仪器和设备 ..... 4

8 样品 ..... 4

9 分析步骤 ..... 5

10 结果计算与表示..... 6

11 准确度..... 7

12 质量保证和质量控制..... 7

13 注意事项 ..... 8

附录A（资料性附录） 标准加入法..... 9

附录B（资料性附录） 方法的精密度和正确度 ..... 11

## 前 言

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

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

本标准首次发布。

本标准的附录 A 和附录 B 为资料性附录。

本标准由生态环境部生态环境监测司、法规与标准司组织制订。

本标准主要起草单位：辽宁省生态环境监测中心、辽宁省铁岭生态环境监测中心。

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

本标准生态环境部 2026 年 1 月 20 日批准。

本标准自 2026 年 5 月 1 日起实施。

本标准由生态环境部解释。

# 水质 铜、铅、镉、镍、铬的测定

## 石墨炉原子吸收分光光度法

警告：实验中使用的硝酸具有强腐蚀性和强氧化性，盐酸具有强烈的腐蚀性和刺激性，试剂配制和样品前处理应在通风橱内操作；操作时应按要求佩戴防护器具，避免接触皮肤和衣物。

### 1 适用范围

本标准规定了测定水中铜、铅、镉、镍、铬的石墨炉原子吸收分光光度法。

本标准适用于地表水、地下水、生活污水和工业废水中铜、铅、镉、镍、铬的测定。

总铜、总铅、总镉、总镍和总铬的方法检出限分别为 0.9  $\mu\text{g/L}$ 、0.7  $\mu\text{g/L}$ 、0.09  $\mu\text{g/L}$ 、1  $\mu\text{g/L}$  和 0.6  $\mu\text{g/L}$ ，测定下限分别为 3.6  $\mu\text{g/L}$ 、2.8  $\mu\text{g/L}$ 、0.36  $\mu\text{g/L}$ 、4  $\mu\text{g/L}$  和 2.4  $\mu\text{g/L}$ ；溶解态铜、溶解态铅、溶解态镉、溶解态镍和溶解态铬的方法检出限分别为 0.6  $\mu\text{g/L}$ 、0.6  $\mu\text{g/L}$ 、0.05  $\mu\text{g/L}$ 、1  $\mu\text{g/L}$  和 0.5  $\mu\text{g/L}$ ，测定下限分别为 2.4  $\mu\text{g/L}$ 、2.4  $\mu\text{g/L}$ 、0.20  $\mu\text{g/L}$ 、4  $\mu\text{g/L}$  和 2.0  $\mu\text{g/L}$ 。

### 2 规范性引用文件

本标准引用了下列文件或其中的条款。凡是注明日期的引用标准，仅注日期的版本适用于本标准。凡是未注日期的引用标准，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本标准。其他文件被新文件废止、修改、修订的，新文件适用于本标准。

HJ 91.1 污水监测技术规范

HJ 91.2 地表水环境质量监测技术规范

HJ 164 地下水环境监测技术规范

### 3 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

#### 3.1

溶解态元素 soluble elements

未经酸化的样品经 0.45  $\mu\text{m}$  滤膜过滤后测定的元素。

#### 3.2

元素总量 total quantity of elements

未经过滤的样品经消解后测定的元素。

### 4 方法原理

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

## 5 干扰和消除

5.1 当  $\text{Cl}^-$  浓度大于 2 000 mg/L 时，对铜、铅测定产生负干扰，对镉、镍测定产生正干扰；当  $\text{Cl}^-$  浓度低于 15 000 mg/L 时，对铬测定不产生干扰。

5.2 浓度低于 500 mg/L 的钾、钙、钠、镁、铁和锌对测定不产生干扰。

5.3 当基体干扰严重时，可采用稀释法或标准加入法进行测定，参见附录 A。

注：以上结论是基于本方法要求加入基体改进剂后得出的。

## 6 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准的优级纯试剂，实验用水为电阻率  $\geq 18 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$  (25℃) 的去离子水或同等纯度的水。

6.1 硝酸 ( $\text{HNO}_3$ )： $\rho=1.4 \text{ g/mL}$ ， $w \in [65.0\%, 68.0\%]$ 。

6.2 盐酸 ( $\text{HCl}$ )： $\rho=1.18 \text{ g/mL}$ ， $w \in [36.0\%, 38.0\%]$ 。

6.3 磷酸二氢铵 ( $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ )。

6.4 硝酸镁 [ $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ ]。

6.5 铜 (Cu)：基准或高级纯。

金属铜在使用前用稀酸处理表面，再用乙醇或去离子水清洗，置于干燥器中，备用。

6.6 硝酸铅 [ $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ]：基准或高级纯。

称取 5.0 g 硝酸铅于称量瓶中，在 105℃ 烘干 2 h 并恒重，从干燥箱中取出，盖好盖子，置于干燥器中冷却并保存，备用。

6.7 氧化镉 ( $\text{CdO}$ )：基准或高级纯。

称取 5.0 g 氧化镉于称量瓶中，在 105℃ 烘干 2 h 并恒重，从干燥箱中取出，盖好盖子，置于干燥器中冷却并保存，备用。

6.8 镍 (Ni)：基准或高级纯。

金属镍在使用前用稀酸处理表面，再用乙醇或去离子水清洗，置于干燥器中，备用。

6.9 重铬酸钾 ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ )：基准或高级纯。

称取 5.0 g 重铬酸钾于称量瓶中，在 105℃ 烘干 2 h 并恒重，从干燥箱中取出，盖好盖子，置于干燥器中冷却并保存，备用。

6.10 硝酸溶液 I。

硝酸 (6.1) 和实验用水以 1:99 的体积比混合。

6.11 硝酸溶液 II。

硝酸 (6.1) 和实验用水以 1:19 的体积比混合。

6.12 硝酸溶液 III。

硝酸 (6.1) 和实验用水以 1:5 的体积比混合。

6.13 硝酸溶液 IV。

硝酸 (6.1) 和实验用水以 1:1 的体积比混合。

6.14 基体改进剂

6.14.1 磷酸二氢铵溶液 I： $\rho[\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4]=10 \text{ g/L}$ 。

称取 1.00 g (精确至 0.01 g) 磷酸二氢铵 (6.3)，用适量实验用水溶解后，稀释至 100 mL。用于铅的测定。

6.14.2 磷酸二氢铵溶液 II： $\rho[\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4]=20 \text{ g/L}$ 。



称取 2.00 g (精确至 0.01 g) 磷酸二氢铵 (6.3), 用适量实验用水溶解后, 稀释至 100 mL。用于铬的测定。

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

称取 5.00 g (精确至 0.01 g) 硝酸镁 (6.4), 用适量实验用水溶解后, 稀释至 100 mL。用于铬的测定。

注 1: 也可以使用硝酸钡或仪器厂家推荐的基体改进剂。

注 2: 测定铜和镍可不加基体改进剂。

6.15 铜标准贮备液:  $\rho(\text{Cu})=1\,000 \text{ mg/L}$ 。

准确称取 0.100 g (精确至 0.000 1 g) 金属铜 (6.5), 用 20 mL 硝酸溶液Ⅳ (6.13) 加热溶解冷却后, 用实验用水稀释定容至 100 mL 容量瓶中, 摇匀。转入聚乙烯或相当材质的瓶中密封, 于 4℃ 以下冷藏可保存 2 a。也可使用市售有证标准溶液。

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

移取 5.00 mL 铜标准贮备液 (6.15) 于 100 mL 容量瓶中, 用硝酸溶液Ⅱ (6.11) 定容至标线, 摇匀。转入聚乙烯或相当材质的瓶中密封, 于 4℃ 以下冷藏可保存 1 a。

6.17 铜标准使用液:  $\rho(\text{Cu})=1\,000 \mu\text{g/L}$ 。

移取 5.00 mL 铜标准中间液 (6.16) 于 250 mL 容量瓶中, 用硝酸溶液Ⅰ (6.10) 定容至标线, 摇匀。转入聚乙烯或相当材质的瓶中密封, 于 4℃ 以下冷藏可保存 180 d。

6.18 铅标准贮备液:  $\rho(\text{Pb})=1\,000 \text{ mg/L}$ 。

准确称取 0.160 g (精确至 0.000 1 g) 硝酸铅 (6.6), 用 20 mL 硝酸溶液Ⅳ (6.13) 溶解, 冷却后用实验用水稀释定容至 100 mL 容量瓶中, 摇匀。转入聚乙烯或相当材质的瓶中密封, 于 4℃ 以下冷藏可保存 2 a。也可使用市售有证标准溶液。

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

移取 5.00 mL 铅标准贮备液 (6.18) 于 100 mL 容量瓶中, 用硝酸溶液Ⅱ (6.11) 定容至标线, 摇匀。转入聚乙烯或相当材质样品瓶中密封, 于 4℃ 以下冷藏可保存 1 a。

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

移取 5.00 mL 铅标准中间液 (6.19) 于 500 mL 容量瓶中, 用硝酸溶液Ⅰ (6.10) 定容至标线, 摇匀。转入聚乙烯或相当材质的瓶中密封, 于 4℃ 以下冷藏可保存 180 d。

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

准确称取 0.114 g (精确至 0.000 1 g) 氧化镉 (6.7), 用 20 mL 硝酸溶液Ⅳ (6.13) 加热溶解冷却后, 用实验用水稀释定容至 100 mL 容量瓶中, 摇匀。转入聚乙烯或相当材质的瓶中密封, 于 4℃ 以下冷藏可保存 2 a。也可使用市售有证标准溶液。

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

移取 5.00 mL 镉标准贮备液 (6.21) 于 500 mL 容量瓶中, 用硝酸溶液Ⅱ (6.11) 定容至标线, 摇匀。转入聚乙烯或相当材质的瓶中密封, 于 4℃ 以下冷藏保存 1 a。

6.23 镉标准使用液:  $\rho(\text{Cd})=100 \mu\text{g/L}$ 。

移取 10.0 mL 镉标准中间液 (6.22) 于 100 mL 容量瓶中, 用硝酸溶液Ⅰ (6.10) 定容至标线, 摇匀。转入聚乙烯或相当材质的瓶中密封, 于 4℃ 以下冷藏可保存 180 d。

6.24 镍标准贮备液:  $\rho(\text{Ni})=1\,000 \text{ mg/L}$ 。

准确称取 0.100 g (精确至 0.000 1 g) 金属镍 (6.8), 用 10 mL 硝酸溶液Ⅳ (6.13) 溶解, 加热蒸发至近干, 并用硝酸溶液Ⅰ (6.10) 溶解, 冷却后稀释定容至 100 mL 容量瓶中, 摇匀。转入聚乙烯或相当材质的瓶中密封, 于 4℃ 以下冷藏可保存 2 a。也可使用市售有证标准溶液。

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

移取 5.00 mL 镍标准贮备液 (6.24) 于 100 mL 容量瓶中, 用硝酸溶液Ⅱ (6.11) 定容至标线, 摇匀。

转入聚乙烯或相当材质的瓶中密封，于 4℃ 以下冷藏可保存 1 a。

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

移取 5.00 mL 镍标准中间液（6.25）于 500 mL 容量瓶中，用硝酸溶液 I（6.10）定容至标线，摇匀。转入聚乙烯或相当材质的瓶中密封，于 4℃ 以下冷藏可保存 180 d。

6.27 铬标准贮备液： $\rho(\text{Cr})=1\text{ }000\text{ mg/L}$ 。

准确称取 0.283 g（精确至 0.000 1 g）重铬酸钾（6.9），用实验用水溶解并稀释定容至 100 mL 容量瓶中，摇匀。转入聚乙烯或相当材质的瓶中密封，于 4℃ 以下冷藏可保存 2 a。也可使用市售有证标准溶液。

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

移取 5.00 mL 铬标准贮备液（6.27）于 250 mL 容量瓶中，用硝酸溶液 II（6.11）定容至标线，摇匀。转入聚乙烯或相当材质的瓶中密封，于 4℃ 以下冷藏可保存 1 a。

6.29 铬标准使用液： $\rho(\text{Cr})=100\text{ }\mu\text{g/L}$ 。

移取 5.00 mL 铬标准中间液（6.28）于 1 000 mL 容量瓶中，用硝酸溶液 I（6.10）定容至标线，摇匀。转入聚乙烯或相当材质的瓶中密封，于 4℃ 以下冷藏可保存 180 d。

6.30 氩气：纯度 $\geq 99.99\%$ 。

6.31 滤膜：孔径为 0.45  $\mu\text{m}$  的水系微孔滤膜。

## 7 仪器和设备

7.1 石墨炉原子吸收分光光度计：具有背景校正功能。

7.2 光源：铜、铅、镉、镍、铬的空心阴极灯或其他光源。

7.3 石墨管：热解涂层石墨管或平台石墨管。

7.4 电加热设备：具有温控功能，温控范围 90℃~200℃。

7.5 微波消解仪。

7.6 样品瓶：聚乙烯或相当材质。

7.7 过（抽）滤装置。

7.8 一般实验室常用仪器和设备。

## 8 样品

### 8.1 样品的采集和保存

按照 HJ 91.1、HJ 91.2 和 HJ 164 的相关规定，溶解态元素和（或）元素总量样品应分别采集。

溶解态元素样品采集时先用滤膜（6.31）过滤，弃去初始滤液 50 mL。至少收集 250 mL 的滤液于样品瓶（7.6）中，每 100 mL 滤液中加入约 1 mL 硝酸溶液 IV（6.13）调节 pH 至 1~2，可常温保存，40 d 内测定。

元素总量样品采集后，每 100 mL 加入约 1 mL 硝酸溶液 IV（6.13）调节 pH 至 1~2，至少采集 250 mL 样品储存于样品瓶（7.6）中，可常温保存，40 d 内测定。

### 8.2 元素总量试样的制备

#### 8.2.1 电加热消解

准确量取 50.0 mL 充分摇匀的元素总量样品（8.1）于 150 mL 烧杯中，加入 6 mL 硝酸（6.1）和 2 mL

盐酸（6.2），置于电加热设备（7.4）上，盖上表面皿，保持微沸状态 30 min，移去表面皿蒸至 10 mL 左右。若溶液浑浊且颜色较深，补加 3 mL 硝酸（6.1），继续消解，待溶液均匀清澈，将溶液蒸发至近干，取下，待溶液冷却后，用硝酸溶液 I（6.10）淋洗烧杯内壁至少 3 次，全量移入 50 mL 容量瓶中，用硝酸溶液 I（6.10）定容至标线，摇匀，待测。

若消解后试样中有不溶颗粒，可静置、离心或经滤膜（6.31）过滤后，取澄清液待测。

注 1：可根据实际样品浓度适当调整取样体积或试样定容体积。

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

注 3：在消解过程中切不可将溶液蒸干。如果蒸干，应重新取样进行消解。

8.2.2 微波消解

准确量取 25.0 mL 充分摇匀的元素总量样品（8.1）于微波消解罐中，加入 3 mL 硝酸（6.1）和 1 mL 盐酸（6.2），置于微波消解仪（7.5）中，升温时间 10 min，消解温度 180℃，保持时间 15 min。消解完毕，置于通风橱内冷却至室温后，将消解液移至烧杯中，用少许实验用水洗涤消解罐和盖子后一并倒入烧杯中，置于电加热设备（7.4）上，将溶液蒸发至近干，冷却后，用硝酸溶液 I（6.10）淋洗烧杯内壁至少 3 次，全量移入 25 mL 容量瓶中，用硝酸溶液 I（6.10）定容至标线，摇匀，待测。

若消解后试样中有不溶颗粒，可静置、离心或经滤膜（6.31）过滤后，取澄清液待测。

注 1：可根据消解罐的体积适当调整取样体积、试样定容体积和酸的加入量。

注 2：在消解过程中切不可将溶液蒸干。如果蒸干，应重新取样进行消解。

8.3 实验室空白试样的制备

用实验用水代替样品，按照与试样的制备（8.1 或 8.2）相同的步骤进行实验室空白试样的制备。

9 分析步骤

9.1 参考测量条件

不同型号仪器的最佳测量条件不同，根据仪器使用说明调节仪器至最佳工作状态。仪器参考测量条件见表 1。

表 1 仪器参考测量条件

| 目标元素   | 铜         | 铅        | 镉       | 镍       | 铬        |
|--|-----------|----------|---------|---------|----------|
| 光源   | 铜空心阴极灯    | 铅空心阴极灯   | 镉空心阴极灯  | 镍空心阴极灯  | 铬空心阴极灯   |
| 灯电流（mA）  | 2.0       | 4.0      | 2.0     | 2.0     | 25       |
| 波长（nm）   | 324.7     | 283.3    | 228.8   | 232.0   | 357.9    |
| 通带宽度（nm）   | 0.4       | 0.8      | 0.4     | 0.2     | 0.7      |
| 干燥温度（℃）/时间（s）  | 20~120/50 |          |         |         |          |
| 灰化温度（℃）/时间（s）  | 700/8     | 1 000/10 | 1 000/7 | 1 100/5 | 1 650/30 |
| 原子化温度（℃）/时间（s）                                       | 2 000/3   | 2 300/4  | 1 850/4 | 2 200/5 | 2 500/7  |
| 清除温度（℃）/时间（s）  | 2 200/4   | 2 400/4  | 2 300/4 | 2 400/4 | 2 600/4  |
| 氩气流量（L/min）  | 1.2       | 1.2      | 1.2     | 1.2     | 0.25     |
| 原子化阶段是否停气  | 是         | 是        | 是       | 是       | 是        |
| 进样体积（μL）   | 20        | 20       | 20      | 20      | 20       |
| 背景校正方式   | 纵向塞曼      | 纵向塞曼     | 纵向塞曼    | 纵向塞曼    | 纵向塞曼     |
| 注：若采用横向加热塞曼原子吸收仪器，建议原子化温度酌情降低 200℃~400℃。可采用其他背景校正方式。 |           |          |         |         |          |



## 9.2 标准曲线的建立

用各目标元素的使用液（6.17、6.20、6.23、6.26、6.29）和硝酸溶液 I（6.10）按照表 2 分别配制铜、铅、镉、镍、铬的标准系列，也可根据仪器性能和样品情况至少配制 6 个浓度点（含零浓度点）的标准系列。按照仪器参考测量条件（9.1）调节仪器至最佳工作状态，每次测量加入相应体积的标准系列溶液和 5  $\mu\text{L}$  基体改进剂（6.14）于石墨管（7.3）中，从低浓度到高浓度依次测量吸光度。以标准系列的质量浓度（ $\mu\text{g/L}$ ）为横坐标，以其对应的扣除空白后的吸光度为纵坐标，建立标准曲线。

表 2 铜、铅、镉、镍和铬标准系列参考浓度

| 目标元素 | 标准系列参考浓度（ $\mu\text{g/L}$ ） |      |      |      |      |      |
|------|-----------------------------|------|------|------|------|------|
|      | 1                           | 2    | 3    | 4    | 5    | 6    |
| 铜    | 0.00                        | 10.0 | 30.0 | 50.0 | 70.0 | 100  |
| 铅    | 0.00                        | 2.50 | 5.00 | 10.0 | 20.0 | 50.0 |
| 镉    | 0.00                        | 0.50 | 1.00 | 1.50 | 2.00 | 3.00 |
| 镍    | 0.00                        | 5.00 | 10.0 | 20.0 | 30.0 | 50.0 |
| 铬    | 0.00                        | 2.00 | 5.00 | 10.0 | 15.0 | 20.0 |

注：如所用仪器具自动稀释功能，只需配制标准曲线最高点的浓度，自动稀释为设置的标准系列溶液，建立标准曲线。

## 9.3 试样的测定

按照与标准曲线的建立（9.2）相同的条件和操作步骤进行溶解态元素样品（8.1）和（或）元素总量试样（8.2）的测定。如果测定结果超出标准曲线范围，应将试样用硝酸溶液 I（6.10）稀释后重新测定，并记录稀释倍数。

## 9.4 空白试验

按照与试样的测定（9.3）相同的条件和操作步骤进行实验室空白试样（8.3）的测定。

# 10 结果计算与表示

## 10.1 结果计算

样品中元素的质量浓度（ $\mu\text{g/L}$ ），按照公式（1）计算：

$$r_i = r_{li} \times D \quad (1)$$

式中： $\rho_i$  ——样品中溶解态元素或元素总量  $i$  的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

$\rho_{li}$  ——由标准曲线上查得的试样中溶解态元素或元素总量  $i$  的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

$D$  ——试样稀释倍数。

## 10.2 结果表示

测定结果小数点后位数与方法检出限一致，最多保留 3 位有效数字。

## 11 准确度

### 11.1 精密度

8 家实验室分别对浓度为 5.00 µg/L、50.0 µg/L、90.0 µg/L 的铜统一标准溶液，浓度为 5.0 µg/L、25.0 µg/L、45.0 µg/L 的铅统一标准溶液，浓度为 0.30 µg/L、1.50 µg/L、2.50 µg/L 的镉统一标准溶液，浓度为 5.00 µg/L、25.0 µg/L、45.0 µg/L 的镍统一标准溶液，浓度为 2.00 µg/L、10.0 µg/L、18.0 µg/L 的铬统一标准溶液重复测定 6 次。实验室间相对标准偏差为 0.68%~6.5%、重复性限为 0.03 µg/L~4.4 µg/L、再现性限为 0.04 µg/L~6.0 µg/L。

8 家实验室分别对地表水、地下水、生活污水统一实际样品重复测定 6 次，5 种目标元素的实验室内相对标准偏差为 0%~23%、0.80%~27%、0.24%~16%；实验室间相对标准偏差为 5.3%~35%、6.9%~26%、3.0%~16%，重复性限范围分别为 0.09 µg/L~4.0 µg/L、0.08 µg/L~1.4 µg/L、0.19 µg/L~4.4 µg/L，再现性限范围分别为 0.17 µg/L~7.9 µg/L、0.18 µg/L~2.7 µg/L、0.31 µg/L~11 µg/L。

6 家实验室对工业废水统一实际样品重复测定 6 次，5 种目标元素的实验室内相对标准偏差为 0.52%~9.3%；实验室间相对标准偏差为 5.2%~12%，重复性限为 1.4 µg/L~14 µg/L，再现性限为 4.6 µg/L~29 µg/L。

方法精密度汇总数据参见附录 B 中表 B.1 和表 B.2。

### 11.2 正确度

8 家实验室分别采用 3 种不同浓度的统一有证标准物质，对 5 种目标元素进行测定，5 种目标元素的相对误差为 0%~4.8%，相对误差最终值为 0.82%±1.8%~2.7%±2.0%。

8 家实验室分别对地表水、地下水、生活污水统一实际样品，开展 3 种不同浓度的加标，加标样品重复测定 6 次。5 种目标元素加标回收率范围分别为 84.0%~116%、82.0%~124%、80.0%~115%；5 种目标元素加标回收率最终值分别为 95.6%±15.4%~102%±20%、98.0%±16.2%~107%±19.4%、92.9%±15.6%~101%±13.4%。

6 家实验室对工业废水统一实际样品进行加标重复测定 6 次。5 种目标元素加标回收率范围为 87.7%~126%，加标回收率最终值范围为 96.7%±8.5%~106%±25.2%。

方法正确度汇总数据参见附录 B 中表 B.3 和表 B.4。

## 12 质量保证和质量控制

12.1 每批样品应至少测定 2 个实验室空白，其测定结果均应低于方法检出限。

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

12.3 每 20 个或每批次样品（少于 20 个）应至少测定 1 个平行双样，平行双样测定结果的相对偏差应在 $\pm 30\%$ 以内。

12.4 每 20 个或每批次样品（少于 20 个）应至少测定 1 个基体加标样或有证标准物质。加标回收率应在 70%~130%之间，有证标准物质测定值应在其给出的不确定度范围内。

### 13 注意事项

13.1 测定高浓度样品后，应增加石墨管空烧次数以消除记忆效应。

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

13.3 在使用本方法测定工业废水样品时，建议用其他方法进行初测，根据工业废水的实际浓度水平及排放标准限值合理选择方法。

附录 A  
(资料性附录)  
标准加入法

A.1 校准曲线的建立

分别等量量取待测样品 4 份（浓度为  $\rho$ ），配制总体积相同的 4 份溶液。1 份不加标准溶液，其余 3 份分别按比例加入不同浓度标准溶液，溶液中目标元素浓度通常分别为： $\rho$ 、 $\rho + \rho_0$ 、 $\rho + 2\rho_0$ 、 $\rho + 3\rho_0$ ；加入标准溶液  $\rho_0$  的浓度约等于待测样品中目标元素浓度的 0.5 倍，即  $\rho_0 \approx 0.5\rho$ 。

用空白溶液（零浓度空白的标准溶液）调零，在相同条件下依次测定 4 份溶液的吸光度，以加入标准溶液的浓度为横坐标，吸光度为纵坐标，绘制校准曲线，曲线反向延伸与横坐标的交点即为待测样品中目标元素的浓度。待测样品中目标元素浓度与对应吸光度的关系见图 A.1。

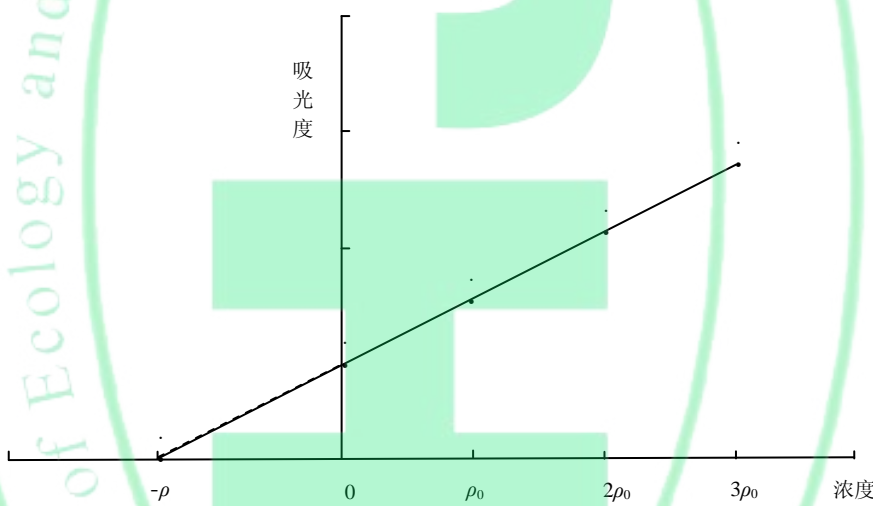


图 A.1 待测样品中目标元素浓度与对应吸光度的关系图

A.2 注意事项

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

A.3 标准加入法的适用性判断

待测样品中目标元素的质量浓度  $\rho$ ，按照公式 (A.1) 计算：

$$\rho = \rho_3 / (\rho_2 - \rho_1) \times \rho_1 \tag{A.1}$$

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

$\rho_3$ ——试样中加入的目标元素标准溶液的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

$\rho_2$ ——由标准曲线查得加标浓度为  $\rho_3$  的试样中目标元素的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

$\rho_1$ ——由标准曲线查得试样中目标元素的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ 。

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





附 录 B  
(资料性附录)  
方法的精密度和正确度

验证实验室测定的精密度和正确度汇总结果见表 B.1、表 B.2、表 B.3 和表 B.4。

表 B.1 精密度数据汇总 (标准溶液)

| 序号 | 目标元素 | 浓度<br>(µg/L) | 总均值<br>(µg/L) | 实验室内相对标<br>准偏差 (%) | 实验室间相对标<br>准偏差 (%) | 重复性限<br>(µg/L) | 再现性限<br>(µg/L) |
|----|------|--------------|---------------|--------------------|--------------------|----------------|----------------|
| 1  | 铜    | 5.0          | 4.9           | 1.1~4.8            | 3.3                | 0.4            | 0.6            |
|    |      | 50.0         | 50.6          | 0.56~6.4           | 3.2                | 4.4            | 6.0            |
|    |      | 90.0         | 89.8          | 0.15~1.9           | 0.68               | 3.3            | 3.4            |
| 2  | 铅    | 5.0          | 5.1           | 1.8~8.6            | 2.2                | 0.6            | 0.6            |
|    |      | 25.0         | 25.0          | 0.59~10            | 2.5                | 3.0            | 3.2            |
|    |      | 45.0         | 45.1          | 0.34~4.7           | 1.3                | 3.4            | 3.5            |
| 3  | 镉    | 0.30         | 0.30          | 1.4~5.9            | 2.5                | 0.03           | 0.04           |
|    |      | 1.50         | 1.50          | 0.40~4.0           | 1.1                | 0.10           | 0.10           |
|    |      | 2.50         | 2.50          | 0.40~2.7           | 1.2                | 0.16           | 0.17           |
| 4  | 镍    | 5            | 5             | 1.0~5.5            | 4.3                | 1              | 1              |
|    |      | 25           | 25            | 0.51~2.7           | 1.9                | 2              | 2              |
|    |      | 45           | 45            | 0.27~2.5           | 0.76               | 2              | 2              |
| 5  | 铬    | 2.0          | 2.0           | 2.0~9.5            | 6.5                | 0.4            | 0.5            |
|    |      | 10.0         | 10.2          | 1.9~12             | 3.5                | 1.7            | 1.9            |
|    |      | 18.0         | 18.2          | 0.83~3.4           | 1.9                | 1.3            | 1.6            |

B.2 精密度数据汇总（实际样品）

| 序号 | 目标元素 | 样品类型 | 测定平均值<br>( $\mu\text{g/L}$ ) | 实验室内极差<br>相对偏差 (%) | 实验室内相对<br>标准偏差 (%) | 实验室间相<br>对标准偏差<br>(%) | 重复性限<br>( $\mu\text{g/L}$ ) | 再现性限<br>( $\mu\text{g/L}$ ) |
|----|------|------|------------------------------|--------------------|--------------------|-----------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| 1  | 总铜   | 地下水  | 5.9                          | 0.78~14            | 0.86~10            | 6.9                   | 1.1                         | 1.5                         |
|    |      | 地表水  | 22.6                         | 1.7~11             | 1.2~9.2            | 9.7                   | 4.0                         | 7.2                         |
|    |      | 生活污水 | 47.6                         | 1.6~5.9            | 1.2~5.1            | 6.9                   | 4.4                         | 10                          |
|    |      | 工业废水 | 98.9                         | 1.8~4.2            | 1.3~2.9            | 6.8                   | 5.9                         | 19                          |
| 2  | 溶解态铜 | 地下水  | 5.6                          | 1.7~7.6            | 1.4~5.7            | 9.6                   | 0.7                         | 1.7                         |
|    |      | 地表水  | 22.0                         | 0.82~5.9           | 0.57~4.7           | 9.1                   | 2.0                         | 6.0                         |
|    |      | 生活污水 | 47.4                         | 1.3~4.1            | 1.1~3.1            | 3.0                   | 3.0                         | 4.8                         |
| 3  | 总铅   | 地下水  | 3.3                          | 5.1~28             | 3.8~27             | 23                    | 1.4                         | 2.5                         |
|    |      | 地表水  | 9.9                          | 1.5~24             | 1.2~23             | 22                    | 3.3                         | 6.7                         |
|    |      | 生活污水 | 23.5                         | 1.5~16             | 1.2~13             | 16                    | 4.4                         | 11                          |
|    |      | 工业废水 | 100                          | 1.4~14             | 0.52~9.3           | 8.1                   | 14                          | 23                          |
| 4  | 溶解态铅 | 地下水  | 3.4                          | 1.0~19             | 0.80~17            | 26                    | 1.0                         | 2.7                         |
|    |      | 地表水  | 8.0                          | 0~9.2              | 0~6.4              | 35                    | 1.2                         | 7.9                         |
|    |      | 生活污水 | 24.1                         | 0.23~6.6           | 0.24~5.8           | 14                    | 2.2                         | 9.3                         |
| 5  | 总镉   | 地下水  | 0.46                         | 5.3~12             | 3.6~9.6            | 19                    | 0.32                        | 0.38                        |
|    |      | 地表水  | 0.99                         | 4.3~14             | 3.5~9.1            | 10                    | 0.16                        | 0.31                        |
|    |      | 生活污水 | 1.92                         | 0.81~10            | 0.70~7.6           | 4.4                   | 0.24                        | 0.32                        |
|    |      | 工业废水 | 10.6                         | 2.6~11             | 2.1~9.1            | 12                    | 1.4                         | 4.6                         |
| 6  | 溶解态镉 | 地下水  | 0.43                         | 2.9~15             | 2.3~11             | 14                    | 0.08                        | 0.18                        |
|    |      | 地表水  | 0.94                         | 2.8~5.6            | 2.5~3.8            | 5.5                   | 0.09                        | 0.17                        |
|    |      | 生活污水 | 1.80                         | 1.6~7.1            | 2.0~5.4            | 5.2                   | 0.19                        | 0.31                        |
| 7  | 总镍   | 地下水  | 6                            | 6.7~14             | 2.2~9.5            | 11                    | 1                           | 2                           |
|    |      | 地表水  | 17                           | 2.7~14             | 0.97~11            | 7.3                   | 3                           | 4                           |
|    |      | 生活污水 | 24                           | 0~9.1              | 0.55~5.4           | 10                    | 3                           | 7                           |
|    |      | 工业废水 | 100                          | 1.3~9.8            | 1.0~7.0            | 9.9                   | 10                          | 28                          |
| 8  | 溶解态镍 | 地下水  | 6                            | 0~9.1              | 2.3~5.9            | 12                    | 1                           | 2                           |
|    |      | 地表水  | 17                           | 2.6~8.6            | 2.0~6.6            | 7.7                   | 2                           | 4                           |
|    |      | 生活污水 | 22                           | 0~4.5              | 0.66~2.5           | 11                    | 1                           | 7                           |
| 9  | 总铬   | 地下水  | 1.9                          | 2.7~18             | 2.2~15             | 13                    | 0.5                         | 0.8                         |
|    |      | 地表水  | 6.2                          | 2.3~12             | 1.8~9.2            | 5.3                   | 1.0                         | 1.3                         |
|    |      | 生活污水 | 10.2                         | 1.0~6.3            | 0.6~4.9            | 3.1                   | 0.8                         | 1.2                         |
|    |      | 工业废水 | 199                          | 1.5~4.1            | 1.2~3.0            | 5.2                   | 13                          | 29                          |
| 10 | 溶解态铬 | 地下水  | 2.2                          | 4.5~20             | 3.4~15             | 21                    | 0.5                         | 1.3                         |
|    |      | 地表水  | 6.1                          | 1.6~8.9            | 1.2~8.4            | 18                    | 0.7                         | 3.1                         |
|    |      | 生活污水 | 9.8                          | 1.5~21             | 1.3~16             | 14                    | 1.6                         | 4.2                         |

表 B.3 正确度汇总（有证标准样品测试）

| 序号 | 目标元素 | 有证标准样品批号                     | 有证标准样品浓度<br>(mg/L)  | 测定平均值<br>(mg/L) | 相对误差<br>(%) | 相对误差最终值<br>(%) |
|----|------|------------------------------|---------------------|-----------------|-------------|----------------|
| 1  | 铜    | GSB 07-1182-2000<br>(201125) | $0.198 \pm 0.014$   | 0.197           | 0.51~2.5    | $1.6 \pm 2.0$  |
|    |      | GSB 07-1182-2000<br>(201126) | $1.07 \pm 0.04$     | 1.07            | 0.93~2.8    | $0.82 \pm 1.8$ |
|    |      | GSB 07-1182-2000<br>(201124) | $1.42 \pm 0.07$     | 1.42            | 0~3.5       | $1.9 \pm 3.0$  |
| 2  | 铅    | GSB 07-1183-2000<br>(201227) | $0.378 \pm 0.017$   | 0.376           | 0~4.8       | $2.2 \pm 2.7$  |
|    |      | GSB 07-1183-2000<br>(201229) | $0.118 \pm 0.008$   | 0.119           | 0~4.2       | $1.6 \pm 3.0$  |
|    |      | GSB 07-1183-2000<br>(201228) | $0.0448 \pm 0.0025$ | 0.0455          | 0.45~4.5    | $1.9 \pm 3.1$  |
| 3  | 镉    | GSB 07-1185-2000<br>(201413) | $0.158 \pm 0.006$   | 0.158           | 0~2.5       | $0.94 \pm 2.0$ |
|    |      | GSB 07-1185-2000<br>(201414) | $0.0648 \pm 0.0056$ | 0.0640          | 0.46~4.3    | $2.0 \pm 2.9$  |
|    |      | GSB 07-1185-2000<br>(201411) | $0.234 \pm 0.010$   | 0.235           | 0~3.0       | $1.2 \pm 1.9$  |
| 4  | 镍    | GSB 07-1186-2000<br>(201515) | $0.511 \pm 0.031$   | 0.508           | 1.2~3.5     | $2.4 \pm 1.6$  |
|    |      | GSB 07-1186-2000<br>(201514) | $0.778 \pm 0.030$   | 0.777           | 0.13~3.6    | $1.3 \pm 2.6$  |
|    |      | GSB 07-1186-2000<br>(201513) | $1.20 \pm 0.05$     | 1.20            | 0~3.3       | $1.5 \pm 3.0$  |
| 5  | 铬    | GSB 07-1187-2000<br>(201621) | $1.21 \pm 0.05$     | 1.21            | 0.83~4.1    | $1.6 \pm 2.2$  |
|    |      | GSB 07-1187-2000<br>(201622) | $0.700 \pm 0.037$   | 0.708           | 1.3~4.4     | $2.7 \pm 2.0$  |
|    |      | GSB 07-1187-2000<br>(201623) | $1.32 \pm 0.06$     | 1.31            | 0~3.0       | $0.95 \pm 2.2$ |

表 B.4 正确度汇总(实际样品加标回收测试)

| 序号 | 目标元素 | 样品类型 | 测定平均值<br>( $\mu\text{g/L}$ ) | 加标浓度<br>( $\mu\text{g/L}$ ) | 加标回收率<br>(%) | 加标回收率最终值<br>(%) |
|----|------|------|------------------------------|-----------------------------|--------------|-----------------|
| 1  | 总铜   | 地下水  | 5.9                          | 10.0                        | 92.0~113     | 99.9 $\pm$ 16.4 |
|    |      | 地表水  | 22.6                         | 25.0                        | 93.2~108     | 100 $\pm$ 9.6   |
|    |      | 生活污水 | 47.6                         | 50.0                        | 87.8~104     | 98.2 $\pm$ 12.2 |
|    |      | 工业废水 | 98.9                         | 100                         | 94.0~126     | 106 $\pm$ 25.2  |
| 2  | 溶解态铜 | 地下水  | 5.6                          | 10.0                        | 94.3~108     | 101 $\pm$ 10.8  |
|    |      | 地表水  | 22.0                         | 25.0                        | 96.4~103     | 99.8 $\pm$ 4.4  |
|    |      | 生活污水 | 47.4                         | 50.0                        | 98.4~104     | 100 $\pm$ 3.2   |
| 3  | 总铅   | 地下水  | 3.3                          | 5.0                         | 82.0~124     | 103 $\pm$ 28    |
|    |      | 地表水  | 9.9                          | 12.5                        | 90.4~116     | 97.8 $\pm$ 17.0 |
|    |      | 生活污水 | 23.5                         | 25.0                        | 89.6~109     | 101 $\pm$ 13.4  |
|    |      | 工业废水 | 100                          | 100                         | 93.8~110     | 99.7 $\pm$ 10.9 |
| 4  | 溶解态铅 | 地下水  | 3.4                          | 5.0                         | 86.0~112     | 101 $\pm$ 17.4  |
|    |      | 地表水  | 8.0                          | 12.5                        | 88.8~103     | 98.1 $\pm$ 9.0  |
|    |      | 生活污水 | 24.1                         | 25.0                        | 85.2~103     | 97.3 $\pm$ 11.0 |
| 5  | 总镉   | 地下水  | 0.46                         | 0.2                         | 94.0~116     | 107 $\pm$ 19.4  |
|    |      | 地表水  | 0.99                         | 1.5                         | 94.0~106     | 99.8 $\pm$ 7.4  |
|    |      | 生活污水 | 1.92                         | 2.0                         | 90.5~108     | 98.1 $\pm$ 12.0 |
|    |      | 工业废水 | 10.6                         | 10.0                        | 87.7~125     | 99.2 $\pm$ 27.1 |
| 6  | 溶解态镉 | 地下水  | 0.43                         | 0.2                         | 94.0~102     | 99.0 $\pm$ 4.8  |
|    |      | 地表水  | 0.94                         | 1.5                         | 95.0~101     | 97.8 $\pm$ 3.6  |
|    |      | 生活污水 | 1.80                         | 2.0                         | 95.5~103     | 98.9 $\pm$ 5.2  |
| 7  | 总镍   | 地下水  | 6                            | 5.0                         | 88.0~116     | 98.0 $\pm$ 16.2 |
|    |      | 地表水  | 17                           | 12.5                        | 86.4~112     | 95.6 $\pm$ 15.4 |
|    |      | 生活污水 | 24                           | 25.0                        | 81.2~104     | 92.9 $\pm$ 15.6 |
|    |      | 工业废水 | 100                          | 100                         | 92.0~112     | 102 $\pm$ 15.7  |
| 8  | 溶解态镍 | 地下水  | 6                            | 5.0                         | 92.0~102     | 99.3 $\pm$ 6.8  |
|    |      | 地表水  | 17                           | 12.5                        | 93.0~106     | 97.6 $\pm$ 9.4  |
|    |      | 生活污水 | 22                           | 25.0                        | 80.0~113     | 99.0 $\pm$ 20.0 |
| 9  | 总铬   | 地下水  | 1.9                          | 2.0                         | 85.0~115     | 100 $\pm$ 20.0  |
|    |      | 地表水  | 6.2                          | 5.0                         | 84.0~116     | 102 $\pm$ 20.0  |
|    |      | 生活污水 | 10.2                         | 10.0                        | 87.0~115     | 98.9 $\pm$ 19.0 |
|    |      | 工业废水 | 199                          | 200                         | 92.0~102     | 96.7 $\pm$ 8.5  |
| 10 | 溶解态铬 | 地下水  | 2.2                          | 2.0                         | 85.0~110     | 98.8 $\pm$ 13.8 |
|    |      | 地表水  | 6.1                          | 5.0                         | 92.0~106     | 98.3 $\pm$ 8.6  |
|    |      | 生活污水 | 9.8                          | 10.0                        | 90.0~100     | 95.8 $\pm$ 7.2  |