

ICS 13.060.50

CCS Z 10

HJ

# 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。

本标准为首次发布。

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、辽宁省大连生态环境监测中心、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°C) 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 ( $\text{Cu}$ ): 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°C 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°C 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 ( $\text{Ni}$ ): 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°C 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。用于镉的测定。

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: 也可以使用硝酸钯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:  $\rho(\text{Cu})=1000 \text{ mg/L}$ 。

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, 摆匀。转入聚乙烯或相当材质的瓶中密封, 于 4°C 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, 摆匀。转入聚乙烯或相当材质的瓶中密封, 于 4°C 以下冷藏可保存 1 a。

6.17 铜标准使用液:  $\rho(\text{Cu})=1000 \mu\text{g/L}$ 。

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, 摆匀。转入聚乙烯或相当材质的瓶中密封, 于 4°C 以下冷藏可保存 180 d。

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

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, 摆匀。转入聚乙烯或相当材质的瓶中密封, 于 4°C 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, 摆匀。转入聚乙烯或相当材质样品瓶中密封, 于 4°C 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, 摆匀。转入聚乙烯或相当材质的瓶中密封, 于 4°C 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, 摆匀。转入聚乙烯或相当材质的瓶中密封, 于 4°C 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, 摆匀。转入聚乙烯或相当材质的瓶中密封, 于 4°C 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, 摆匀。转入聚乙烯或相当材质的瓶中密封, 于 4°C 以下冷藏可保存 180 d。

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

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, 摆匀。转入聚乙烯或相当材质的瓶中密封, 于 4°C 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, 摆匀。

转入聚乙烯或相当材质的瓶中密封,于4℃以下冷藏可保存1a。

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

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180d。

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

准确称取0.283 g(精确至0.0001 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2a。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1a。

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

移取5.00 mL铬标准中间液(6.28)于1000 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180d。

#### 6.30 氩气: 纯度≥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, 摆匀, 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°C, 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, 摆匀, 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, 根据仪器使用说明书调节仪器至最佳工作状态。仪器参考测量条件见表 1。

表 1 仪器参考测量条件

目标元素	铜	铅	镉	镍	铬
光源	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 (°C) /时间 (s)	20~120/50				
灰化温度 (°C) /时间 (s)	700/8	1 000/10	1 000/7	1 100/5	1 650/30
原子化温度 (°C) /时间 (s)	2 000/3	2 300/4	1 850/4	2 200/5	2 500/7
清除温度 (°C) /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°C~400°C。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：

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

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

$r_{1i}$ ——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  $\mu\text{g/L}$ 、50.0  $\mu\text{g/L}$ 、90.0  $\mu\text{g/L}$ 的铜统一标准溶液,浓度为5.0  $\mu\text{g/L}$ 、25.0  $\mu\text{g/L}$ 、45.0  $\mu\text{g/L}$ 的铅统一标准溶液,浓度为0.30  $\mu\text{g/L}$ 、1.50  $\mu\text{g/L}$ 、2.50  $\mu\text{g/L}$ 的镉统一标准溶液,浓度为5.00  $\mu\text{g/L}$ 、25.0  $\mu\text{g/L}$ 、45.0  $\mu\text{g/L}$ 的镍统一标准溶液,浓度为2.00  $\mu\text{g/L}$ 、10.0  $\mu\text{g/L}$ 、18.0  $\mu\text{g/L}$ 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  $\mu\text{g/L}$ ~4.4  $\mu\text{g/L}$ 、再现性限为0.04  $\mu\text{g/L}$ ~6.0  $\mu\text{g/L}$ 。

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间相对标准偏差为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  $\mu\text{g/L}$ ~4.0  $\mu\text{g/L}$ 、0.08  $\mu\text{g/L}$ ~1.4  $\mu\text{g/L}$ 、0.19  $\mu\text{g/L}$ ~4.4  $\mu\text{g/L}$ ,再现性限范围分别为0.17  $\mu\text{g/L}$ ~7.9  $\mu\text{g/L}$ 、0.18  $\mu\text{g/L}$ ~2.7  $\mu\text{g/L}$ 、0.31  $\mu\text{g/L}$ ~11  $\mu\text{g/L}$ 。

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间相对标准偏差为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  $\mu\text{g/L}$ ~14  $\mu\text{g/L}$ ,再现性限为4.6  $\mu\text{g/L}$ ~29  $\mu\text{g/L}$ 。

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≥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±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±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。

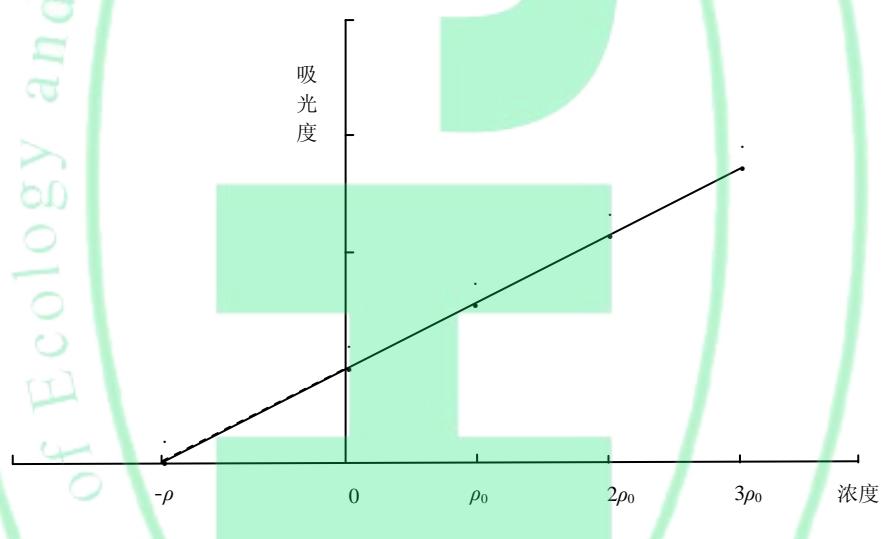


图 A.1 待测样品中目标元素浓度与对应吸光度的关系图

### 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:

$$\rho = \rho_3 / (\rho_2 - \rho_1) \times \rho_1 \quad (A.1)$$

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 ( $\mu\text{g/L}$ )	总均值 ( $\mu\text{g/L}$ )	实验室内相对标 准偏差 (%)	实验室间相对标 准偏差 (%)	重复性限 ( $\mu\text{g/L}$ )	再现性限 ( $\mu\text{g/L}$ )
1	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 ( $\mu\text{g/L}$ )	实验室内极差 相对偏差 (%)	实验室内相对 标准偏差 (%)	实验室间相 对标准偏差 (%)	重复性限 ( $\mu\text{g/L}$ )	再现性限 ( $\mu\text{g/L}$ )
1	总铜	地下水	5.9	0.78~14	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 (mg/L)	测定平均值 (mg/L)	相对误差 (%)	相对误差最终值 (%)
1	铜	GSB 07-1182-2000 (201125)	0.198±0.014	0.197	0.51~2.5	1.6±2.0
		GSB 07-1182-2000 (201126)	1.07±0.04	1.07	0.93~2.8	0.82±1.8
		GSB 07-1182-2000 (201124)	1.42±0.07	1.42	0~3.5	1.9±3.0
2	铅	GSB 07-1183-2000 (201227)	0.378±0.017	0.376	0~4.8	2.2±2.7
		GSB 07-1183-2000 (201229)	0.118±0.008	0.119	0~4.2	1.6±3.0
		GSB 07-1183-2000 (201228)	0.044 8±0.002 5	0.045 5	0.45~4.5	1.9±3.1
3	镉	GSB 07-1185-2000 (201413)	0.158±0.006	0.158	0~2.5	0.94±2.0
		GSB 07-1185-2000 (201414)	0.064 8±0.005 6	0.064 0	0.46~4.3	2.0±2.9
		GSB 07-1185-2000 (201411)	0.234±0.010	0.235	0~3.0	1.2±1.9
4	镍	GSB 07-1186-2000 (201515)	0.511±0.031	0.508	1.2~3.5	2.4±1.6
		GSB 07-1186-2000 (201514)	0.778±0.030	0.777	0.13~3.6	1.3±2.6
		GSB 07-1186-2000 (201513)	1.20±0.05	1.20	0~3.3	1.5±3.0
5	铬	GSB 07-1187-2000 (201621)	1.21±0.05	1.21	0.83~4.1	1.6±2.2
		GSB 07-1187-2000 (201622)	0.700±0.037	0.708	1.3~4.4	2.7±2.0
		GSB 07-1187-2000 (201623)	1.32±0.06	1.31	0~3.0	0.95±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 ( $\mu\text{g/L}$ )	加标浓度 ( $\mu\text{g/L}$ )	加标回收率 (%)	加标回收率最终值 (%)
1	总铜	地下水	5.9	10.0	92.0~113	99.9±16.4
		地表水	22.6	25.0	93.2~108	100±9.6
		生活污水	47.6	50.0	87.8~104	98.2±12.2
		工业废水	98.9	100	94.0~126	106±25.2
2	溶解态铜	地下水	5.6	10.0	94.3~108	101±10.8
		地表水	22.0	25.0	96.4~103	99.8±4.4
		生活污水	47.4	50.0	98.4~104	100±3.2
3	总铅	地下水	3.3	5.0	82.0~124	103±28
		地表水	9.9	12.5	90.4~116	97.8±17.0
		生活污水	23.5	25.0	89.6~109	101±13.4
		工业废水	100	100	93.8~110	99.7±10.9
4	溶解态铅	地下水	3.4	5.0	86.0~112	101±17.4
		地表水	8.0	12.5	88.8~103	98.1±9.0
		生活污水	24.1	25.0	85.2~103	97.3±11.0
5	总镉	地下水	0.46	0.2	94.0~116	107±19.4
		地表水	0.99	1.5	94.0~106	99.8±7.4
		生活污水	1.92	2.0	90.5~108	98.1±12.0
		工业废水	10.6	10.0	87.7~125	99.2±27.1
6	溶解态镉	地下水	0.43	0.2	94.0~102	99.0±4.8
		地表水	0.94	1.5	95.0~101	97.8±3.6
		生活污水	1.80	2.0	95.5~103	98.9±5.2
7	总镍	地下水	6	5.0	88.0~116	98.0±16.2
		地表水	17	12.5	86.4~112	95.6±15.4
		生活污水	24	25.0	81.2~104	92.9±15.6
		工业废水	100	100	92.0~112	102±15.7
8	溶解态镍	地下水	6	5.0	92.0~102	99.3±6.8
		地表水	17	12.5	93.0~106	97.6±9.4
		生活污水	22	25.0	80.0~113	99.0±20.0
9	总铬	地下水	1.9	2.0	85.0~115	100±20.0
		地表水	6.2	5.0	84.0~116	102±20.0
		生活污水	10.2	10.0	87.0~115	98.9±19.0
		工业废水	199	200	92.0~102	96.7±8.5
10	溶解态铬	地下水	2.2	2.0	85.0~110	98.8±13.8
		地表水	6.1	5.0	92.0~106	98.3±8.6
		生活污水	9.8	10.0	90.0~100	95.8±7.2