

附件2

《水质 铊的测定 火焰原子吸收分光光度法
(征求意见稿)》编制说明

《水质 铊的测定 火焰原子吸收分光光度法》

标准编制组

二〇二二年九月

项目名称：水质 镉的测定 火焰原子吸收分光光度法

项目统一编号：2012-51

承担单位：重庆市生态环境监测中心

编制组主要成员：吴庆梅、罗财红、邓 力、张瑜龙、乌云图雅、
朱 露、孙 静、葛 淼、刘 伟、李灵星

环境标准研究所技术管理负责人：曹 宇、余若祯

生态环境监测司项目管理负责人：楚宝临

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	镉的环境危害	3
2.2	相关生态环境标准和生态环境管理工作的需要.....	4
3	国内外相关分析方法研究.....	4
3.1	主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究.....	4
3.2	国内相关分析方法研究.....	5
3.3	文献资料研究	6
4	标准制订的基本原则和技术路线.....	8
4.1	标准制订的基本原则.....	8
4.2	标准制订的技术路线.....	9
5	方法研究报告	11
5.1	方法研究的目标	11
5.2	方法原理	11
5.3	术语和定义	11
5.4	试剂和材料	11
5.5	仪器和设备	12
5.6	样品	13
5.7	干扰和消除	19
5.8	分析步骤	24
5.9	结果计算与表示	36
6	方法比对.....	37
6.1	镉业企业废水样品比对.....	37
6.2	地表水、地下水、生活污水样品比对.....	41
7	方法验证.....	43
7.1	方法验证方案	43
7.2	方法验证过程及结论.....	46
8	对专家意见的落实情况.....	48
8.1	标准开题论证会专家意见的落实情况.....	48
8.2	标准征求意见稿技术审查会专家意见的落实情况.....	48
9	与开题报告的差异说明.....	49

10 参考文献.....	49
附件一.....	52

《水质 铊的测定 火焰原子吸收分光光度法 (征求意见稿)》编制说明

1 项目背景

1.1 任务来源

为进一步完善国家生态环境标准体系，为环境保护执法和监督管理提供依据，原环境保护部办公厅发布《关于开展 2012 年度国家环境保护标准制修订项目工作的通知》（环办函〔2012〕503 号），下达了《水质 铊的测定 原子吸收分光光度法》标准制订项目任务，项目统一编号为 2012-51，由重庆市环境监测中心承担该标准的制订工作。2015 年 1 月，因机构改革，重庆市环境监测中心分设为重庆市环境监测中心和重庆市环境科学研究院两个单位，项目跟随原项目负责人划入重庆市环境科学研究院。但职能分设后，重庆市环境科学研究院没有建设实验室，无法保证继续研究该项目的实验条件，为确保项目顺利推进，2017 年 4 月，项目重新划入重庆市生态环境监测中心（2016 年 12 月重庆市环境监测中心更名为重庆市生态环境监测中心），并变更了项目负责人。重庆市生态环境监测中心在接到任务后，立即启动该项目的研究工作，重新设计技术路线，开展了一系列实验研究。

1.2 工作过程

1.2.1 成立标准编制组

2012 年 4 月，重庆市环境监测中心在接到《水质 铊的测定 原子吸收分光光度法》国家环境保护标准制订任务后，立即成立标准编制组，开展前期工作。编制组在总结以往水质铊的日常监测及研究的基础上，梳理、筛选出水质铊监测的各种分析方法，分析其适用性、优缺点。总结火焰原子吸收法测定铊的发展水平和现状，通过实验确定其检出限、正确度、精密度、干扰因素及干扰水平、以及在各类实验室的适用性，并对有关铊的各类环境质量标准和排放标准进行了收集、整理，确认了火焰原子吸收法测定铊的方法能够满足现行各类标准的需要。

1.2.2 查询国内外相关标准和文献资料调研

2012 年 6 月~9 月，编制组成员查询和搜集了国际标准化组织（ISO）、美国环境保护局（EPA）、美国材料与试验协会（ASTM）、日本标准化组织（JIS）、欧盟及其他国家或地区的相关标准；国内卫生、地质、水利等相关行业的控制标准，检测标准及方法；查询和搜集了国内外大量与铊检测相关的文献资料，调查了环保、卫生、地质、水利行业铊监测的现状、监测中的经验和存在的问题。全面了解和掌握了目前国内外水质铊的各类监测方法，经对比、筛选，初步提出标准制订的方向和研究技术路线，编制完成《水质 铊的测定 原子吸收分光光度法》标准制订的开题论证报告和标准草案，制订初步的实验方案。

1.2.3 组织专家进行开题论证，确定标准制订的技术路线和制订原则

2014年4月，由原环境保护部科技标准司组织召开了开题论证会，标准编制组提交了项目的开题论证报告及标准文本草案，并对标准制修订目标及技术方案进行了汇报。开题论证会上专家组通过质询、讨论，明确了标准《水质 锶的测定 原子吸收分光光度法》的制订任务，同时提出了如下修改意见和建议：

- 1、标准名称改为《水质 锶的测定 火焰原子吸收分光光度法》；
- 2、适用范围确定为地表水、地下水和工业废水；
- 3、进一步调研并通过实验比较贫燃、富燃火焰抗干扰的结果；
- 4、通过调研和实验确定含锶废水的干扰消除方法。

1.2.4 研究建立标准方法，开展实验室内验证实验

2014年5月~2017年3月，标准编制组按照计划任务书的要求，结合开题论证会确定的技术方案和论证意见，开展课题实验研究工作。

2017年4月~2017年10月，在原研究工作的基础上，重新设计技术路线，进一步对方法的各项技术参数和条件进行优化实验，确定具体的标准方法技术细节及检出限、测定下限、实验室内的精密度、正确度等方法特性指标、质控指标，在此基础上编写方法标准草案和编制说明。

1.2.5 组织方法验证、编写标准征求意见稿和编制说明

2017年11月~2018年3月，组织6家实验室对该方法的适用性进行了方法验证，6家实验室都具备水中锶的测定分析仪器设备和分析能力，编制组统一派发了标准样品和实际样品。2018年4月收回了全部的验证报告，标准编制组汇总处理验证数据，编写完成了《水质 锶的测定 火焰原子吸收分光光度法》方法验证报告。标准编制组于2020年6月编制完成标准征求意见稿、编制说明及方法验证报告，并上报生态环境监测司和环境标准研究所。

2021年4月~2021年8月，根据环境标准研究所反馈意见，按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）的要求，又组织6家实验室对方法的适用性进行了补充验证。

2021年7月~2021年8月，重庆市生态环境监测中心对本标准的制订工作进度高度重视，每周督办项目进度，由中心领导和技术专家审议项目工作，讨论解决项目的困难问题，设计并安排下一步工作内容，共发布了6次会议纪要，标准编制组严格按照会议指示开展工作。

2021年8月9日，重庆市生态环境监测中心组织召开了《水质 锶的测定 火焰原子吸收分光光度法（征求意见稿）》专家研讨会，根据专家意见，总锶试样的制备增加微波消解法，进行实验室内验证，编制组参照《水质 金属总量的消解 微波消解法》（HJ 678-2013）中消解酸体系、酸用量及消解方法对总锶试样进行制备，通过对不同样品类型的总锶样品的电热板消解法和微波消解法进行配对测定，结果显示两种消解方法的测定结果无显著差异。实验室内通过实验确定了微波消解法总锶的检出限和测定下限，采集不同样品

类型的总锶实际样品，通过微波消解后，平行测定总锶样品及加标样品，计算得到实验室内相对标准偏差、加标回收率，均满足标准方法质量保证和质量控制的要求。

2021年12月，根据监测司的审查意见，为了确定适用范围不包含生活污水是否合适，进行实验室内验证，编制组采集了污水处理厂的生活污水，平行测定可溶性锶、总锶样品及加标样品，计算得到可溶性锶、总锶的实验室内相对标准偏差、加标回收率，均满足标准方法质量保证和质量控制的要求。同时对生活污水可溶性锶和总锶样品采用《水质 32种元素的测定 电感耦合等离子体发射光谱法》（HJ 776-2015）以及火焰原子吸收分光光度法（本方法）进行配对测定，结果显示两种方法的测定结果无显著差异。由此可知，本方法适用于生活污水。

1.2.6 组织专家召开征求意见稿技术审查会

2022年3月23日，生态环境监测司组织召开了本项目的征求意见稿技术审查会。专家组听取了标准编制组的汇报，经过质询、讨论，专家组通过了该标准征求意见稿的技术审查，并提出以下修改意见和建议：

- 1、标准文本根据研究结果确定标准使用液的保存期限，增加废物处置相关内容；
- 2、编制说明进一步完善国内外文献调研，根据实验结果完善研究结论的表述；
- 3、补充酸度对测定的影响实验；

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。

2 标准制订的必要性分析

2.1 锶的环境危害

2.1.1 锶的物理化学性质

锶（Sr）是碱土金属中丰度最小的元素，是一种银白色至淡黄色软金属，原子序数 38，相对原子质量 87.62，有： ^{84}Sr 、 ^{86}Sr 、 ^{87}Sr 、 ^{88}Sr 、 ^{90}Sr 几种同位素， ^{90}Sr 是一种放射性同位素，半衰期为 28.8 年，可作 β 射线放射源。锶单质密度 2.63 g/cm^3 ，熔点 $769 \text{ }^\circ\text{C}$ ，沸点 $1384 \text{ }^\circ\text{C}$ ，化合价+2，第一电离能 5.692 eV 。单质锶不稳定，化学性质活泼，能在空气中燃烧，燃烧时发出深红色火焰，易与水和酸反应放出氢；溶于液氨、乙醇。锶在自然界中以化合物形式存在，主要矿石有天青石和碳酸锶矿，锶单质可由电解熔融的氯化锶而制得。

2.1.2 锶的用途及应用现状

锶碳酸盐和其他锶化合物（锶盐）作为重要的无机盐原料，可广泛用于电子、冶金、化工、航空、汽车等工业领域，特别是用于铸造 Al-Si 合金中的变质剂，以其优良的变质效应，在汽车、摩托车行业中的用量显著增长。在冶金业中常作为脱氧剂、脱硫剂、脱磷剂、合金添加剂，以及难熔金属、稀土金属的还原剂、变质剂、孕育剂等。碳酸锶有屏蔽 X 射线的功能，应用于彩色电视机荧屏玻璃。随着世界工业的不断发展，锶的使用领域也随之逐步扩大和变化，在现代电池工业中锶是新型的储能材料，锶也是高温超导金属氧化物的

成分之一，成为用途广泛的功能材料。

2.1.3 锶的环境危害

锶是人体必需的一种微量元素，但过量的锶会干扰人体中钙的吸收与代谢，锶可代替骨骼中的钙，且比钙更容易游离而导致一些疾病，所以锶被认为是潜在威胁人类健康的金属之一。另外，当人体内锶过量时就会出现轻微的消化道反应，如恶心、胃部不适等。锶也可引起骨骼生长发育过快，表现为关节粗大、疼痛，严重时可引起骨骼变形、脆弱、肌肉萎缩及贫血等，碘酸锶对皮肤、粘膜有刺激作用。锶元素中对环境及人体的危害较大的主要原因是放射性 ^{90}Sr ， ^{90}Sr 在进入生物组织后（通常是透过食物或饮水）可富集储存在骨骼和骨髓中，极少量存在血液或软组织中，会导致骨癌及邻近组织癌变或白血病。切尔诺贝利核电厂事故后， ^{90}Sr 和 ^{134}Cs 、 ^{137}Cs 、 ^{131}I 同为当地对健康影响最大的放射性同位素。

2.2 相关生态环境标准和生态环境管理工作的需要

2.2.1 环境质量标准与污染物排放（控制）标准对锶的监测要求

编制组对现行的各类环境质量标准和排放标准进行了查阅，我国地表水和地下水环境质量标准中尚未设置锶的限值。国家标准《无机化学工业污染物排放标准》（GB 31573-2015）^[1]中涉钡、锶重金属无机化合物工业中锶的标准限值为 8 mg/L。

2.2.2 环境保护重点工作涉及锶的监测要求

《“十三五”生态环境保护规划》中要求加大重金属污染防治力度，强化涉重金属工业园区和重点工矿企业的重金属污染物排放及周边环境中的重金属监测。涉钡、锶重金属无机化合物工业为含锶废水排放的主要行业，制订火焰原子吸收分光光度法测定水中锶的分析方法标准，检出限可满足废水中锶测定的要求，标准的实施对于丰富锶的测定方法和加强对锶盐工业及含锶废水的管控，保护生态环境，提高环境管理水平等方面具有十分重要的意义。

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

3.1.1 国外相关分析方法的特点、应用情况

目前，国外对水中锶的测定方法，主要有美国 EPA 6010C^[2]电感耦合等离子体原子发射光谱法、EPA 7000B^[3]火焰原子吸收分光光度法等；国际标准化组织 ISO 11885:2007^[4]电感耦合等离子体发射光谱法、ISO 14911:1998^[5]离子色谱法和 ISO 17294-2:2016^[6]电感耦合等离子体质谱法等，具体见表 1。

表 1 国外锶测定相关分析方法标准

标准编号	方法	适用范围	主要内容	检出限及测定范围
EPA 6010C	ICP-AES 电感耦合等离子体原子发射光谱法	地下水、各种水溶液和固体溶液	以电感耦合等离子体为激发光源的光谱分析方法，分析波长 407.771 nm	0.28 μg/L (检出限)
EPA 7000B	FAAS 火焰原子吸收分光光度法	地表水、地下水、工业生活废水、土壤、淤泥、沉积物	空气—乙炔原子化系统，火焰类型为贫火焰，分析波长 460.7 nm	0.03 mg/L (检出限)
ISO 11885:2007	ICP-OES 电感耦合等离子体发射光谱法	地表水、地下水、天然水和废水	407.771 nm、421.552 nm、460.733 nm 三个分析波长，垂直和水平两种观测方式；分析波长 407.771 nm 时主要干扰元素为 Cr	0.1 μg/L (最低检出限)
ISO 14911:1998	IC 离子色谱法	天然水和废水	利用离子交换原理，连续对多种阳离子进行定性和定量分析，检测溶解态的锶离子	0.05 mg/L~ 10 mg/L (测定范围)
ISO 17294-2:2016	ICP-MS 电感耦合等离子体质谱法	地表水、地下水、饮用水和废水	用等离子体 (ICP) 作为离子源，质谱 (MS) 分析器检测产生的离子	0.3 μg/L (最低检出限)

EPA 7000B 规定了火焰原子吸收分光光度法测定地表水、地下水、工业生活废水、土壤、淤泥和沉积物中的锶，可测定可溶性锶和总锶。方法采用贫燃空气—乙炔火焰，测定波长为 460.7 nm，检出限为 0.03 mg/L，测定下限为 0.15 mg/L。测定过程中，硅、铝和磷酸盐会引起化学干扰，通过加入氯化镧可消除，同时加入氯化钾抑制锶的电离干扰，方法规定在所有样品和标准曲线中均加入氯化镧/氯化钾溶液。

EPA 3005A^[7] 规定了测定地表水和地下水样品中可溶性或总可回收金属元素的酸消解方法，适用于 FLAA 和 ICP-AES 分析。EPA 3010A^[8] 规定了测定水溶液和浸出液样品中金属元素总量的酸消解方法，适用于 FLAA 和 ICP-AES 分析。EPA 3015A^[9] 规定了测定水溶液和浸出液样品中金属元素的微波消解方法，适用于 FLAA、GFAA、ICP-AES 和 ICP-MS 分析。EPA 3020A^[10] 规定了测定水溶液和浸出液样品中金属元素总量的酸消解方法，适用于 GFAA 分析。其中 EPA 3005A、EPA 3010A、EPA 3020A 3 个前处理方法中均未包含锶，EPA 3015A 使用了硝酸、硝酸+盐酸两种消解体系，而锶适用于硝酸消解体系。

3.1.2 国外相关分析方法与本方法标准的关系

根据我国污染物排放（控制）标准的要求和生态环境管理的需要以及相关环境监测机构技术装备水平，结合国外成熟可靠的分析方法，本方法标准参考 EPA 7000B，采用火焰原子吸收分光光度法制订水中锶的标准分析方法。

3.2 国内相关分析方法研究

3.2.1 国内相关分析方法的特点、应用情况

目前，国内已发布锶的监测方法标准主要有：《食品安全国家标准 饮用天然矿泉水检验方法》（GB 8538-2016）^[11]，包括：EDTA-火焰原子吸收光谱法、高浓度镧-火焰原子吸

收光谱法、火焰原子发射光谱法；《地下水水质分析方法 第 39 部分：锶量的测定 火焰发射光谱法》（DZ/T 0064.39-2021）^[12]、《地下水水质分析方法 第 42 部分：钙、镁、钾、钠、铝、铁、锶、钡和锰量的测定 电感耦合等离子体发射光谱法》（DZ/T 0064.42-2021）^[13]、《地下水水质分析方法 第 84 部分：锶量的测定 火焰原子吸收分光光度法》（DZ/T 0064.84-2021）^[14]；《生活饮用水标准检验方法 金属指标》（GB/T 5750.6-2006）^[15]，包括：电感耦合等离子体发射光谱法和电感耦合等离子体质谱法；《水质 32 种元素的测定 电感耦合等离子体发射光谱法》（HJ 776-2015）^[16]；《水质 65 种元素的测定 电感耦合等离子体质谱法》（HJ 700-2014）^[17]。各方法的简要情况见表 2。

《食品安全国家标准 饮用天然矿泉水检验方法》（GB 8538-2016）规定了火焰原子吸收分光光度法测定饮用天然矿泉水中的锶，若水样浑浊必须进行过滤，测定可溶性锶，方法采用富燃空气—乙炔火焰，测定波长为 460.7 nm；《地下水水质分析方法 第 84 部分：锶量的测定 火焰原子吸收分光光度法》（DZ/T 0064.84-2021）规定了火焰原子吸收分光光度法测定地下水中的锶，水样需过滤，测定可溶性锶，方法采用富燃空气—乙炔火焰，测定波长为 460.7 nm。这两个方法都只测定可溶性锶，对总锶的测定未规定。

《水质 32 种元素的测定 电感耦合等离子体发射光谱法》（HJ 776-2015）规定了测定地表水、地下水、生活污水及工业废水中可溶性锶和总锶的方法，总锶的消解采用硝酸+高氯酸消解体系；《水质 65 种元素的测定 电感耦合等离子体质谱法》（HJ 700-2014）规定了测定地表水、地下水、生活污水、低浓度工业废水中可溶性锶和总锶的方法，总锶的消解采用硝酸+盐酸消解体系。

3.2.2 国内相关分析方法与本方法标准的关系

本方法标准的编制过程中，参考了《食品安全国家标准 饮用天然矿泉水检验方法》（GB 8538-2016）中 EDTA-火焰原子吸收光谱法和高浓度镧-火焰原子吸收光谱法的部分内容。GB 8538-2016 最大的特点是在样品中加入 EDTA 或高浓度镧盐来消除铝、硅酸盐或磷酸盐等的干扰，但 EDTA-火焰原子吸收光谱法对样品的 pH 值要求非常严格，所加入酸的体积分数必须控制在 0.15% 以下，否则加入 EDTA 后样品很快析出白色沉淀，影响测定。

3.3 文献资料研究

标准编制组经过系统的文献调研，发现国内很多学者研究了火焰原子吸收分光光度法测定锶，测量基质涵盖水质、中药、食品、土壤、矿石和合金等，火焰原子吸收分光光度法测定水质样品中锶的简要情况见表 3。

表 2 国内锶测定相关分析方法标准

标准名称	方法	原理	适用范围	检出限和测定下限
食品安全国家标准 饮用天然矿泉水检验方法 (GB 8538-2016)	EDTA-火焰原子吸收光谱法	水样中的锶离子在富燃空气-乙炔火焰中被原子化后, 其基态原子吸收来自锶空心阴极灯的共振线 (460.7 nm), 其吸收强度与锶含量成正比。	适用于饮用天然矿泉水中锶的测定。	测定下限: 0.1 mg/L
	高浓度镧-火焰原子吸收光谱法	水样中的锶离子在富燃空气-乙炔火焰中被原子化后, 其基态原子吸收锶空心阴极灯发出的共振线 (460.7 nm), 其吸收强度与锶含量成正比。	适用于饮用天然矿泉水中锶的测定。	测定下限: 0.01 mg/L
	火焰原子发射光谱法	锶在火焰中被激发, 其被激发原子返回基态时辐射出所吸收能量, 于 460.7 nm 处测量其发射强度, 该强度与锶含量成正比。	适用于饮用天然矿泉水中锶的测定。	测定下限: 5 μg/L
地下水水质分析方法 第 84 部分: 锶量的测定 火焰原子吸收分光光度法 (DZ/T 0064.84-2021)	火焰原子吸收分光光度法	水样中的锶离子在富燃空气-乙炔火焰中被原子化后, 其基态原子吸收锶空心阴极灯发出的共振线 (460.7 nm), 其吸收强度与锶含量成正比。	适用于地下水中锶的测定。	检出限: 0.02 mg/L
地下水水质分析方法 第 39 部分: 锶量的测定 火焰发射光谱法 (DZ/T 0064.39-2021)	火焰发射光谱法	在空气-乙炔火焰中, 锶被激发, 可于 460.7 nm 波长处测量其发射强度。	适用于地下水中锶的测定。	检出限: 0.002 mg/L
地下水水质分析方法 第 42 部分: 钙、镁、钾、钠、铝、铁、锶、钡和锰量的测定 电感耦合等离子体发射光谱法 (DZ/T 0064.42-2021)	电感耦合等离子体发射光谱法	试样在电感耦合等离子体中, 受到高温激发辐射出特征谱线, 特征谱线强度与元素的浓度成正比。	适用于地下水中锶的测定。	检出限: 0.001 mg/L
生活饮用水标准检验方法 金属指标 (GB/T 5750.6-2006)	电感耦合等离子体发射光谱法	试样在电感耦合等离子体中, 受到高温激发辐射出特征谱线, 特征谱线强度与元素的浓度成正比。	适用于生活饮用水及其水源水中锶的测定。	测定下限: 0.5 μg/L
	电感耦合等离子体质谱法	样品经激发后转化为正离子, 进入质谱仪, 根据质荷比进行分离, 样品浓度与积分面积成正比。	适用于生活饮用水及其水源水中锶的测定。	测定下限: 0.09 μg/L
水质 32 种元素的测定 电感耦合等离子体发射光谱法 (HJ 776-2015)	电感耦合等离子体发射光谱法	试样在电感耦合等离子体中, 受到高温激发辐射出特征谱线, 特征谱线强度与元素的浓度成正比。	适用于地表水、地下水、生活污水及工业废水中锶的测定。	检出限: 0.01 mg/L
水质 65 种元素的测定 电感耦合等离子体质谱法 (HJ 700-2014)	电感耦合等离子体质谱法	样品经激发后转化为正离子, 进入质谱仪, 根据质荷比进行分离, 并定性定量分析, 样品浓度与信号响应值成正比。	适用于地表水、地下水、生活污水、低浓度工业废水中锶的测定。	检出限: 0.29 μg/L

表 3 水质样品锶的火焰原子吸收分光光度法相关文献^[18-26]

序号	文献	作者	年份	适用范围	前处理	检出限
1	空气—乙炔火焰中酸和某些组分对测定锶的影响	李 建	2001	饮用水、饮料	硝酸消解	—
2	EDTA-FAAS 法测定水源水中锶	冯海涛	2002	水源水	—	0.2 mg/L
3	火焰原子吸收分光光度法测定水中锶	周皖云	2003	地表水、饮用水	—	0.04 mg/L
4	富氧空气—乙炔火焰原子吸收光谱法测定锶	司卫东	2003	饮用水、矿泉水	—	0.006 mg/L
5	富氧空气—乙炔火焰原子吸收法测定水样中锶	郑洪涛	2003	—	硝酸消解	0.004 mg/L
6	原子吸收分光光度法测定矿泉水中的锶	段光顺	2006	矿泉水	—	0.05 mg/L (特征浓度)
7	空气—乙炔火焰原子吸收法测定水中锶	杨宗慧	2007	矿泉水、井水、饮用水、水源水	硝酸、高氯酸消解	0.01 mg/L
8	火焰原子吸收光谱法测定饮用水中铜和锶的研究	张 晓	2012	饮用水	硝酸消解	—
9	火焰原子吸收分光光度法检测矿泉水中锶含量	张 慧	2018	矿泉水	—	—

李建、周皖云、郑洪涛和杨宗慧均指出常见无机酸（除硝酸）随着浓度加大对锶的测定有一定影响，建议样品处理尽量使用硝酸介质。李建、冯海涛、周皖云和张晓指出 EDTA 和高浓度镧能有效消除铝盐、硅酸盐、磷酸盐的干扰，其中李建指出高浓度镧盐的加入会降低锶标准溶液的信号和灵敏度，应严格控制镧加入量。司卫东、郑洪涛和杨宗慧均研究了氧化性空气—乙炔火焰原子吸收分光光度法测定锶，其中司卫东和杨宗慧采用高浓度镧和氯化钠、氯化钾有效消除磷酸盐、硅酸盐和铝盐的干扰，郑洪涛采用磺基水杨酸提高灵敏度，消除干扰。段光顺和张慧都对《食品安全国家标准 饮用天然矿泉水检验方法》（GB 8538-2016）中 EDTA-火焰原子吸收光谱法和高浓度镧-火焰原子吸收光谱法提出研究改进，其中段光顺发现 EDTA-火焰原子吸收光谱法测定水中锶时，加入 EDTA，标准溶液和样品管中均出现大量的晶状颗粒沉淀物，影响样品雾化；高浓度镧-火焰原子吸收光谱法采用高浓度镧和碱土金属钠、钾的加入有效消除了铝盐、磷酸盐、硅酸盐的干扰，但锶回收率高达 120%~130% 以上，检测结果偏高，因此选择采用柠檬酸铵为金属络合剂、高浓度镧为锶释放剂测定矿泉水中的锶。张慧通过优化仪器条件、改变标准溶液酸度等手段，提高了锶的响应强度。

4 标准制订的基本原则和技术路线

4.1 标准制订的基本原则

按照《国家生态环境标准制修订工作规则》（国环法规〔2020〕4 号）及《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）^[27]的要求，参考国内外最新的标准、方法和技术，考虑国内现有监测机构的监测能力和实际情况。参考国内外火焰原子吸收分光光度法相关标准和文献而编制，标准制订中确保方法标准的科学性、先进性、可行性和可操作

性。标准制订的基本原则如下：

4.1.1 方法的检出限和测定范围满足相关生态环境标准和环境管理工作的要求

目前国家生态环境相关标准中涉及水质锑的标准和标准限值有：《无机化学工业污染物排放标准》（GB 31573-2015）规定涉钡、锑重金属无机化合物工业废水中锑的排放限值为8 mg/L。

我国地表水、地下水环境质量标准中尚未设置锑的限值，经查阅文献：世界河流锑含量平均值 0.078 mg/L，我国中东部地区地表水锑含量在 0.027 mg/L~0.936 mg/L 之间，平均值为 0.139 mg/L^[28]；在我国西北新疆和陕西、东北松嫩平原和五大连池、华北太行山和河南平顶山、西南湘江流域以及沿海城市深圳和青岛等多地都发现富锑地下水，锑含量均 \geq 0.20 mg/L^[29-35]。

本标准中可溶性锑的方法检出限为 0.04 mg/L，总锑的方法检出限为 0.05 mg/L，适用于地表水、地下水、生活污水和工业废水中可溶性锑和总锑的测定，可以满足国内相关生态环境标准和环境管理工作的要求。

4.1.2 方法准确可靠，满足各项方法特性指标的要求

7家实验室对有证标准物质，低、中、高4个浓度的标准样品进行方法验证，对统一发放的不同样品类型的可溶性锑和总锑实际样品进行了精密度和正确度测试，同时进行了实验室内和7家实验室间的方法适用性检验实验，结果表明：本标准方法的精密度、正确度良好，满足方法各项性能指标的要求。方法验证报告详见附件一。

4.1.3 方法具有普遍适用性，易于推广使用

本标准所需的分析仪器原子吸收分光光度计在全国各级环境监测部门、高校、科研院所等检测机构的普及率高，且方法灵敏度高、检出限低、操作简单、易于掌握，因此该标准分析方法在全国范围内具备良好的适用性。

4.2 标准制订的技术路线

本标准制订工作严格执行《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020），主要参考美国 EPA 7000B 火焰原子吸收分光光度法（FAAS）、我国的《食品安全国家标准 饮用天然矿泉水检验方法》（GB 8538-2016）EDTA-火焰原子吸收光谱法和高浓度镧-火焰原子吸收光谱法，在此基础上，组织专家论证，拟定实验方案，开展实验，编制标准草案，通过方法验证实验，完成标准征求意见稿及编制说明，编制标准文本送审稿和编制说明，完成标准报批稿的编制。本标准制订的技术路线，见图1。

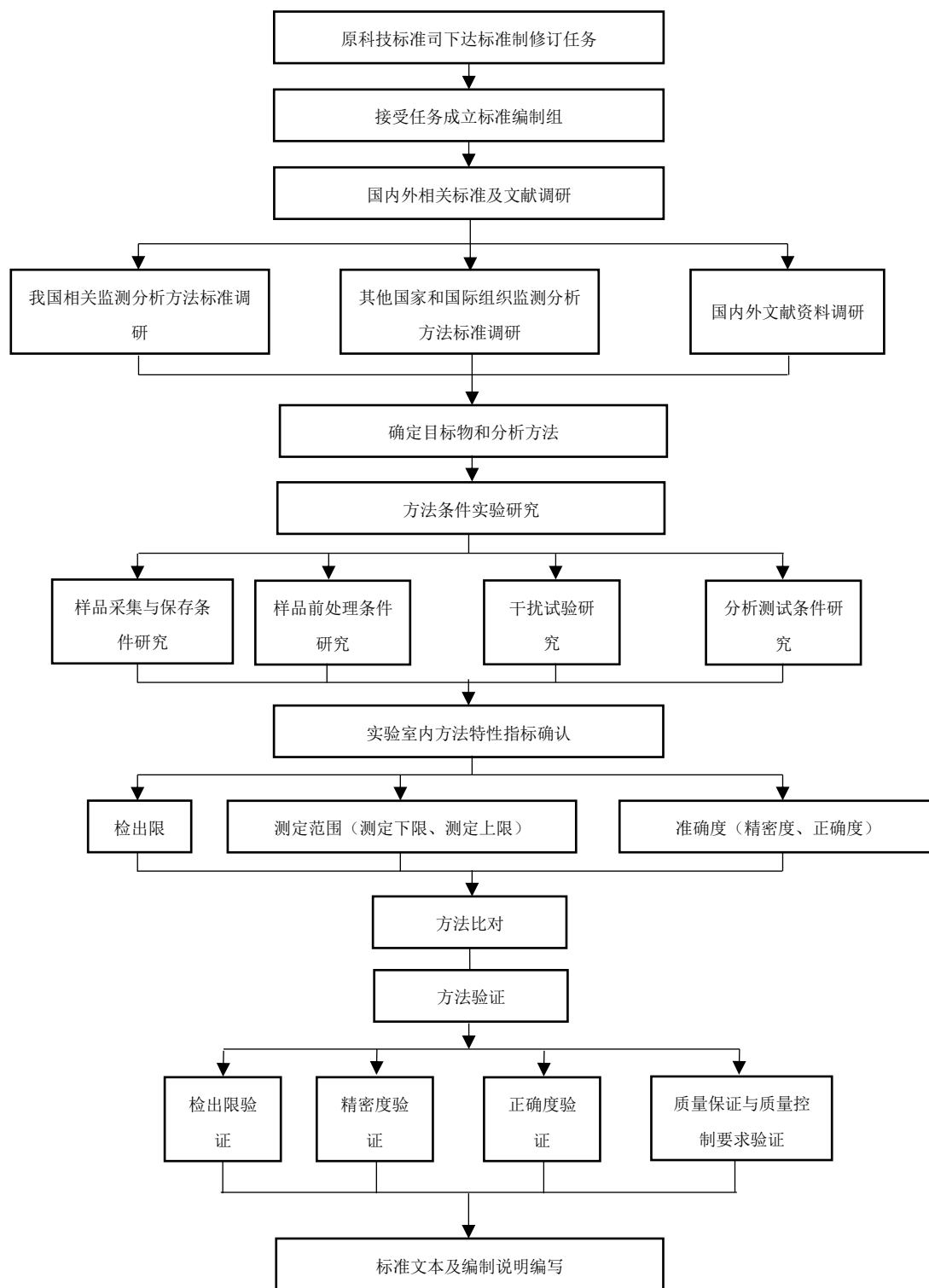


图 1 标准制订技术路线图

5 方法研究报告

5.1 方法研究的目标

建立适用于地表水、地下水、生活污水和工业废水中可溶性锶和总锶测定的火焰原子吸收分光光度法。

海水含盐量很高，表面张力和粘度发生较大变化，样品雾化和传输过程改变，产生的物理干扰影响较大，由 5.7.3 可知，用本方法测定海水样品中的锶，干扰较大，因此不适用于海水中锶的测定。

EPA 7000B 方法中提到了测定可溶性金属和金属总量的不同要求，可溶性金属过滤后酸化、无需消解直接测定，金属总量需消解后测定。为了满足生态环境标准和环境管理工作的需要，本标准拟达到：使方法检出限、精密度、正确度等指标满足《无机化学工业污染物排放标准》（GB 31573-2015）中总锶的限值，因此本标准也应适用于可溶性锶和总锶的测定。

5.2 方法原理

样品经过滤或消解后吸入空气—乙炔火焰，在高温火焰中形成的锶基态原子对锶的锐线光源或连续光源发射的 460.7 nm 特征谱线产生选择性吸收，在一定浓度范围内其吸光度值与锶的质量浓度成正比。

5.3 术语和定义

本标准涉及的术语，可溶性锶、总锶等 2 项定义来源于《水和废水监测分析方法》（第四版）^[36]中对金属元素可溶性和总量的定义，具体如下：

可溶性元素：未经酸化的样品中，能通过 0.45 μm 滤膜的元素成分。

元素总量：未经过滤的样品，经消解后测得的元素浓度。

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的分析纯试剂，实验用水为电导率 ≤0.10 mS/m（25 °C）的纯水。

5.4.1 硝酸（HNO₃）： $\rho=1.42$ g/ml， $w(\text{HNO}_3)=65.0\% \sim 68.0\%$ ，优级纯。

5.4.2 盐酸（HCl）： $\rho=1.19$ g/ml， $w(\text{HCl})=36.0\% \sim 38.0\%$ ，优级纯。

5.4.3 过氧化氢（H₂O₂）： $\varphi(\text{H}_2\text{O}_2)=30\%$ 。

5.4.4 氯化钾（KCl）。

5.4.5 氧化镧（La₂O₃）。

5.4.6 硝酸锶（Sr(NO₃)₂）：光谱纯。

称取 5.0 g 硝酸锶于称量瓶中，在 105 °C 干燥箱中烘干 2 h，从干燥箱中取出，盖好盖子，置于干燥器中冷却并保存，备用。

5.4.7 硝酸溶液： $\varphi(\text{HNO}_3)=1\%$ 。

硝酸（5.4.1）和水按照 1:99 的体积比混合。

5.4.8 氯化钾溶液： $\rho(\text{KCl})=38\text{ g/L}$ 。

采用电离电位比锶小的碱金属钾盐来消除锶的电离干扰。参考《食品安全国家标准 饮用天然矿泉水检验方法》(GB 8538-2016)高浓度镧-火焰原子吸收光谱法中氯化钾溶液的配制方法：称取 3.8 g 氯化钾 (5.4.4) 溶于水中并稀释定容至 100 ml。

5.4.9 镧盐溶液： $\rho(\text{La}_2\text{O}_3)=58\text{ g/L}$ 。

高浓度镧盐可消除样品中铝、硅酸盐或磷酸盐等的干扰。参考《食品安全国家标准 饮用天然矿泉水检验方法》(GB 8538-2016)高浓度镧-火焰原子吸收光谱法中镧盐溶液的配制方法：称取 29 g 氧化镧 (5.4.5) 于 500 ml 烧杯中，加少量水润湿，在不断搅拌下缓缓加入 250 ml 盐酸 (5.4.2)，溶解后用水稀释定容至 500 ml。此溶液 1.00 ml 含 50 mg 镧。

5.4.10 锶标准贮备液： $\rho(\text{Sr})=1000\text{ mg/L}$ 。

准确称取 1.2080 g 硝酸锶 (5.4.6)，用硝酸溶液 (5.4.7) 溶解并稀释定容至 500 ml，转入聚乙烯瓶中密封，参照国家有色金属及电子材料分析测试中心的锶标准溶液有效期为 2 年，自行配制的标准贮备液可保存 12 个月。或使用市售锶的有证标准溶液。

5.4.11 锶标准使用液： $\rho(\text{Sr})=25\text{ mg/L}$ 。

移取 5.00 ml 锶标准贮备液 (5.4.10)，用硝酸溶液 (5.4.7) 稀释定容至 200 ml，转入聚乙烯瓶中密封。为了考察标准使用液的存放时间，编制组将配制好的 25 mg/L 的锶标准使用液转入聚乙烯瓶中密封保存，分别于 0 d、30 d、60 d、90 d、120 d 时用硝酸溶液 (5.4.7) 稀释成 4.00 mg/L 的锶标准溶液进行测试，计算相对误差，结果见表 4。从表 4 可以看出，保存时间为 90 d 内时，相对误差为-4.5%~1.5%，以标准使用液浓度变化控制在±5%以内为依据，拟定标准使用液保存期限为 3 个月。

表 4 不同保存时间下锶的测定结果

保存时间 (d)	锶测定浓度 (mg/L)	相对误差 (%)
0	4.06	1.5
30	3.88	-3.0
60	3.95	-1.2
90	3.82	-4.5
120	3.76	-6.0

5.4.12 燃气：乙炔 (C_2H_2)，纯度 $\geq 99.6\%$ 。

5.4.13 助燃气：空气，进入燃烧器前应除去其中的水、油和其他杂质。

5.4.14 滤膜：孔径为 0.45 μm 的水系微孔滤膜。

5.5 仪器和设备

5.5.1 样品瓶：250 ml，材质为聚乙烯。

5.5.2 火焰原子吸收分光光度计。

5.5.3 锶锐线光源或连续光源。

5.5.4 电热板：具温控功能 (温控精度 $\pm 5\text{ }^\circ\text{C}$)，可控温度大于 180 $^\circ\text{C}$ 。

5.5.5 微波消解仪。

5.5.6 分析天平：分度值 0.0001 g。

5.5.7 一般实验室常用仪器和设备。

注：实验所用的玻璃器皿、聚乙烯容器等用洗涤剂和自来水依次洗净，置于硝酸溶液（ $\rho(\text{HNO}_3)=50\%$ ）中浸泡 24 h 以上，使用前用实验用水彻底洗净。

5.6 样品

5.6.1 样品的采集

本方法测定的可溶性锶样品和总锶样品，应分别采集。

按照《污水监测技术规范》（HJ 91.1-2019）^[37]、《地表水环境监测技术规范》（HJ 91.2-2022）^[38]、《地下水环境监测技术规范》（HJ 164-2020）^[39]的相关规定，金属样品的采集，采用聚乙烯样品瓶采集 250 ml 水样。

5.6.2 样品的保存

本方法测定的可溶性锶样品和总锶样品，应分别保存。

自然界中锶都是以化合物的形式存在，水体中的锶主要以 Sr^{2+} 存在，化学性质稳定。参照《水质 样品的保存和管理技术规定》（HJ 493-2009）^[40]，测定金属离子的水样常用硝酸酸化至 pH 值为 1~2，可稳定数周或数月。编制组选择地表水、地下水、生活污水、工业废水不同样品类型的可溶性锶实际样品和总锶实际样品进行样品保存时间试验。其中，可溶性锶样品为每 100 ml 滤液加入 1 ml 硝酸（5.4.1）调节至 $\text{pH}\leq 2$ ，总锶样品采集后立即加入适量硝酸（5.4.1）调节至 $\text{pH}\leq 2$ ，均储存于聚乙烯瓶中密封室温保存，分别于 0 d、7 d、14 d、28 d、35 d 时对样品进行测定，可溶性锶样品直接测定，总锶样品消解后测定。以 0 d 的测定结果为 100% 进行归一化处理，结果见表 5，以测定结果为纵坐标，保存时间为横坐标制图，见图 2。从测定结果可知，随保存时间延长，样品中锶的质量浓度略有下降，在 14 d 内下降的幅度不超过 5%。根据实际工作情况，以及考虑到废水的成分较复杂，同时参照 HJ 493-2009 中其他金属的保存时间为 14 d，编制组拟推荐锶样品的保存时间为 14 d。

表 5 样品保存时间结果统计表

样品	测定结果 (%)					
	0 d	7 d	14 d	21 d	28 d	35 d
地表水可溶性锶	100	98.3	101	98.1	97.1	94.7
地下水可溶性锶	100	102	98.2	97.3	98.2	96.5
生活污水可溶性锶	100	101	98.0	97.3	96.9	95.9
工业废水可溶性锶	100	99.2	96.6	97.3	95.5	95.8
地表水总锶	100	99.6	97.6	101	97.2	96.8
地下水总锶	100	98.6	99.3	97.9	96.5	95.1
生活污水总锶	100	99.1	97.8	97.4	97.1	96.1
工业废水总锶	100	98.5	97.3	97.3	96.4	94.8

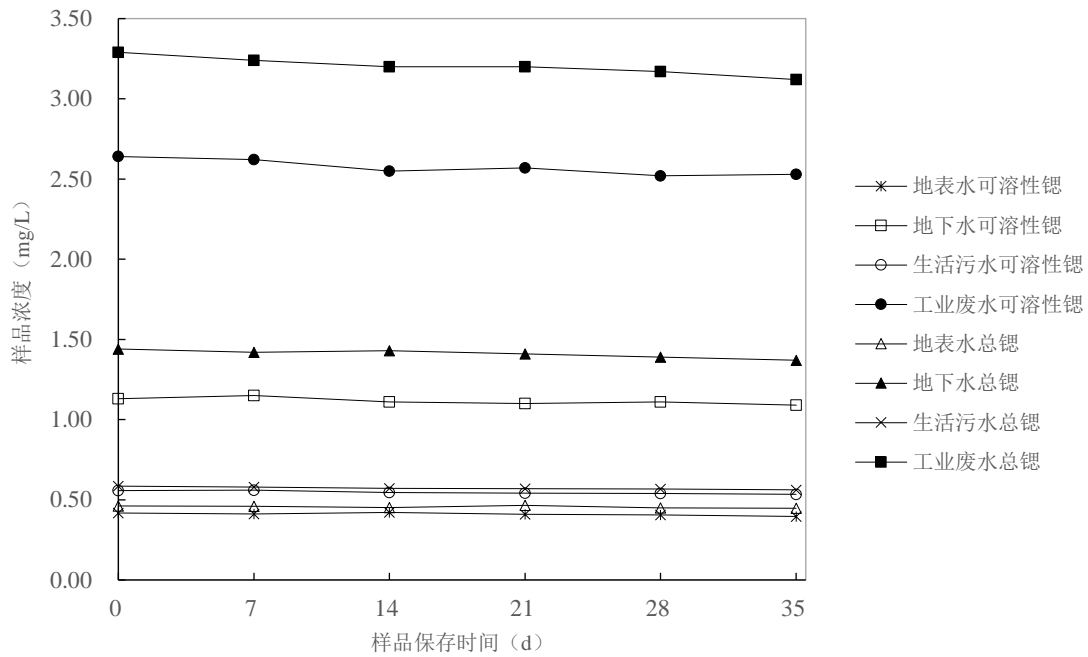


图 2 样品保存时间结果统计图

5.6.2.1 可溶性镉样品

用于测定可溶性镉的样品，采集后立即用滤膜（5.4.14）过滤，弃去初始滤液。收集所需体积的滤液于样品瓶（5.5.1）中。每 100 ml 滤液加入 1 ml 硝酸（5.4.1）调节至 $\text{pH} \leq 2$ ，14 d 内测定。

5.6.2.2 总镉样品

用于测定总镉的样品，采集后立即加入适量硝酸（5.4.1）调节至 $\text{pH} \leq 2$ ，储存于样品瓶（5.5.1）中，14 d 内测定。

5.6.3 试样的制备

5.6.3.1 可溶性镉试样的制备

可溶性镉试样于可溶性镉样品采集保存后直接测定。

5.6.3.2 总镉试样的制备

测定总镉时，样品采集保存后需对样品进行消解处理。

5.6.3.2.1 电热板消解法

(1) 消解体系的选择

目前国内外的标准、文献中测定水中金属元素，消解体系很多，多采用硝酸+高氯酸、硝酸+过氧化氢、盐酸+过氧化氢、硝酸、王水这五种消解体系，编制组按下表的消解方法和步骤对样品进行消解比对实验。

表 6 消解体系和消解步骤

步骤	消解体系来源				
	HJ 776-2015	HJ 677-2013 ^[41]	《水和废水监测分析方法》(第四版)	EPA 3015A	HJ 803-2016 ^[42]
	硝酸+高氯酸	硝酸+过氧化氢	盐酸+过氧化氢	硝酸	王水
1	准确量取 50.0 ml 摇匀后的样品于 250 ml 烧杯或锥形瓶中。				
2	加入 2 ml~5 ml 硝酸, 在电热板上加热, 保持溶液不沸腾 (95 °C 左右), 蒸至 3 ml~5 ml, 取下稍冷。	加入 2 ml~5 ml 硝酸, 在电热板上加热 30 min, 保持溶液不沸腾 (95 °C 左右), 取下稍冷。	加入 2 ml~5 ml 盐酸, 在电热板上加热 30 min, 保持溶液不沸腾 (95 °C 左右), 取下稍冷。	加入 5 ml 硝酸, 在电热板上加热至微沸, 至样品澄清透明, 有机物和悬浮物消解完全。	加入 5 ml 王水, 在电热板上加热至微沸, 至样品澄清透明, 有机物和悬浮物消解完全。
3	加入 1 ml 高氯酸, 置于电热板上继续加热至白烟冒尽。	加入 2 ml~5 ml 过氧化氢, 继续加热微沸至样品澄清透明, 气泡冒尽。			
4	取下稍冷, 加入 10 ml 硝酸溶液 (1%) 溶解 (有残渣时可置于电热板上再加热溶解), 冷却后转移至 50 ml 比色管中, 定容至刻度, 摇匀, 待测。	继续蒸至 10 ml 左右, 取下冷却, 转移至 50 ml 比色管中, 定容至刻度, 摇匀, 待测。		继续蒸至 10 ml 左右, 取下冷却, 转移至 50 ml 比色管中, 定容至刻度, 摇匀, 待测。	继续蒸至近干, 取下稍冷, 转移至 50 ml 比色管中, 定容至刻度, 摇匀, 待测。
备注	第 3 步消解完成后, 如溶液呈粘稠状, 应补加 2 ml 硝酸, 继续加热消解。	第 3 步消解完成后, 样品颜色仍较深或仍有悬浮物, 应再补加适量酸和过氧化氢, 重复上述操作, 直至水样无悬浮物, 澄清透明, 气泡冒尽。然后再进行第 4 步。		第 2 步消解完成后, 如果样品颜色仍较深或仍有悬浮物, 应再补加 2 ml~5 ml 硝酸或王水, 重复第 2 步, 直至水样无悬浮物, 澄清透明。然后再进行第 4 步。	

(2) 不同消解体系标准样品正确度、精密度测试

用五种消解体系分别对浓度为 5.00 mg/L 的镉标准样品消解后进行测试, 测试结果见表 7。

表 7 不同消解体系标准样品正确度、精密度测试结果

平行号		消解体系				
		硝酸+高氯酸	硝酸+过氧化氢	盐酸+过氧化氢	硝酸	王水
测定结果 (mg/L)	1	4.56	5.03	4.49	4.80	4.58
	2	4.03	4.80	5.12	4.87	4.77
	3	5.16	4.91	5.00	5.09	4.62
	4	4.76	5.16	4.57	5.15	5.35
	5	4.29	4.65	5.08	4.93	5.03
	6	5.14	4.88	4.76	4.90	4.40
平均值 \bar{x}_i (mg/L)		4.66	4.90	4.84	4.96	4.79
相对误差 RE (%)		-6.8	-2.0	-3.2	-0.8	-4.2
标准偏差 S_i (mg/L)		0.455	0.177	0.270	0.135	0.345
相对标准偏差 RSD _i (%)		9.8	3.6	5.6	2.7	7.2

测试结果表明: 除硝酸+高氯酸消解体系正确度较差外, 其余消解体系正确度均较好; 硝酸+高氯酸、王水消解体系精密度均较差; 硝酸、硝酸+过氧化氢消解体系正确度、精

密度均较好。

(3) 不同消解体系实际样品精密度测试

用五种消解体系分别对浓度为 1.26 mg/L 的锑业企业废水实际样品（参照硝酸+过氧化氢消解体系测定值）消解后进行测试，测试结果见表 8。

表 8 不同消解体系实际样品精密度测试结果

平行号		消解体系				
		硝酸+高氯酸	硝酸+过氧化氢	盐酸+过氧化氢	硝酸	王水
测定结果 (mg/L)	1	1.02	1.21	1.11	1.18	1.35
	2	1.30	1.27	0.987	1.20	1.33
	3	1.39	1.24	0.915	1.17	1.25
	4	1.27	1.30	1.03	1.24	1.39
	5	1.11	1.25	1.22	1.13	1.28
	6	1.27	1.27	1.01	1.17	1.33
平均值 \bar{x}_i (mg/L)		1.23	1.26	1.05	1.18	1.32
标准偏差 S_i (mg/L)		0.136	0.031	0.106	0.037	0.050
相对标准偏差 RSD_i (%)		11.1	2.5	10.1	3.1	3.8

测试结果表明：硝酸+过氧化氢、王水消解体系消解较完全，且精密度较好；硝酸消解体系精密度较好，但测定结果偏低；硝酸+高氯酸、盐酸+过氧化氢消解体系精密度较差，且盐酸+过氧化氢消解体系测定结果较低。

(4) 不同消解体系实际样品正确度测试

对浓度为 1.26 mg/L 的锑业企业废水实际样品（参照硝酸+过氧化氢消解体系测定值），加入含量 2.00 mg/L 的锑标准溶液后，按五种消解体系消解，测试加标回收率，计算时以五种消解体系实际测试结果为样品测定值计算加标回收率，测试结果见表 9。

表 9 不同消解体系实际样品正确度测试结果

平行号		消解体系				
		硝酸+高氯酸	硝酸+过氧化氢	盐酸+过氧化氢	硝酸	王水
		加标样品	加标样品	加标样品	加标样品	加标样品
测定结果 (mg/L)	1	3.77	3.19	2.34	3.02	3.28
	2	3.13	3.18	2.87	2.96	3.44
	3	3.26	3.11	3.10	3.23	2.97
	4	3.89	3.34	3.02	2.84	3.39
	5	3.35	3.04	2.52	2.92	3.22
	6	3.45	3.20	2.80	3.39	3.03
平均值 \bar{x}_i (mg/L)		3.48	3.18	2.78	3.06	3.22
标准偏差 S_i (mg/L)		0.297	0.101	0.295	0.209	0.189
相对标准偏差 RSD_i (%)		8.5	3.2	10.6	6.8	5.9
样品测定值 (mg/L)		1.23	1.26	1.05	1.18	1.32
加标回收率 (%)		112	96.0	86.5	94.0	95.0

测试结果表明：硝酸+过氧化氢、王水、硝酸消解体系正确度较好；盐酸+过氧化氢、硝酸+高氯酸消解体系正确度较差。

(5) 试样制备方法的确定

根据表 7~表 9 测试结果，采用硝酸+过氧化氢消解体系制备试样，正确度、精密度均较好；因此本标准拟选用硝酸+过氧化氢消解体系来制备试样，试样制备方法如下：

准确量取 50.0 ml 混匀的总镉样品于 250 ml 烧杯或锥形瓶中，加入 2 ml~5 ml 硝酸（5.4.1），在电热板上加热微沸 30 min，取下稍冷，加入 2 ml~5 ml 过氧化氢（5.4.3）继续加热微沸至气泡冒尽，有机物和悬浮物消解完全，样品澄清透明。继续蒸至 10 ml 左右，取下冷却，用适量水淋洗内壁至少 3 次，转移至 50 ml 比色管中，用水稀释定容至刻度，摇匀，待测。如果消解不完全，样品颜色较深或仍有悬浮物，应补加适量硝酸和过氧化氢继续消解。

注：在消解过程中不得将溶液蒸干。如果蒸干，应重新取样消解。

5.6.3.2.2 微波消解法

消解酸体系、酸用量及消解方法参照《水质 金属总量的消解 微波消解法》（HJ 678-2013）^[43]。准确量取 25.0 ml 混匀的总镉样品于微波消解罐中，加入 2 ml 硝酸（5.4.1）和 1 ml 过氧化氢（5.4.3），观察溶液，如有大量气泡产生，置于通风橱中静置，待反应平稳后加盖旋紧，放入微波消解仪中，按照推荐升温程序（表 10）进行消解。程序运行完毕后取出消解罐置于通风橱内冷却，待罐内温度与室温平衡后，放气，开盖，置于电热板上在微沸状态下加热蒸发至 5 ml 左右。取下冷却，用适量水淋洗内壁至少 3 次，转移至 25 ml 比色管中，用水稀释定容至刻度，摇匀，待测。

注：不同型号微波消解仪的最佳测定条件不同，可根据仪器使用说明书自行选择。

表 10 微波消解推荐升温程序

升温时间 (min)	消解温度 (°C)	保持时间 (min)
10	180	15

5.6.3.2.3 电热板消解法与微波消解法的比对实验

分别对地表水、地下水、生活污水、工业废水不同样品类型的总镉实际样品按照电热板消解法与微波消解法进行消解，并进行 7 组配对测定，测定结果见表 11。

表 11 电热板消解法与微波消解法配对测定记录表 单位：mg/L

样本数量	地表水			地下水			生活污水			镉业企业废水			
	电热板	微波	配对差值	电热板	微波	配对差值	电热板	微波	配对差值	电热板	微波	配对差值	
测定结果	1	0.486	0.486	0.000	1.24	1.27	-0.03	0.572	0.573	-0.001	2.45	2.47	-0.02
	2	0.512	0.494	0.018	1.26	1.32	-0.06	0.575	0.602	-0.027	2.39	2.51	-0.12
	3	0.500	0.483	0.017	1.16	1.30	-0.14	0.589	0.556	0.033	2.55	2.50	0.05
	4	0.483	0.471	0.012	1.19	1.31	-0.12	0.595	0.596	-0.001	2.43	2.58	-0.15

样本数量	地表水			地下水			生活污水			锆业企业废水			
	电热板	微波	配对差值	电热板	微波	配对差值	电热板	微波	配对差值	电热板	微波	配对差值	
测定结果	5	0.506	0.446	0.060	1.31	1.22	0.09	0.610	0.538	0.072	2.37	2.52	-0.15
	6	0.492	0.475	0.017	1.20	1.24	-0.04	0.569	0.556	0.013	2.58	2.64	-0.06
	7	0.490	0.495	-0.005	1.27	1.17	0.10	0.557	0.531	0.026	2.41	2.44	-0.03
平均值 \bar{x}_i	0.496	0.479	0.017	1.23	1.26	-0.029	0.581	0.565	0.016	2.45	2.52	-0.069	
标准偏差 S_i	0.011	0.017	0.021	0.052	0.055	0.094	0.018	0.027	0.032	0.080	0.068	0.075	
相对标准偏差 RSD_i (%)	2.2	3.5	/	4.2	4.4	/	3.1	4.8	/	3.3	2.7	/	

(1) 地表水

t 检验:

$$H_0: \mu_1 = \mu_2$$

$$f = n - 1 = 7 - 1 = 6$$

$$\bar{d} = 0.017 \quad S_d = 0.021$$

$$t = \frac{|\bar{d}|}{S_d} \sqrt{n} = \frac{|0.017|}{0.021} \sqrt{7} = 2.141$$

给定 $\alpha = 0.05$, 查 $t_{0.05(6)} = 2.447$, $t = 2.141 < t_{0.05(6)}$, 两种消解方法的测定结果无显著差异。

(2) 地下水

t 检验:

$$H_0: \mu_1 = \mu_2$$

$$f = n - 1 = 7 - 1 = 6$$

$$\bar{d} = -0.029 \quad S_d = 0.094$$

$$t = \frac{|\bar{d}|}{S_d} \sqrt{n} = \frac{|-0.029|}{0.094} \sqrt{7} = 0.808$$

给定 $\alpha = 0.05$, 查 $t_{0.05(6)} = 2.447$, $t = 0.808 < t_{0.05(6)}$, 两种消解方法的测定结果无显著差异。

(3) 生活污水

t 检验:

$$H_0: \mu_1 = \mu_2$$

$$f = n - 1 = 7 - 1 = 6$$

$$\bar{d} = 0.016 \quad S_d = 0.032$$

$$t = \frac{|\bar{d}|}{S_d} \sqrt{n} = \frac{|0.016|}{0.032} \sqrt{7} = 1.379$$

给定 $\alpha = 0.05$, 查 $t_{0.05(6)} = 2.447$, $t = 1.379 < t_{0.05(6)}$, 两种消解方法的测定结果无显著差异。

(4) 锆业企业废水

t 检验:

$$H_0: \mu_1 = \mu_2$$

$$f = n - 1 = 7 - 1 = 6$$

$$\bar{d} = -0.069 \quad S_d = 0.075$$

$$t = \frac{|\bar{d}|}{S_d} \sqrt{n} = \frac{|-0.069|}{0.075} \sqrt{7} = 2.414$$

给定 $\alpha=0.05$ ，查 $t_{0.05(6)}=2.447$ ， $t=2.414 < t_{0.05(6)}$ ，两种消解方法的测定结果无显著差异。

以上结果表明：电热板消解法与微波消解法无显著差异，两种前处理方法均适用。

5.6.4 空白试样的制备

用实验用水代替样品，按照可溶性锶试样制备相同的步骤制备可溶性锶实验室空白试样，按照总锶试样制备相同的步骤制备总锶实验室空白试样。

5.7 干扰和消除

EPA Method 7000B 及《食品安全国家标准 饮用天然矿泉水检验方法》(GB 8538-2016) 中 EDTA-火焰原子吸收光谱法和高浓度镧-火焰原子吸收光谱法都明确了火焰原子吸收分光光度法测定锶存在电离干扰和化学干扰。

5.7.1 电离干扰

锶是碱土金属中丰度最小的元素，使用火焰原子吸收分光光度法进行测定时，通常碱土金属元素的电离电位较低，当火焰温度较高时，被测元素在原子化过程中发生电离，使参与吸收的基态原子数减少，造成吸光度下降，测定结果偏低。需加入低电离电位的消电离剂，代替所测基态原子发生电离，可以有效地抑制和消除电离干扰。我们常用的消电离剂是比碱土金属元素电离电位更低的碱金属元素。

常见的碱金属元素中钾的电离电位为 4.339 eV、钠的电离电位为 5.138 eV，都比锶的电离电位 5.692 eV 低，都可以作为锶测定的消电离剂。但钾的电离电位比钠的电离电位更低，在锶的火焰原子吸收分光光度法测定中，钾比钠消除电离干扰的效果更好。参照 EPA Method 7000B 仅使用钾来消除电离干扰，本方法拟在空气-乙炔火焰测定锶时，在标准溶液和试样中同时加入氯化钾溶液消除电离干扰。

5.7.2 化学干扰

5.7.2.1 干扰物质的确定

EPA Method 7000B 及《食品安全国家标准 饮用天然矿泉水检验方法》(GB 8538-2016) 中 EDTA-火焰原子吸收光谱法和高浓度镧-火焰原子吸收光谱法都表明，火焰原子吸收分光光度法测定锶的主要化学干扰物是硅酸盐、磷酸盐和铝，以上标准确定的干扰物质进行干扰试验。同时《无机化学工业污染物排放标准》(GB 31573-2015) 中锶的废水排放主要存在于涉钡、锶重金属无机化工行业，本方法增加了钡、锶等无机化工行业含锶废水中 Li、Na、K、Be、Mg、Ca 等 11 种金属元素对锶测定的干扰试验。以浓度为 5.00 mg/L 的锶标准溶液为实验基体，调整零点后，测其吸光度。另将 5.00 mg/L 的锶标准溶液中分别加入 1000 mg/L 的干扰物质，测定实际浓度，计算相对误差，以相对误差为 $\pm 10\%$ 作为干扰判断的依据。当相对误差在 $\pm 10\%$ 以内时，认为对测定结果没有影响，当相对误差超过 $\pm 10\%$ 时，认为此物质对测定结果有影响，结果见表 12。

表 12 加入不同干扰物质铈的测定结果

干扰物质	干扰物质浓度 (mg/L)	铈标准溶液浓度 (mg/L)	加入干扰物质后铈测定浓度 (mg/L)	相对误差 (%)	干扰情况
锂	1000	5.00	4.86	-2.8	不干扰
钠	1000	5.00	4.78	-4.4	不干扰
钾	1000	5.00	4.74	-5.2	不干扰
铍	1000	5.00	4.55	-9.0	不干扰
镁	1000	5.00	4.91	-1.8	不干扰
钙	1000	5.00	5.02	0.4	不干扰
钡	1000	5.00	5.01	0.2	不干扰
铁	1000	5.00	4.90	-2.0	不干扰
铬	1000	5.00	4.76	-4.8	不干扰
铅	1000	5.00	4.81	-3.8	不干扰
锌	1000	5.00	5.21	4.2	不干扰
铝	1000	5.00	0.336	-93.3	负干扰
磷酸盐	1000	5.00	0.867	-82.7	负干扰
硅酸盐	1000	5.00	0.678	-86.4	负干扰

由表 12 可见，火焰原子吸收分光光度法测定铈的主要化学干扰物质是铝、磷酸盐和硅酸盐，并且产生严重的负干扰。

5.7.2.2 干扰物质浓度的确定

以浓度为 5.00 mg/L 的铈标准溶液为实验基体，调整零点后，测其吸光度。另将 5.00 mg/L 的铈标准溶液中分别加入不同浓度的铝离子、磷酸盐、硅酸盐等干扰物质，测试加入干扰物质后溶液中铈的浓度，计算相对误差，以相对误差为±10%作为干扰判断的依据。当相对误差在±10%以内时，认为对测定结果没有影响，当相对误差超过±10%时，认为此浓度的干扰物质对铈的测定结果产生影响，结果见表 13。

表 13 加入不同浓度干扰物质铈的测定结果

干扰物质	干扰物质浓度 (mg/L)	加入干扰物质后铈测定浓度 (mg/L)	相对误差 (%)	干扰情况
Al ³⁺	0.00	5.00	—	—
	0.10	4.83	-3.4	不干扰
	0.50	4.55	-9.0	不干扰
	1.00	3.14	-37.2	负干扰
	5.00	0.343	-93.1	负干扰
	10.00	0.303	-93.9	负干扰
PO ₄ ³⁻	0.00	5.00	—	—
	0.10	4.91	-1.8	不干扰
	0.50	4.69	-6.2	不干扰
	1.00	4.57	-8.6	不干扰
	5.00	3.86	-22.8	负干扰
	10.00	2.33	-53.4	负干扰
SiO ₃ ²⁻	0.00	5.00	—	—

干扰物质	干扰物质浓度 (mg/L)	加入干扰物质后锶测定浓度 (mg/L)	相对误差 (%)	干扰情况
	1.00	4.73	-5.4	不干扰
	5.00	4.66	-6.8	不干扰
	10.00	2.80	-44.0	负干扰
	20.00	1.41	-71.8	负干扰
	50.00	0.885	-82.3	负干扰

由表 13 得出结论：1 mg/L 铝离子，5 mg/L 磷酸盐，10 mg/L 硅酸盐对锶的测定产生严重负干扰。

5.7.2.3 干扰的消除

参考 EPA 7000B、GB 8538-2016，铝离子、磷酸盐、硅酸盐对锶的测定产生化学干扰，EPA 7000B 通过加入高浓度镧盐消除化学干扰，GB 8538-2016 是通过加入高浓度镧盐或 EDTA 来消除。

实验表明，EDTA 对试样的 pH 要求非常严格，所加入酸的体积分数必须控制在 0.15% 以下（pH 值约 ≥ 2 ），且必须尽快测定，否则标准系列和试样中加入 EDTA 后很快有白色沉淀析出，影响测定。火焰原子吸收分光光度法测定锶，样品采集后需加入硝酸调节至 pH=1~2 保存，测定总锶样品时还需加入酸对样品进行消解处理，所加入酸的体积分数不可能严格控制在 0.15% 以下，因此本方法不能采用 EDTA 来消除化学干扰，只能采用高浓度镧盐来消除。

EPA 7000B 使用氯化钾、镧盐消除电离干扰和化学干扰，GB 8538-2016 使用氯化钠、氯化钾、镧盐消除电离干扰和化学干扰。氯化钠和氯化钾的作用都是消除电离干扰，且钾的电离电位（4.339 eV）比钠的电离电位（5.138 eV）低，消除干扰的效果更好，因此本方法拟采用氯化钾、镧盐作为抗干扰剂。

编制组比较了 EPA 7000B、GB 8538-2016 抗干扰剂的浓度和用量，EPA 7000B 中氯化钾的量与 GB 8538-2016 中氯化钾的量相当，EPA 7000B 中镧盐的量大约为 GB 8538-2016 中镧盐量的 4 倍，同时通过实验及查阅文献发现，高浓度镧盐的加入会降低锶标准溶液的信号和灵敏度，应控制镧盐的加入量，因此编制组采用了 GB 8538-2016 中氯化钾溶液及镧盐溶液的浓度和用量（见表 14）。通过实验对比本方法抗干扰剂与其他两种抗干扰剂的抗干扰效果及灵敏度。

表 14 不同抗干扰剂的浓度和用量

抗干扰剂	EPA 7000B	GB 8538-2016	本方法
浓度	氯化钾/镧盐溶液（其中： 氯化钾 19 g/L，1.00 ml 含 100 mg 镧）	氯化钾溶液（38 g/L）	氯化钾溶液（38 g/L）
		氯化钠溶液（50 g/L）	/
		镧盐溶液（1.00 ml 含 50 mg 镧）	镧盐溶液（1.00 ml 含 50 mg 镧）
用量 （以 25.00 ml 样品为例）	氯化钾/镧盐溶液 2.5 ml	氯化钾溶液 1.0 ml	氯化钾溶液 1.0 ml
		氯化钠溶液 1.0 ml	/
		镧盐溶液 1.25 ml	镧盐溶液 1.25 ml

以浓度为 5.00 mg/L 的锶标准溶液为实验基体，调整零点后，测其吸光度。另将 5.00 mg/L 的锶标准溶液中分别加入确定浓度的铝离子、磷酸盐、硅酸盐等干扰物质，测定实际浓度，再分别加入本方法抗干扰剂、EPA 7000B 抗干扰剂、GB 8538-2016 抗干扰剂，再次测定实际浓度，计算相对误差，以相对误差为±10%作为干扰判断的依据。结果见表 15。

表 15 加入不同抗干扰剂的干扰试验结果

干扰物质	Al ³⁺			PO ₄ ³⁻		SiO ₃ ²⁻		
干扰物质浓度 (mg/L)	1.00	5.00	10.00	5.00	10.00	10.00	20.00	50.00
加入干扰物质后锶浓度 (mg/L)	3.14	0.343	0.303	3.86	2.33	2.80	1.41	0.885
相对误差 (%)	-37.2	-93.1	-93.9	-22.8	-53.4	-44.0	-71.8	-82.3
干扰情况	负干扰	负干扰	负干扰	负干扰	负干扰	负干扰	负干扰	负干扰
加入本方法抗干扰剂后锶浓度 (mg/L)	5.01	5.03	4.95	4.98	5.04	5.08	5.10	4.94
相对误差 (%)	0.2	0.6	-1.0	-0.4	0.8	1.6	2.0	-1.2
消除情况	可消除	可消除	可消除	可消除	可消除	可消除	可消除	可消除
加入 EPA 7000B 抗干扰剂后锶浓度 (mg/L)	5.02	4.94	4.91	4.98	5.02	4.89	4.90	5.13
相对误差 (%)	0.4	-1.2	-1.8	-0.4	0.4	-2.2	-2.0	2.6
消除情况	可消除	可消除	可消除	可消除	可消除	可消除	可消除	可消除
加入 GB 8538-2016 抗干扰剂后锶浓度 (mg/L)	4.97	4.98	4.88	5.02	5.14	4.97	5.03	4.79
相对误差 (%)	-0.6	-0.4	-2.4	0.4	2.8	-0.6	0.6	-4.2
消除情况	可消除	可消除	可消除	可消除	可消除	可消除	可消除	可消除

将本方法抗干扰剂、EPA 7000B 抗干扰剂、GB 8538-2016 抗干扰剂分别加入标准系列中来绘制标准曲线，考查三种抗干扰剂对标准曲线灵敏度的影响。测定结果见表 16 及图 3。

表 16 加入不同抗干扰剂锶标准曲线的测定

标准系列浓度 (mg/L)	0.00	0.25	0.50	1.00	2.00	4.00	8.00	标准曲线	
吸光度	本方法抗干扰剂	0.000	0.009	0.016	0.031	0.057	0.110	0.215	$y=0.0267x+0.0026, r=0.9998$
	EPA 7000B 抗干扰剂	0.000	0.007	0.013	0.025	0.047	0.092	0.178	$y=0.0222x+0.0019, r=0.9998$
	GB 8538-2016 抗干扰剂	0.000	0.006	0.011	0.023	0.043	0.080	0.158	$y=0.0196x+0.0017, r=0.9997$

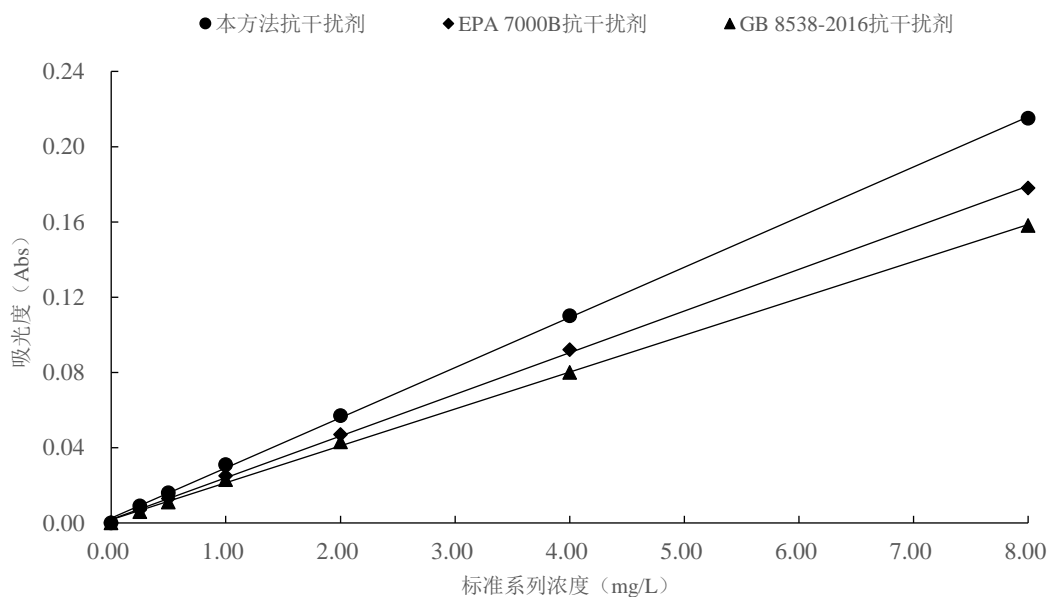


图 3 加入不同抗干扰剂锶的标准曲线

由表 15~表 16 及图 3 可知, 本方法抗干扰剂、EPA 7000B 抗干扰剂、以及 GB 8538-2016 抗干扰剂都可以有效消除铝离子、磷酸盐、硅酸盐的干扰; 标准曲线分别加入三种抗干扰剂后, 本方法绘制的标准曲线灵敏度最好, EPA 7000B 绘制的标准曲线灵敏度次之, GB 8538-2016 绘制的标准曲线灵敏度最差。

5.7.3 海水的物理干扰

目前国内外没有火焰原子吸收分光光度法测定海水中锶的标准, 而且相关文献报道也很少。海水中的锶主要以 Sr^{2+} 形式存在, 作为海水中的常量阳离子, 平均每千克海水中含有 0.0079 克锶^[44]。编制组采集海水实际样品用本方法测定海水中的锶时, 由于海水含盐量很高, 表面张力和粘度发生较大变化, 样品雾化和传输过程改变, 产生的物理干扰影响较大, 结果见表 17。

表 17 海水锶样品加标测试数据表

平行号	可溶性锶				总锶				
	样品	加标样品 1	加标样品 2	加标样品 3	样品	加标样品 1	加标样品 2	加标样品 3	
测定结果 (mg/L)	1	2.20	3.02	11.7	12.2	2.63	3.37	11.4	12.7
	2	2.27	3.00	12.5	13.6	2.59	3.40	12.0	12.3
	3	2.21	3.07	11.2	12.1	2.54	3.48	10.8	13.0
	4	2.25	3.14	11.6	12.9	2.66	3.49	11.1	12.4
	5	2.30	3.01	11.4	12.4	2.52	3.35	11.6	13.2
	6	2.18	3.09	12.3	12.0	2.70	3.42	10.5	12.2
平均值 \bar{x}_i 、 \bar{y}_i (mg/L)		2.24	3.06	11.8	12.5	2.61	3.42	11.2	12.6
加标量 μ (mg/L)		—	2.00	6.00	8.00	—	2.00	6.00	8.00

平行号	可溶性锶				总锶			
	样品	加标样品 1	加标样品 2	加标样品 3	样品	加标样品 1	加标样品 2	加标样品 3
加标回收率 P_i (%)	—	41.0	159	128	—	40.5	143	125

注：加标样品 2、加标样品 3 均稀释 10 倍进行测定

由于海水含盐量高，标准曲线与海水样品吸入原子吸收分光光度计的传输速度和雾化效率明显不同，表 17 中样品、加标样品 1 不稀释直接测定，物理干扰较大，测定结果偏低，加标回收率偏低；加标样品 2、加标样品 3 均稀释 10 倍进行测定，所带来的物理干扰较样品小，测定结果较样品的测定结果会偏高，也就导致加标回收率偏高。由此可见用本方法测定海水样品中的锶，物理干扰较大，因此不适用于海水中锶的测定。

5.7.4 酸度对锶测定的影响

根据本项目征求意见稿技术审查会专家意见，开展了酸度对锶测定的影响实验，考查 1% 酸度时，锶测定是否具有较大的吸光度。在 5.00 mg/L 的锶标准溶液中分别加入一定量的硝酸进行试验，使溶液酸度分别为 0.2%、0.5%、1%、2%、5%、10% 和 20%，结果见图 4。

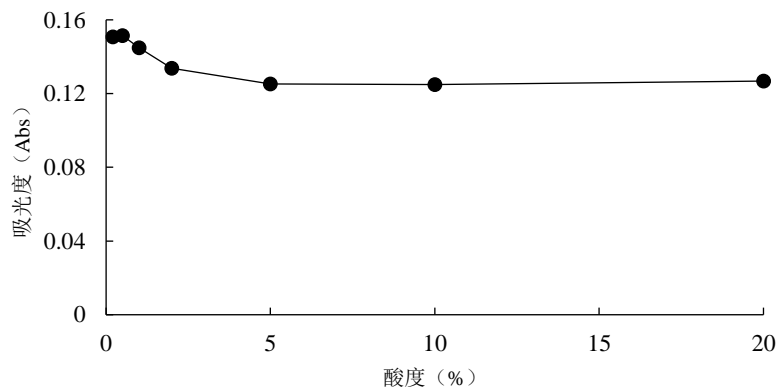


图 4 酸度对锶测定的影响

由图 4 可知，随着酸度的逐渐增加，锶的吸光度略有下降。当酸度为 1% 时，火焰原子吸收法测定锶有较好的吸收。

5.8 分析步骤

5.8.1 火焰原子吸收分光光度计仪器参数的确定

影响火焰原子吸收分光光度法分析特性的因素很多，主要工作参数有：灯电流、通带宽度及原子化高度与燃气流量。不同型号的仪器最佳测试条件不同。

5.8.1.1 吸收波长的选择

锶的原子吸收光谱有 460.7 nm 和 407.8 nm 两条谱线，根据仪器自动提供的最佳工作条

件，灯电流为 5.0 mA，通带宽度为 0.5 nm，原子化高度为 8 mm，采用锶标准溶液进行测试。由表 18 可知 460.7 nm 的吸收波长灵敏度高，可选作锶的分析测试波长。

表 18 吸收波长对灵敏度的影响

锶标准溶液浓度 (mg/L)	吸收波长 (nm)	吸光度
1.00	460.7	0.031
	407.8	0.001
8.00	460.7	0.217
	407.8	0.007

5.8.1.2 灯电流的选择

根据仪器自动提供的最佳工作条件，固定原子化高度为 8 mm，通带宽度为 0.5 nm，采用浓度为 1.00 mg/L 的锶标准溶液为测试溶液，连续测定 6 次，计算 6 次测定吸光度均值和标准偏差，考查灯电流对灵敏度和重复性的影响。电流调节至吸光度最大，负高压 350 V 左右时为仪器最佳灯电流。由表 19 和图 5 可知，灯电流为 2.0 mA 时吸光度为最大 0.0337，但此时负高压高，仪器稳定性下降，重现性较差；灯电流为 5.0 mA~6.0 mA 时吸光度较大，负高压为 350 V 左右，重现性较好。因此灯电流为 5.0 mA~6.0 mA 为宜。

表 19 灯电流对灵敏度和重复性的影响

灯电流 (mA)	2.0	3.0	4.0	5.0	6.0	7.0	8.0	
负高压 (V)	464	411	382	357	341	330	320	
吸光度	1	0.0357	0.0243	0.0289	0.0311	0.0285	0.0283	0.0273
	2	0.0336	0.0278	0.0267	0.0302	0.0289	0.0299	0.0302
	3	0.0327	0.0308	0.0244	0.0298	0.0295	0.0302	0.0271
	4	0.0348	0.0245	0.0251	0.0300	0.0282	0.0274	0.0276
	5	0.0287	0.0244	0.0242	0.0289	0.0287	0.0271	0.0305
	6	0.0369	0.0262	0.0266	0.0303	0.0265	0.0282	0.0279
平均值 (Abs)	0.0337	0.0263	0.0260	0.0300	0.0284	0.0285	0.0284	
相对标准偏差 RSD (%)	8.6	9.9	6.9	2.4	3.5	4.6	5.3	

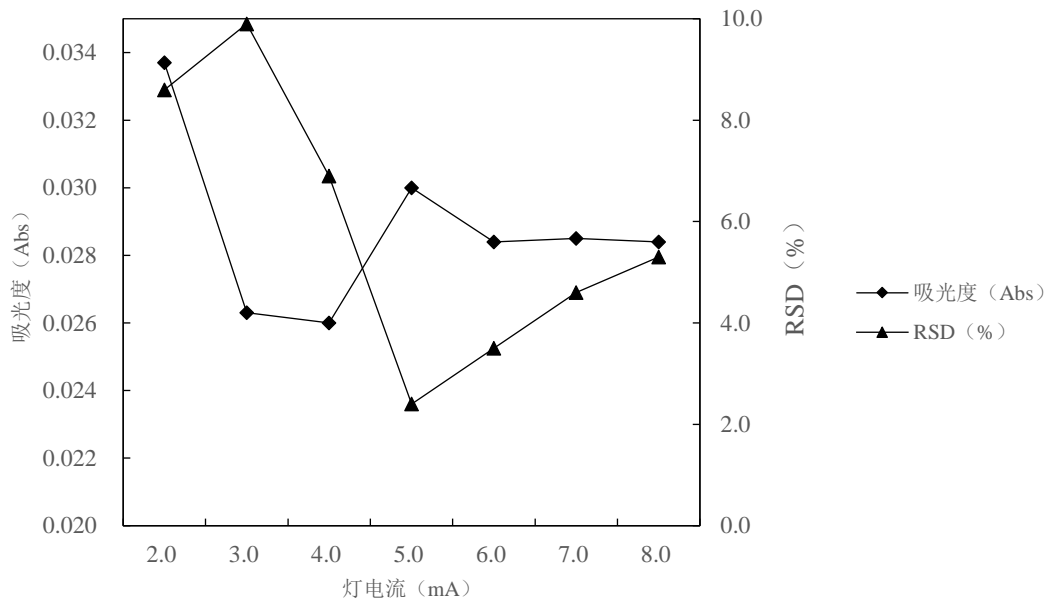


图 5 灯电流对灵敏度和重复性的影响

5.8.1.3 通带宽度的选择

根据仪器自动提供的最佳工作条件，固定原子化高度为 8 mm，灯电流为 5.0 mA，采用浓度为 1.00 mg/L 的镉标准溶液为测试溶液，连续测定 6 次，计算 6 次测定吸光度均值和标准偏差，考查通带宽度对灵敏度和重复性的影响。通带宽度调节至吸光度最大，确定仪器最佳通带宽度。由表 20 和图 6 可知，通带宽度为 0.5 nm、0.8 nm、1.2 nm 时灵敏度都较好，吸光度为 0.028 左右；但通带宽度为 0.5 nm 时，仪器负高压在 350 V 左右，仪器稳定，重现性最好。因此通带宽度为 0.5 nm 为宜。

表 20 通带宽度对灵敏度和重复性的影响

通带宽度 (nm)		0.2	0.5	0.8	1.2
负高压 (V)		395	341	320	266
吸光度	1	0.0263	0.0284	0.0300	0.0280
	2	0.0279	0.0279	0.0277	0.0290
	3	0.0278	0.0288	0.0274	0.0299
	4	0.0247	0.0277	0.0281	0.0300
	5	0.0257	0.0275	0.0289	0.0278
	6	0.0255	0.0277	0.0270	0.0260
平均值 (Abs)		0.0263	0.0280	0.0282	0.0284
相对标准偏差 RSD (%)		4.9	1.8	3.9	5.3

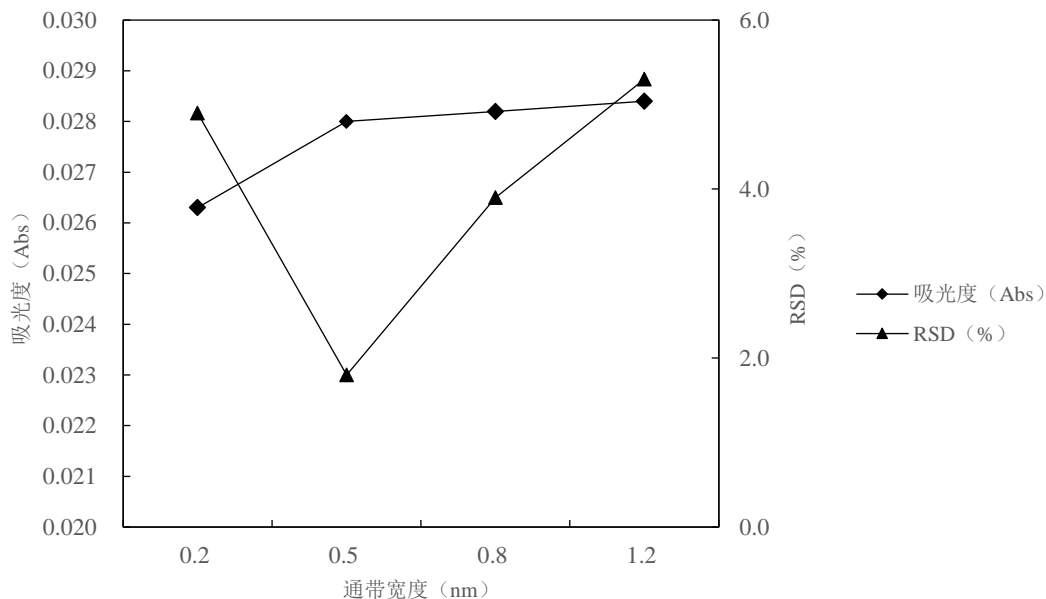


图 6 通带宽度对灵敏度和重复性的影响

5.8.1.4 原子化高度与燃气流量的选择

火焰类型和原子化高度对于测定锶的灵敏度有很大影响，因此，严格控制乙炔和空气的比例，准确调节原子化高度对提高测试的灵敏度非常重要。

乙炔流量的选择：在固定空气流量的条件下（仪器空气流量自动为固定值 480 L/h），改变乙炔流量，用固定浓度的锶标准溶液在不同乙炔流量时的吸光度，绘制吸光度与乙炔流量关系曲线，吸光度大且又比较稳定时的乙炔流量就是最佳的。

原子化高度的选择：原子化高度对测试灵敏度的影响随燃气与助燃气的比例变化而变化，不同的燃气与助燃气的比例对应不同的最佳原子化高度。分别调节原子化高度为 6 mm、7 mm、8 mm、9 mm，测试不同的燃气与助燃气比例下的吸光度，吸光度大且又稳定时的空气流量、燃气流量和原子化高度为测试的最佳条件。

用浓度为 5.00 mg/L 的锶标准溶液作为测试溶液，其它测试条件根据表 19 和表 20 的实验结果及仪器自动提供的最佳工作条件，通带宽度：0.5 nm，电流：5.0 mA，仪器空气流量：480 L/h，调节原子化高度、燃气流量，测定测试液的吸光度。原子化高度下燃助比的关系曲线见图 7。

表 21 原子化高度与燃气流量的选择

燃气流量 (L/h)	燃助比 (C ₂ H ₂ /Air)	原子化高度 (mm)			
		6	7	8	9
40	0.083	0.0172			
50	0.104	0.0512	0.0375	0.0304	
55	0.115	0.0689	0.0618	0.0550	0.0512
60	0.125	0.0966	0.0805	0.0711	0.0609
65	0.135	0.1095	0.0929	0.0929	0.0849
70	0.146	0.1076	0.1113	0.1068	0.0994

燃气流量 (L/h)	燃助比 (C ₂ H ₂ /Air)	原子化高度 (mm)			
		6	7	8	9
75	0.156	0.1101	0.1188	0.1187	0.1115
80	0.167	0.0911	0.1060	0.1194	0.1205
85	0.177	0.0818	0.0960	0.1084	0.1200
90	0.188		0.0855	0.1036	0.1139
95	0.198				0.1062

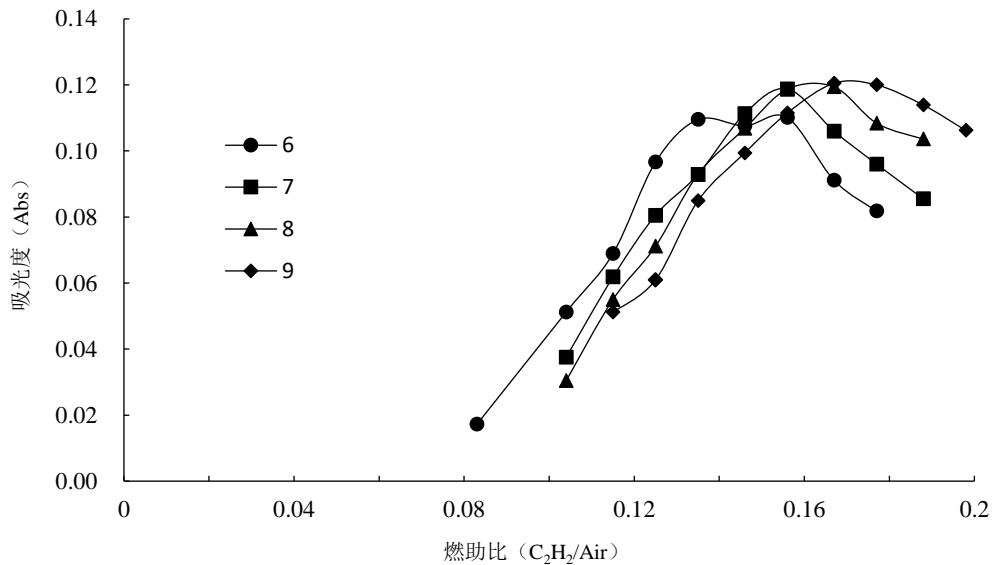


图 7 原子化高度及燃助比与灵敏度的关系

由表 21 和图 7 可知,通过对火焰原子化条件的选择,确定了测定铈时原子化高度为 8 mm~9 mm,燃气流量 75 L/h~85 L/h 时,灵敏度最好,工作性能最优。此时燃气与助燃气的比值 (C₂H₂/Air) 为 0.156~0.177。

空气—乙炔火焰分为中性火焰、氧化性火焰、还原性火焰。中性火焰的乙炔—空气比例为 1:4,氧化性火焰的乙炔—空气比例小于中性火焰,还原性火焰的乙炔—空气比例大于中性火焰。实验得出测定铈所用火焰的乙炔—空气比例为 0.156~0.177,小于 1:4,因此该火焰为氧化性火焰,与方法 EPA 7000B 的火焰类型相同。

注 1: 空气—乙炔火焰点燃后,应使燃烧器温度达到平衡后方可进行测量。

注 2: 火焰类型和原子化高度对于测定铈的灵敏度有很大影响,因此,应严格控制乙炔和空气的比例,准确调节原子化高度。

综上,确定仪器的最佳工作条件如表 22。

表 22 仪器的最佳工作条件

火焰类型	测定波长/nm	灯电流/mA	通带宽度/nm	燃烧器高度/mm
空气—乙炔火焰,氧化性(贫燃)	460.7	5.0~6.0	0.5~0.8	8~9

5.8.2 标准曲线的建立

配制 0~15 mg/L 锶标准系列，按照仪器的最佳工作条件（表 22）测定吸光度。可知随着锶浓度增加，其吸光度也不断增大，但浓度达 10 mg/L 时，标准曲线呈现非线性关系。根据实验结果，在 0~8 mg/L 浓度范围内锶浓度与吸光度呈现较好的线性关系。因此，本方法推荐的标准系列浓度范围为 0~8 mg/L。

分别移取 0 ml，0.25 ml，0.50 ml，1.00 ml，2.00 ml，4.00 ml 和 8.00 ml 锶标准使用液（5.4.11）于 25 ml 比色管中，用硝酸溶液（5.4.7）定容至标线，摇匀。此标准系列浓度分别为 0.00 mg/L，0.25 mg/L，0.50 mg/L，1.00 mg/L，2.00 mg/L，4.00 mg/L 和 8.00 mg/L。向标准系列管中各加入 1.00 ml 氯化钾溶液（5.4.8）和 1.25 ml 镧盐溶液（5.4.9），混匀，待测。

按照仪器参考测量条件或自行确定的最佳仪器测试条件，调节仪器至最佳工作状态，由低浓度到高浓度依次测定标准系列的吸光度。以锶的质量浓度（mg/L）为横坐标，以吸光度为纵坐标，建立标准曲线，回归方程按公式（1）计算。标准曲线及相关系数为 $y=0.0257x+0.0011$ ， $r=0.9999$ ，见表 23 和图 8。

$$y=a+bx \quad (1)$$

式中：y——吸光度；

x——锶的质量浓度，mg/L；

a——标准曲线截距；

b——标准曲线斜率。

表 23 标准曲线的测定

标准系列	1	2	3	4	5	6	7
标准系列浓度 (mg/L)	0.00	0.25	0.50	1.00	2.00	4.00	8.00
吸光度	0.000	0.008	0.013	0.028	0.053	0.104	0.206
标准曲线	$y=0.0257x+0.0011$ $r=0.9999$						

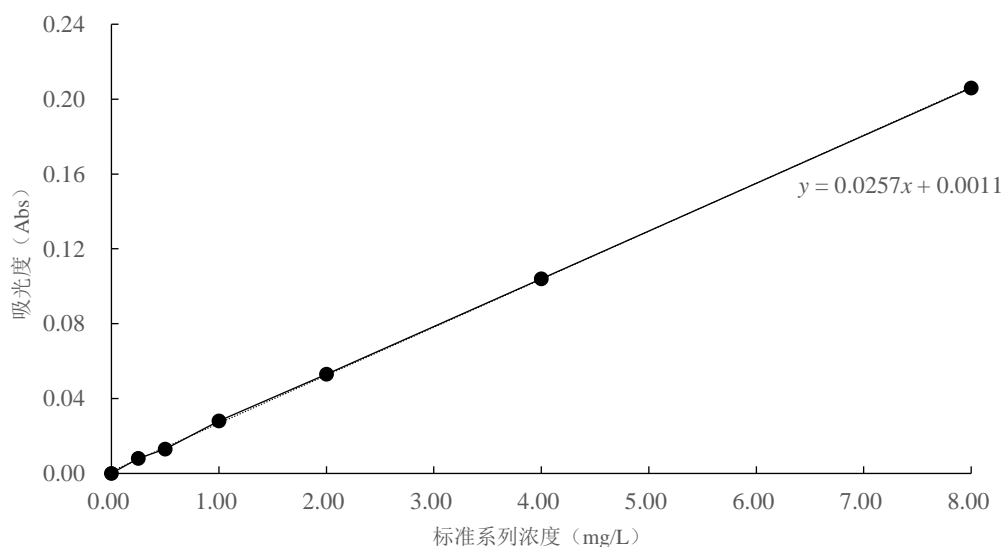


图 8 锶测定标准曲线

5.8.3 试样测定

准确移取试样（5.6.3.1 或 5.6.3.2.1）25.0 ml 于 25 ml 比色管中，或制备好的试样（5.6.3.2.2），加入 1.00 ml 氯化钾溶液（5.4.8）和 1.25 ml 镧盐溶液（5.4.9），混匀，待测。按照与标准曲线建立相同的测量条件（5.8.1）和操作步骤（5.8.2）测定，如果测定结果超过标准曲线范围，应将试样（5.6.3.1 或 5.6.3.2.1）用硝酸溶液（5.4.7）稀释后重新测定；或稀释样品，按试样（5.6.3.2.2）制备的步骤重新制备试样进行测定。在标准曲线上查得试样中锶的质量浓度。

5.8.4 空白试验

准确移取试样（5.6.4）25.0 ml 于 25 ml 比色管中，加入 1.00 ml 氯化钾溶液（5.4.8）和 1.25 ml 镧盐溶液（5.4.9），混匀，待测。按照与标准曲线建立相同的测量条件（5.8.1）和操作步骤（5.8.2）测定。可溶性锶空白试样、总锶空白试样测定结果均低于方法检出限，见表 24。

表 24 空白试验测试数据表

平行号	可溶性锶空白	总锶空白（电热板消解）	总锶空白（微波消解）
测定结果 (mg/L)	1	ND	ND
	2	ND	ND
	3	ND	ND
	4	ND	ND
	5	ND	ND
	6	ND	ND

注：ND 表示未检出。

5.8.5 方法检出限、测定下限

根据《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）附录 A 中有关方法检出限的规定，空白试验中未检测出目标物的检出限确定法，按照样品分析的全部步骤，对浓度值或含量为估计方法检出限值 3~5 倍的样品进行 11 次平行测定，计算 11 次平行测定的标准偏差，按公式（2）计算方法检出限。如果连续分析 11 个样品，在 99%的置信区间，此时 $t_{(10,0.99)}$ 取值为 2.764。同时以 4 倍检出限作为测定下限。

$$MDL=t_{(n-1,0.99)} \times S \quad (2)$$

式中：MDL——方法检出限；

n ——样品的平行测定次数；

t ——自由度为 $n-1$ ，置信度为 99%时的 t 分布值（单侧）；

S —— n 次平行测定的标准偏差。

本方法配制浓度为 0.10 mg/L 的锶标准样品，按照样品分析的全部步骤平行测定 11 次，计算 11 次平行测定的标准偏差，按式（2）计算检出限；配制 1 个浓度为 0.10 mg/L 的锶标准样品测定 7 次，计算 7 次测定的标准偏差，按式（2）计算仪器检出限；计算得到的检出

限数值，与仪器检出限进行比较，取较大值，确定为方法检出限，并计算测定下限，见表 25。

表 25 方法检出限、测定下限测试数据表

平行号	可溶性锶	总锶（电热板消解）	总锶（微波消解）
测定结果 (mg/L)	1	0.082	0.108
	2	0.107	0.091
	3	0.070	0.085
	4	0.078	0.074
	5	0.085	0.111
	6	0.077	0.116
	7	0.088	0.100
	8	0.089	0.104
	9	0.100	0.107
	10	0.083	0.090
	11	0.074	0.087
平均值 \bar{x}_i (mg/L)	0.085	0.098	0.108
标准偏差 S_i (mg/L)	0.011	0.013	0.013
t 值	2.764	2.764	2.764
计算的方法检出限 (mg/L)	0.03	0.04	0.04
仪器检出限 (mg/L)	0.02	0.02	0.02
方法检出限 (mg/L)	0.03	0.04	0.04
测定下限 (mg/L)	0.12	0.16	0.16

由表 25 确定本实验室内可溶性锶的检出限为 0.03 mg/L，测定下限为 0.12 mg/L；电热板消解法与微波消解法总锶的检出限相同，均为 0.04 mg/L，测定下限为 0.16 mg/L。

5.8.6 方法精密度

5.8.6.1 标准样品测定精密度

分别对浓度为 0.50 mg/L、2.00 mg/L、5.00 mg/L 和 7.00 mg/L 的锶标准样品进行 6 次平行测定，计算平均值、标准偏差和相对标准偏差，结果见表 26。本实验室内相对标准偏差为 0.2%~4.1%。

表 26 标准样品精密度测试数据表

平行号	标准样品				
	0.50 mg/L	2.00 mg/L	5.00 mg/L	7.00 mg/L	
测定结果 (mg/L)	1	0.500	2.01	5.32	7.06
	2	0.541	2.08	4.96	7.07
	3	0.527	1.96	4.76	7.08
	4	0.502	2.05	5.14	7.07
	5	0.486	2.08	5.14	7.03
	6	0.492	1.93	5.04	7.06
平均值 \bar{x}_i (mg/L)	0.508	2.02	5.06	7.06	

平行号	标准样品			
	0.50 mg/L	2.00 mg/L	5.00 mg/L	7.00 mg/L
标准偏差 S_i (mg/L)	0.021	0.063	0.190	0.017
相对标准偏差 RSD_i (%)	4.1	3.1	3.8	0.2

5.8.6.2 可溶性锑样品测定精密度

编制组选取地表水 2 个浓度、地下水 2 个浓度、生活污水 1 个浓度、锑业企业废水 3 个浓度的可溶性锑实际样品进行方法精密度实验。其中地表水样品 1、地下水样品 1 均未检出，地表水样品 1 加标 0.25 mg/L、地下水样品 1 加标 1.00 mg/L；地表水样品 2、地下水样品 2、生活污水样品 1、锑业企业废水样品 1、锑业企业废水样品 2、锑业企业废水样品 3 均检出。

对不同样品类型的可溶性锑实际样品进行 6 次平行测定，计算平均值、标准偏差和相对标准偏差，结果见表 27。本实验室内相对标准偏差为 1.0%~4.7%。

表 27 可溶性锑样品精密度测试数据表

平行号		地表水		地下水		生活污水	锑业企业废水		
		样品 1	样品 2	样品 1	样品 2	样品 1	样品 1	样品 2	样品 3
测定结果 (mg/L)	1	0.242	0.475	1.06	1.47	0.566	0.642	4.02	1.94
	2	0.245	0.465	0.994	1.44	0.566	0.638	4.13	1.96
	3	0.247	0.473	1.02	1.45	0.565	0.619	3.96	1.93
	4	0.251	0.451	0.997	1.46	0.575	0.660	4.51	1.91
	5	0.240	0.447	0.989	1.43	0.544	0.645	4.22	1.91
	6	0.259	0.451	1.04	1.45	0.525	0.630	4.28	1.92
平均值 \bar{x}_i (mg/L)		0.247	0.460	1.02	1.45	0.557	0.639	4.19	1.93
标准偏差 S_i (mg/L)		0.0069	0.012	0.029	0.014	0.019	0.014	0.198	0.019
相对标准偏差 RSD_i (%)		2.8	2.6	2.8	1.0	3.4	2.2	4.7	1.0

5.8.6.3 总锑样品测定精密度

编制组选取地表水 2 个浓度、地下水 2 个浓度、生活污水 1 个浓度、锑业企业废水 3 个浓度的总锑实际样品进行方法精密度实验。其中地表水样品 1、地下水样品 1 均未检出，地表水样品 1 加标 0.25 mg/L、地下水样品 1 加标 1.00 mg/L；地表水样品 2、地下水样品 2、生活污水样品 1、锑业企业废水样品 1、锑业企业废水样品 2、锑业企业废水样品 3 均检出。

对不同样品类型的总锑实际样品电热板消解后进行 6 次平行测定，计算平均值、标准偏差和相对标准偏差，结果见表 28。本实验室内相对标准偏差为 1.1%~4.8%。

表 28 总锑样品精密度测试数据表（电热板消解）

平行号		地表水		地下水		生活污水	锑业企业废水		
		样品 1	样品 2	样品 1	样品 2	样品 1	样品 1	样品 2	样品 3
测定结果 (mg/L)	1	0.238	0.488	0.994	1.23	0.572	0.870	4.93	2.25
	2	0.242	0.518	0.982	1.24	0.575	0.813	4.82	2.09

平行号		地表水		地下水		生活污水	锑业企业废水		
		样品 1	样品 2	样品 1	样品 2	样品 1	样品 1	样品 2	样品 3
测定结果 (mg/L)	3	0.259	0.502	0.980	1.25	0.589	0.840	4.54	2.21
	4	0.260	0.491	1.04	1.25	0.595	0.859	4.76	2.07
	5	0.234	0.509	0.991	1.27	0.610	0.887	4.96	2.24
	6	0.251	0.489	0.983	1.24	0.569	0.826	4.38	2.21
平均值 \bar{x}_i (mg/L)		0.247	0.500	0.995	1.25	0.585	0.849	4.73	2.18
标准偏差 S_i (mg/L)		0.011	0.012	0.023	0.014	0.016	0.028	0.228	0.078
相对标准偏差 RSD_i (%)		4.5	2.4	2.3	1.1	2.7	3.3	4.8	3.6

对不同样品类型的总锑实际样品微波消解后进行 6 次平行测定，计算平均值、标准偏差和相对标准偏差，结果见表 29。本实验室内相对标准偏差为 2.4%~4.4%。

表 29 总锑样品精密度测试数据表（微波消解）

平行号		地表水	地下水	生活污水	锑业企业废水
		样品 2	样品 2	样品 1	样品 3
测定结果 (mg/L)	1	0.486	1.27	0.573	2.47
	2	0.494	1.32	0.602	2.51
	3	0.483	1.3	0.556	2.5
	4	0.471	1.31	0.596	2.58
	5	0.446	1.22	0.538	2.52
	6	0.475	1.24	0.556	2.64
平均值 \bar{x}_i (mg/L)		0.476	1.28	0.570	2.54
标准偏差 S_i (mg/L)		0.017	0.040	0.025	0.062
相对标准偏差 RSD_i (%)		3.6	3.1	4.4	2.4

5.8.7 方法正确度

5.8.7.1 有证标准物质/标准样品

分别对浓度为 0.804 ± 0.062 mg/L 的水质锑有证标准物质（编号为 GSB 07-1379-2001/205304）和浓度为 2.00 mg/L、5.00 mg/L、7.00 mg/L 的锑标准样品进行 6 次平行测定，以相对误差表示测试结果的正确性，按公式（3）计算相对误差，测定结果见表 30。本实验室内相对误差为 -0.4%~1.2%。

$$RE = \frac{\bar{x} - \mu}{\mu} \times 100\% \quad (3)$$

式中： \bar{x} ——实验室对某一浓度或含量水平标准物质测试的平均值，mg/L；

μ ——标准物质的浓度或含量，mg/L；

RE——实验室对某一浓度或含量水平标准物质测试的相对误差，%。

表 30 有证标准物质/标准样品测试数据表

平行号		有证标准物质/标准样品			
		浓度（含量）1	浓度（含量）2	浓度（含量）3	浓度（含量）4
	1	0.810	2.01	5.32	7.06

平行号		有证标准物质/标准样品			
		浓度(含量) 1	浓度(含量) 2	浓度(含量) 3	浓度(含量) 4
测定结果 (mg/L)	2	0.791	2.08	4.96	7.07
	3	0.804	1.96	4.76	7.08
	4	0.785	2.05	5.14	7.07
	5	0.795	2.08	5.14	7.03
	6	0.823	1.93	5.04	7.06
平均值 \bar{x}_i (mg/L)		0.801	2.02	5.06	7.06
有证标准物质/标准样品浓度 (含量) μ (mg/L)		0.804±0.062	2.00	5.00	7.00
相对误差 RE (%)		-0.4	1.0	1.2	0.9

5.8.7.2 加标回收率

对不同样品类型的含镉样品和加标样品进行 6 次平行测定，按公式（4）计算加标回收率。

$$P = \frac{y-x}{\mu} \times 100\% \quad (4)$$

式中： x ——实验室对某一浓度或含量水平样品测试的平均值，mg/L；

y ——实验室对加标样品测试的平均值，mg/L；

μ ——加标量，mg/L；

P ——实验室的加标回收率，%。

5.8.7.2.1 可溶性镉样品加标回收率测定

编制组选取地表水 2 个浓度、地下水 2 个浓度、生活污水 1 个浓度、镉业企业废水 3 个浓度的可溶性镉实际样品进行加标回收率实验。其中地表水样品 1、地下水样品 1 均未检出，地表水样品 1 加标 0.25 mg/L、地下水样品 1 加标 1.00 mg/L；地表水样品 2、地下水样品 2、生活污水样品 1、镉业企业废水样品 1、镉业企业废水样品 2、镉业企业废水样品 3 均检出，加标浓度为样品浓度的 0.5~3 倍。

对不同样品类型的可溶性镉实际样品及其加标样品进行 6 次平行测定，计算平均值、加标回收率，结果见表 31~表 32。本实验室内加标回收率为 85.4%~102%。

表 31 可溶性镉样品加标测试数据表（地表水、地下水）

平行号		地表水				地下水			
		样品 1	加标样品	样品 2	加标样品	样品 1	加标样品	样品 2	加标样品
测定结果 (mg/L)	1	—	0.242	0.475	0.902	—	1.06	1.47	2.42
	2	—	0.245	0.465	0.898	—	0.994	1.44	2.40
	3	—	0.247	0.473	0.902	—	1.02	1.45	2.36
	4	—	0.251	0.451	0.890	—	0.997	1.46	2.36
	5	—	0.240	0.447	0.868	—	0.989	1.43	2.34
	6	—	0.259	0.451	0.860	—	1.04	1.45	2.35
平均值 \bar{x}_i 、 \bar{y}_i (mg/L)		0.247	0.460	0.887	1.02	1.45	2.37		
加标量 μ (mg/L)		0.25	0.50	1.00	1.00				
加标回收率 P_i (%)		98.8	85.4	102	92.0				

表 32 可溶性锑样品加标测试数据表（生活污水、锑业企业废水）

平行号	生活污水		锑业企业废水						
	样品 1	加标样品	样品 1	加标样品	样品 2	加标样品	样品 3	加标样品	
测定结果 (mg/L)	1	0.566	1.55	0.642	1.06	4.02	6.11	1.94	3.87
	2	0.566	1.53	0.638	0.994	4.13	5.89	1.96	3.84
	3	0.565	1.56	0.619	1.02	3.96	6.06	1.93	3.80
	4	0.575	1.60	0.660	0.997	4.51	6.17	1.91	3.83
	5	0.544	1.55	0.645	0.989	4.22	6.22	1.91	3.79
	6	0.525	1.55	0.630	1.04	4.28	6.37	1.92	3.79
平均值 \bar{x}_i 、 \bar{y}_i (mg/L)		0.557	1.56	0.639	1.57	4.19	6.14	1.93	3.82
加标量 μ (mg/L)		1.00		1.00		2.00		2.00	
加标回收率 P_i (%)		100		93.1		97.5		94.5	

5.8.7.2.2 总锑样品加标回收率测定

编制组选取地表水 2 个浓度、地下水 2 个浓度、生活污水 1 个浓度、锑业企业废水 3 个浓度的总锑实际样品进行加标回收率实验。其中地表水样品 1、地下水样品 1 均未检出，地表水样品 1 加标 0.25 mg/L、地下水样品 1 加标 1.00 mg/L；地表水样品 2、地下水样品 2、生活污水样品 1、锑业企业废水样品 1、锑业企业废水样品 2、锑业企业废水样品 3 均检出，加标浓度为样品浓度的 0.5~3 倍。

对不同样品类型的总锑实际样品及其加标样品电热板消解后进行 6 次平行测定，计算平均值、加标回收率，结果见表 33~表 34。本实验室内加标回收率为 89.0%~103%。

表 33 总锑样品加标测试数据表（地表水、地下水）（电热板消解）

平行号	地表水				地下水				
	样品 1	加标样品	样品 2	加标样品	样品 1	加标样品	样品 2	加标样品	
测定结果 (mg/L)	1	—	0.238	0.488	1.01	—	0.994	1.23	2.15
	2	—	0.242	0.518	1.01	—	0.982	1.24	2.14
	3	—	0.259	0.502	0.975	—	0.980	1.25	2.15
	4	—	0.260	0.491	1.00	—	1.04	1.25	2.12
	5	—	0.234	0.509	1.03	—	0.991	1.27	2.14
	6	—	0.251	0.489	1.03	—	0.983	1.24	2.12
平均值 \bar{x}_i 、 \bar{y}_i (mg/L)		0.247		0.500	1.01	0.995		1.25	2.14
加标量 μ (mg/L)		0.25		0.50		1.00		1.00	
加标回收率 P_i (%)		98.8		102		99.5		89.0	

表 34 总锑样品加标测试数据表（生活污水、锑业企业废水）（电热板消解）

平行号		生活污水		锑业企业废水					
		样品 1	加标样品	样品 1	加标样品	样品 2	加标样品	样品 3	加标样品
测定结果 (mg/L)	1	0.572	1.50	0.870	1.98	4.93	9.52	2.25	4.09
	2	0.575	1.52	0.813	1.83	4.82	9.67	2.09	4.10
	3	0.589	1.41	0.840	1.84	4.54	9.45	2.21	4.06
	4	0.595	1.50	0.859	1.87	4.76	9.61	2.07	4.08
	5	0.610	1.49	0.887	1.90	4.96	9.57	2.24	4.09
	6	0.569	1.46	0.826	1.83	4.38	9.30	2.21	4.09
平均值 \bar{x}_i 、 \bar{y}_i (mg/L)		0.585	1.48	0.849	1.88	4.73	9.52	2.18	4.08
加标量 μ (mg/L)		1.00		1.00		5.00		2.00	
加标回收率 P_i (%)		89.5		103		95.8		95.0	

对不同样品类型的总锑实际样品及其加标样品微波消解后进行 6 次平行测定，计算平均值、加标回收率，结果见表 35。本实验室内加标回收率为 92.0%~102%。

表 35 总锑样品加标测试数据表（微波消解）

平行号		地表水		地下水		生活污水		锑业企业废水	
		样品 2	加标样品	样品 2	加标样品	样品 1	加标样品	样品 3	加标样品
测定结果 (mg/L)	1	0.486	1.45	1.27	3.26	0.573	1.59	2.47	4.28
	2	0.494	1.45	1.32	3.2	0.602	1.56	2.51	4.36
	3	0.483	1.45	1.3	3.16	0.556	1.55	2.5	4.35
	4	0.471	1.46	1.31	3.18	0.596	1.55	2.58	4.43
	5	0.446	1.48	1.22	3.18	0.538	1.66	2.52	4.41
	6	0.475	1.42	1.24	3.17	0.556	1.61	2.64	4.43
平均值 \bar{x}_i 、 \bar{y}_i (mg/L)		0.476	1.45	1.28	3.19	0.570	1.59	2.54	4.38
加标量 μ (mg/L)		1.00		2.00		1.00		2.00	
加标回收率 P_i (%)		97.4		95.5		102		92.0	

5.9 结果计算与表示

5.9.1 结果计算

样品中锑的质量浓度 ρ (mg/L)，按照公式 (5) 计算。

$$\rho = \rho_1 \times D \quad (5)$$

式中： ρ ——样品中可溶性锑或总锑的质量浓度，mg/L；

ρ_1 ——由标准曲线上查得的试样中可溶性锑或总锑的质量浓度，mg/L；

D ——试样稀释倍数。

5.9.2 结果表示

测定结果小数点后位数的保留与方法检出限一致，最多保留 3 位有效数字。

6 方法比对

6.1 铈业企业废水样品比对

分别对铈业企业可溶性铈和总铈实际样品采用《水质 65 种元素的测定 电感耦合等离子体质谱法》(HJ 700-2014)、《水质 32 种元素的测定 电感耦合等离子体发射光谱法》(HJ 776-2015) 以及火焰原子吸收分光光度法 (本方法) 进行 6 次平行测定, 测定结果见表 36~表 37。

表 36 可溶性铈样品比对实验数据表 (铈业企业废水)

平行号		本方法		HJ 700-2014		HJ 776-2015	
		样品 1	样品 2	样品 1	样品 2	样品 1	样品 2
测定结果 (mg/L)	1	0.642	4.02	0.650	4.23	0.628	4.11
	2	0.638	4.13	0.662	4.02	0.619	4.36
	3	0.619	3.96	0.641	4.22	0.650	4.15
	4	0.660	4.51	0.637	4.14	0.641	4.22
	5	0.645	4.22	0.633	4.16	0.620	4.28
	6	0.630	4.28	0.642	4.27	0.604	4.29
平均值 \bar{x}_i (mg/L)		0.639	4.19	0.644	4.17	0.627	4.24
标准偏差 S_i (mg/L)		0.014	0.198	0.010	0.089	0.017	0.094
相对标准偏差 RSD_i (%)		2.2	4.7	1.6	2.1	2.7	2.2

6.1.1 检验本方法与 HJ 700-2014 测定结果是否存在显著差异 (可溶性铈)

6.1.1.1 样品 1

F 检验:

$$H_0: \sigma_1^2 = \sigma_2^2$$

$$X_1 = 0.639 \quad X_2 = 0.644 \quad S_1 = 0.014 \quad S_2 = 0.010$$

$$S_{\max}^2 = S_1^2, \quad S_{\min}^2 = S_2^2; \quad f_1 = 5, \quad f_2 = 5$$

$$F = S_{\max}^2 / S_{\min}^2 = 1.96$$

给定 $\alpha = 0.05$, 查 $F_{0.05(5,5)} = 5.05$

$F = 1.96 < F_{0.05(5,5)}$, 两种方法的精密度无显著差异;

t 检验:

$$H_0: \mu_1 = \mu_2$$

$$f = n_1 + n_2 - 2 = 6 + 6 - 2 = 10$$

$$t = \frac{|X_1 - X_2|}{\sqrt{\frac{(n_1 - 1)S_1^2 + (n_2 - 1)S_2^2}{n_1 + n_2}}} = \frac{|X_1 - X_2|}{\sqrt{S_1^2 + S_2^2}} \sqrt{n} = \frac{|0.639 - 0.644|}{\sqrt{0.014^2 + 0.010^2}} \sqrt{6} = 0.712 \quad (\text{当 } n_1 = n_2 \text{ 时})$$

给定 $\alpha = 0.05$, 查 $t_{0.05(10)} = 2.228$, $t = 0.712 < t_{0.05(10)}$, 两种方法正确度无显著差异。

6.1.1.2 样品 2

F 检验:

$$H_0: \sigma_1^2 = \sigma_2^2$$

$$X_1=4.19 \quad X_2=4.17 \quad S_1=0.198 \quad S_2=0.089$$

$$S_{\max}^2=S_1^2, \quad S_{\min}^2=S_2^2; \quad f_1=5, \quad f_2=5$$

$$F= S_{\max}^2 / S_{\min}^2=4.95$$

给定 $\alpha=0.05$, 查 $F_{0.05(5,5)}=5.05$

$F=4.95 < F_{0.05(5,5)}$, 两种方法的精密度无显著差异;

t 检验:

$$H_0: \mu_1 = \mu_2$$

$$f=n_1+n_2-2=6+6-2=10$$

$$t = \frac{|X_1 - X_2|}{\sqrt{\frac{(n_1-1)S_1^2 + (n_2-1)S_2^2}{n_1+n_2}}} \sqrt{\frac{n_1 n_2 (n_1+n_2-2)}{n_1+n_2}} = \frac{|X_1 - X_2|}{\sqrt{S_1^2 + S_2^2}} \sqrt{n} = \frac{|4.19 - 4.17|}{\sqrt{0.198^2 + 0.089^2}} \sqrt{6} = 0.226 \quad (\text{当 } n_1=n_2 \text{ 时})$$

给定 $\alpha=0.05$, 查 $t_{0.05(10)}=2.228$, $t=0.226 < t_{0.05(10)}$, 两种方法正确度无显著差异。

6.1.2 检验本方法与 HJ 776-2015 测定结果是否存在显著差异 (可溶性锶)

6.1.2.1 样品 1

F 检验:

$$H_0: \sigma_1^2 = \sigma_2^2$$

$$X_1=0.639 \quad X_2=0.627 \quad S_1=0.014 \quad S_2=0.017$$

$$S_{\max}^2=S_2^2, \quad S_{\min}^2=S_1^2; \quad f_1=5, \quad f_2=5$$

$$F= S_{\max}^2 / S_{\min}^2=1.47$$

给定 $\alpha=0.05$, 查 $F_{0.05(5,5)}=5.05$

$F=1.47 < F_{0.05(5,5)}$, 两种方法的精密度无显著差异;

t 检验:

$$H_0: \mu_1 = \mu_2$$

$$f=n_1+n_2-2=6+6-2=10$$

$$t = \frac{|X_1 - X_2|}{\sqrt{\frac{(n_1-1)S_1^2 + (n_2-1)S_2^2}{n_1+n_2}}} \sqrt{\frac{n_1 n_2 (n_1+n_2-2)}{n_1+n_2}} = \frac{|X_1 - X_2|}{\sqrt{S_1^2 + S_2^2}} \sqrt{n} = \frac{|0.639 - 0.627|}{\sqrt{0.014^2 + 0.017^2}} \sqrt{6} = 1.335 \quad (\text{当 } n_1=n_2 \text{ 时})$$

给定 $\alpha=0.05$, 查 $t_{0.05(10)}=2.228$, $t=1.335 < t_{0.05(10)}$, 两种方法正确度无显著差异。

6.1.2.2 样品 2

F 检验:

$$H_0: \sigma_1^2 = \sigma_2^2$$

$$X_1=4.19 \quad X_2=4.24 \quad S_1=0.198 \quad S_2=0.094$$

$$S_{\max}^2=S_1^2, \quad S_{\min}^2=S_2^2; \quad f_1=5, \quad f_2=5$$

$$F= S_{\max}^2 / S_{\min}^2=4.44$$

给定 $\alpha=0.05$, 查 $F_{0.05(5,5)}=5.05$

$F=4.44 < F_{0.05(5,5)}$, 两种方法的精密度无显著差异;

t 检验:

$$H_0: \mu_1 = \mu_2$$

$$f = n_1 + n_2 - 2 = 6 + 6 - 2 = 10$$

$$t = \frac{|X_1 - X_2|}{\sqrt{\frac{(n_1-1)S_1^2 + (n_2-1)S_2^2}{n_1+n_2}}} \sqrt{\frac{n_1 n_2 (n_1 + n_2 - 2)}{n_1 + n_2}} = \frac{|X_1 - X_2|}{\sqrt{S_1^2 + S_2^2}} \sqrt{n} = \frac{|4.19 - 4.24|}{\sqrt{0.198^2 + 0.094^2}} \sqrt{6} = 0.559 \quad (\text{当 } n_1 = n_2 \text{ 时})$$

给定 $\alpha=0.05$, 查 $t_{0.05(10)}=2.228$, $t=0.559 < t_{0.05(10)}$, 两种方法正确度无显著差异。

表 37 总锑样品比对实验数据表 (锑业企业废水)

平行号	本方法		HJ 700-2014		HJ 776-2015		
	样品 1	样品 2	样品 1	样品 2	样品 1	样品 2	
测定结果 (mg/L)	1	0.870	4.93	0.832	4.77	0.856	4.99
	2	0.813	4.82	0.826	4.81	0.869	4.87
	3	0.840	4.54	0.841	4.79	0.880	4.62
	4	0.859	4.76	0.852	4.59	0.872	4.69
	5	0.887	4.96	0.818	4.78	0.843	4.79
	6	0.826	4.38	0.844	4.94	0.840	4.98
平均值 \bar{x}_i (mg/L)		0.849	4.73	0.836	4.78	0.860	4.82
标准偏差 S_i (mg/L)		0.028	0.228	0.013	0.112	0.016	0.151
相对标准偏差 RSD_i (%)		3.3	4.8	1.6	2.3	1.9	3.1

6.1.3 检验本方法与 HJ 700-2014 测定结果是否存在显著差异 (总锑)

6.1.3.1 样品 1

F 检验:

$$H_0: \sigma_1^2 = \sigma_2^2$$

$$X_1 = 0.849 \quad X_2 = 0.836 \quad S_1 = 0.028 \quad S_2 = 0.013$$

$$S_{\max}^2 = S_1^2, \quad S_{\min}^2 = S_2^2; \quad f_1 = 5, \quad f_2 = 5$$

$$F = S_{\max}^2 / S_{\min}^2 = 4.64$$

给定 $\alpha=0.05$, 查 $F_{0.05(5,5)}=5.05$

$F=4.64 < F_{0.05(5,5)}$, 两种方法的精密度无显著差异;

t 检验:

$$H_0: \mu_1 = \mu_2$$

$$f = n_1 + n_2 - 2 = 6 + 6 - 2 = 10$$

$$t = \frac{|X_1 - X_2|}{\sqrt{\frac{(n_1-1)S_1^2 + (n_2-1)S_2^2}{n_1+n_2}}} \sqrt{\frac{n_1 n_2 (n_1 + n_2 - 2)}{n_1 + n_2}} = \frac{|X_1 - X_2|}{\sqrt{S_1^2 + S_2^2}} \sqrt{n} = \frac{|0.849 - 0.836|}{\sqrt{0.028^2 + 0.013^2}} \sqrt{6} = 1.032 \quad (\text{当 } n_1 = n_2 \text{ 时})$$

给定 $\alpha=0.05$, 查 $t_{0.05(10)}=2.228$, $t=1.032 < t_{0.05(10)}$, 两种方法正确度无显著差异。

6.1.3.2 样品 2

F 检验:

$$H_0: \sigma_1^2 = \sigma_2^2$$

$$X_1=4.73 \quad X_2=4.78 \quad S_1=0.228 \quad S_2=0.112$$

$$S_{\max}^2=S_1^2, \quad S_{\min}^2=S_2^2; \quad f_1=5, \quad f_2=5$$

$$F= S_{\max}^2 / S_{\min}^2=4.14$$

给定 $\alpha=0.05$, 查 $F_{0.05(5,5)}=5.05$

$F=4.14 < F_{0.05(5,5)}$, 两种方法的精密度无显著差异;

t 检验:

$$H_0: \mu_1 = \mu_2$$

$$f=n_1+n_2-2=6+6-2=10$$

$$t = \frac{|X_1 - X_2|}{\sqrt{\frac{(n_1-1)S_1^2 + (n_2-1)S_2^2}{n_1+n_2}}} \sqrt{\frac{n_1 n_2 (n_1 + n_2 - 2)}{n_1 + n_2}} = \frac{|X_1 - X_2|}{\sqrt{S_1^2 + S_2^2}} \sqrt{n} = \frac{|4.73 - 4.78|}{\sqrt{0.228^2 + 0.112^2}} \sqrt{6} = 0.482 \quad (\text{当 } n_1 = n_2 \text{ 时})$$

给定 $\alpha=0.05$, 查 $t_{0.05(10)}=2.228$, $t=0.482 < t_{0.05(10)}$, 两种方法正确度无显著差异。

6.1.4 检验本方法与 HJ 776-2015 测定结果是否存在显著差异 (总镉)

6.1.4.1 样品 1

F 检验:

$$H_0: \sigma_1^2 = \sigma_2^2$$

$$X_1=0.849 \quad X_2=0.860 \quad S_1=0.028 \quad S_2=0.016$$

$$S_{\max}^2=S_1^2, \quad S_{\min}^2=S_2^2; \quad f_1=5, \quad f_2=5$$

$$F= S_{\max}^2 / S_{\min}^2=3.06$$

给定 $\alpha=0.05$, 查 $F_{0.05(5,5)}=5.05$

$F=3.06 < F_{0.05(5,5)}$, 两种方法的精密度无显著差异;

t 检验:

$$H_0: \mu_1 = \mu_2$$

$$f=n_1+n_2-2=6+6-2=10$$

$$t = \frac{|X_1 - X_2|}{\sqrt{\frac{(n_1-1)S_1^2 + (n_2-1)S_2^2}{n_1+n_2}}} \sqrt{\frac{n_1 n_2 (n_1 + n_2 - 2)}{n_1 + n_2}} = \frac{|X_1 - X_2|}{\sqrt{S_1^2 + S_2^2}} \sqrt{n} = \frac{|0.849 - 0.860|}{\sqrt{0.028^2 + 0.016^2}} \sqrt{6} = 0.836 \quad (\text{当 } n_1 = n_2 \text{ 时})$$

给定 $\alpha=0.05$, 查 $t_{0.05(10)}=2.228$, $t=0.836 < t_{0.05(10)}$, 两种方法正确度无显著差异。

6.1.4.2 样品 2

F 检验:

$$H_0: \sigma_1^2 = \sigma_2^2$$

$$X_1=4.73 \quad X_2=4.82 \quad S_1=0.228 \quad S_2=0.151$$

$$S_{\max}^2=S_1^2, \quad S_{\min}^2=S_2^2; \quad f_1=5, \quad f_2=5$$

$$F= S_{\max}^2 / S_{\min}^2=2.28$$

给定 $\alpha=0.05$, 查 $F_{0.05(5,5)}=5.05$

$F=2.28 < F_{0.05(5,5)}$, 两种方法的精密度无显著差异;

t 检验:

$$H_0: \mu_1 = \mu_2$$

$$f = n_1 + n_2 - 2 = 6 + 6 - 2 = 10$$

$$t = \frac{|X_1 - X_2|}{\sqrt{\frac{(n_1-1)S_1^2 + (n_2-1)S_2^2}{n_1+n_2}}} \sqrt{\frac{n_1 n_2 (n_1 + n_2 - 2)}{n_1 + n_2}} = \frac{|X_1 - X_2|}{\sqrt{S_1^2 + S_2^2}} \sqrt{n} = \frac{|4.73 - 4.82|}{\sqrt{0.228^2 + 0.151^2}} \sqrt{6} = 0.806 \quad (\text{当 } n_1 = n_2 \text{ 时})$$

给定 $\alpha=0.05$, 查 $t_{0.05(10)}=2.228$, $t=0.806 < t_{0.05(10)}$, 两种方法准确度无显著差异。

以上结果表明: 铍业企业废水可溶性铍和总铍的测定, 3 种方法都适用, 方法间不存在明显的系统误差。

6.2 地表水、地下水、生活污水样品比对

分别对地表水、地下水、生活污水可溶性铍和总铍实际样品采用《水质 32 种元素的测定 电感耦合等离子体发射光谱法》(HJ 776-2015) 以及火焰原子吸收分光光度法 (本方法) 进行 7 组配对测定, 测定结果见表 38~表 39。

表 38 可溶性铍样品配对测定记录表 (地表水、地下水、生活污水)

样本数量	地表水			地下水			生活污水			
	本方法	HJ 776-2015	配对差值	本方法	HJ 776-2015	配对差值	本方法	HJ 776-2015	配对差值	
测定结果 (mg/L)	1	0.462	0.458	0.004	1.43	1.42	0.01	0.566	0.555	0.011
	2	0.457	0.453	0.004	1.48	1.37	0.11	0.566	0.560	0.006
	3	0.442	0.449	-0.007	1.49	1.49	0.00	0.565	0.561	0.004
	4	0.450	0.461	-0.011	1.52	1.48	0.04	0.575	0.561	0.014
	5	0.480	0.472	0.008	1.44	1.36	0.08	0.544	0.561	-0.017
	6	0.443	0.455	-0.012	1.38	1.47	-0.09	0.525	0.552	-0.027
	7	0.461	0.467	-0.006	1.36	1.39	-0.03	0.562	0.552	0.010
平均值 \bar{x}_i (mg/L)	0.456	0.459	-0.0029	1.44	1.43	0.017	0.558	0.557	0.0001	
标准偏差 S_i (mg/L)	0.013	0.0081	0.0081	0.059	0.054	0.067	0.017	0.0043	0.016	
相对标准偏差 RSD _i (%)	2.9	1.8	—	4.1	3.8	—	3.0	0.8	—	

6.2.1 检验本方法与 HJ 776-2015 测定结果是否存在显著差异 (可溶性铍)

6.2.1.1 地表水

t 检验:

$$H_0: \mu_1 = \mu_2$$

$$f = n - 1 = 7 - 1 = 6$$

$$\bar{d} = -0.0029 \quad S_d = 0.0081$$

$$t = \frac{|\bar{d}|}{S_d} \sqrt{n} = \frac{|-0.0029|}{0.0081} \sqrt{7} = 0.939$$

给定 $\alpha=0.05$, 查 $t_{0.05(6)}=2.447$, $t=0.939 < t_{0.05(6)}$, 两种方法的测定结果无显著差异。

6.2.1.2 地下水

t 检验:

$$H_0: \mu_1 = \mu_2$$

$$f = n - 1 = 7 - 1 = 6$$

$$\bar{d} = 0.017 \quad S_d = 0.067$$

$$t = \frac{|\bar{d}|}{S_d} \sqrt{n} = \frac{|0.017|}{0.067} \sqrt{7} = 0.674$$

给定 $\alpha=0.05$, 查 $t_{0.05(6)}=2.447$, $t=0.674 < t_{0.05(6)}$, 两种方法的测定结果无显著差异。

6.2.1.3 生活污水

t 检验:

$$H_0: \mu_1 = \mu_2$$

$$f = n - 1 = 7 - 1 = 6$$

$$\bar{d} = 0.0001 \quad S_d = 0.016$$

$$t = \frac{|\bar{d}|}{S_d} \sqrt{n} = \frac{|0.0001|}{0.016} \sqrt{7} = 0.024$$

给定 $\alpha=0.05$, 查 $t_{0.05(6)}=2.447$, $t=0.024 < t_{0.05(6)}$, 两种方法的测定结果无显著差异。

表 39 总镉样品配对测定记录表（地表水、地下水、生活污水）

样本数量	地表水			地下水			生活污水			
	本方法	HJ 776-2015	配对差值	本方法	HJ 776-2015	配对差值	本方法	HJ 776-2015	配对差值	
测定结果 (mg/L)	1	0.486	0.498	-0.012	1.24	1.19	0.05	0.572	0.560	0.012
	2	0.512	0.480	0.032	1.26	1.21	0.05	0.575	0.569	0.006
	3	0.500	0.469	0.031	1.16	1.23	-0.07	0.589	0.568	0.021
	4	0.483	0.505	-0.022	1.19	1.28	-0.09	0.595	0.573	0.022
	5	0.506	0.488	0.018	1.31	1.29	0.02	0.610	0.575	0.035
	6	0.492	0.479	0.013	1.20	1.15	0.05	0.569	0.574	-0.005
	7	0.490	0.481	0.009	1.27	1.22	0.05	0.557	0.570	-0.013
平均值 \bar{x}_i (mg/L)	0.496	0.486	0.0099	1.23	1.22	0.0086	0.581	0.570	0.011	
标准偏差 S_i (mg/L)	0.011	0.012	0.020	0.052	0.049	0.062	0.018	0.0051	0.017	
相对标准偏差 RSD_i (%)	2.2	2.5	—	4.2	4.0	—	3.1	0.9	—	

6.2.2 检验本方法与 HJ 776-2015 测定结果是否存在显著差异（总镉）

6.2.2.1 地表水

t 检验:

$$H_0: \mu_1 = \mu_2$$

$$f = n - 1 = 7 - 1 = 6$$

$$\bar{d} = 0.0099 \quad S_d = 0.020$$

$$t = \frac{|\bar{d}|}{S_d} \sqrt{n} = \frac{0.0099}{0.020} \sqrt{7} = 1.276$$

给定 $\alpha = 0.05$, 查 $t_{0.05(6)} = 2.447$, $t = 1.276 < t_{0.05(6)}$, 两种方法的测定结果无显著差异。

6.2.2.2 地下水

t 检验:

$$H_0: \mu_1 = \mu_2$$

$$f = n - 1 = 7 - 1 = 6$$

$$\bar{d} = 0.0086 \quad S_d = 0.062$$

$$t = \frac{|\bar{d}|}{S_d} \sqrt{n} = \frac{0.0086}{0.062} \sqrt{7} = 0.367$$

给定 $\alpha = 0.05$, 查 $t_{0.05(6)} = 2.447$, $t = 0.367 < t_{0.05(6)}$, 两种方法的测定结果无显著差异。

6.2.2.3 生活污水

t 检验:

$$H_0: \mu_1 = \mu_2$$

$$f = n - 1 = 7 - 1 = 6$$

$$\bar{d} = 0.011 \quad S_d = 0.017$$

$$t = \frac{|\bar{d}|}{S_d} \sqrt{n} = \frac{0.011}{0.017} \sqrt{7} = 1.775$$

给定 $\alpha = 0.05$, 查 $t_{0.05(6)} = 2.447$, $t = 1.775 < t_{0.05(6)}$, 两种方法的测定结果无显著差异。

以上结果表明: 地表水、地下水、生活污水可溶性锑和总锑的测定, 本方法和 HJ 776-2015 之间无显著差异。

7 方法验证

7.1 方法验证方案

7.1.1 方法验证实验室和验证人员

本标准按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ 168-2020) 的规定, 选择 7 家有资质的实验室进行方法验证, 各实验室均具有锑测定的仪器设备, 仪器设备包含国产仪器, 覆盖市场主流仪器品牌。参与方法验证的实验室分别是: 安徽省生态环境监测中心、湖北省生态环境监测中心站、广东省生态环境监测中心、西藏自治区生态环境监测中心、海南省生态环境监测中心、重庆市渝北区生态环境监测站、重庆市新天地环境检测技术有限公司。方法验证实验室及验证人员的基本情况见表 40。

表 40 参与方法验证的实验室、验证人员的基本情况

验证单位	姓名	性别	年龄	职称或职务	所学专业	从事分析工作年限
安徽省生态环境监测中心	杨晓冉	女	36	工程师	环境监测	10年
	唐晓菲	男	32	工程师	环境监测	8年
	陈晋	男	29	工程师	环境监测	3年
湖北省生态环境监测中心站	范俊楠	男	34	工程师	环境工程	8年
	田文娟	女	37	工程师	环境工程	10年
	郭丽	女	39	高级工程师	环境科学	12年
	杜维	女	37	高级工程师	分析化学	11年
广东省生态环境监测中心	赵志南	男	36	高级工程师	环境科学	12年
	何群华	男	47	高级工程师	环境工程	23年
	郑萍萍	女	28	工程师	环境工程	5年
	廖菽欢	男	29	助理工程师	化学工程与技术	4年
	苏易欣	女	26	助理工程师	环境监测与评价	3年
西藏自治区生态环境监测中心	夏鹏超	男	34	实验室副主任	应用化学	11年
	贡桑多吉	男	35	助理工程师	环境工程	9年
海南省生态环境监测中心	符式锦	男	36	工程师	应用化学	12年
	周女琬	女	33	工程师	环境工程	10年
	王海妹	女	35	工程师	制药工程	11年
	吴小龙	男	27	工程师	环境工程	4年
重庆市渝北区生态环境监测站	刘正实	男	36	工程师	化学	11年
	刘程陈	男	28	助理工程师	环境科学	6年
	梁信	男	29	助理工程师	环境工程	6年
	王坚	男	34	工程师	环境科学	12年
重庆市新天地环境检测技术有限公司	杨梅	女	32	工程师	应用化学	9年
	朱艳霞	女	25	助理工程师	环境监测与技术	3年
	吴成浩	男	35	助理工程师	应用化学	14年

7.1.2 方法验证方案

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7家有资质的实验室进行方法验证,验证样品为标准编制组统一分发给各验证实验室。根据影响方法的精密度和正确度的主要因素和数理统计学的要求,编制方法验证方案,确定样品类型、含量水平、分析人员、分析设备、分析时间及重复测试次数等,验证单位按《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ 168-2020)的要求完成方法验证报告。方法验证报告主要包括检出限、精密度、正确度等验证数据。

7.1.2.1 仪器参考条件

不同型号仪器的最佳测试条件不同,根据仪器操作说明书调节仪器至最佳工作状态,仪器参考测量条件见表41。

表 41 仪器参考测量条件

测定元素	Sr
测定波长/nm	460.7

灯电流/mA	5.0~6.0
通带宽度/nm	0.5~0.8
燃烧器高度/mm	8~9
火焰类型	空气—乙炔火焰，氧化性（贫燃）

7.1.2.2 标准曲线的建立

分别移取 0 ml, 0.25 ml, 0.50 ml, 1.00 ml, 2.00 ml, 4.00 ml 和 8.00 ml 镉标准使用液（5.4.11）于 25 ml 比色管中，用硝酸溶液（5.4.7）定容至标线，摇匀。此标准系列浓度分别为 0.00 mg/L, 0.25 mg/L, 0.50 mg/L, 1.00 mg/L, 2.00 mg/L, 4.00 mg/L 和 8.00 mg/L。向标准系列管中各加入 1.00 ml 氯化钾溶液（5.4.8）和 1.25 ml 镉盐溶液（5.4.9），混匀，待测。

按照仪器参考测量条件（表 41）调节仪器至最佳工作状态，由低浓度到高浓度依次测定标准系列的吸光度。以镉的质量浓度（mg/L）为横坐标，以吸光度为纵坐标，建立标准曲线，回归方程按公式（6）计算。

$$y=a+bx \quad (6)$$

式中：y——吸光度；

x——镉的质量浓度，mg/L；

a——标准曲线截距；

b——标准曲线斜率。

7.1.2.3 方法检出限和测定下限

根据《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）附录 A 中 A.1.1 方法检出限的一般确定方法，按照可溶性镉样品、总镉样品分析的全部步骤，对浓度值或含量为估计方法检出限值 3~5 倍的样品进行 11 次平行测定，统一配制浓度值为 0.10 mg/L 的标准样品进行测定，计算 11 次平行测定的平均值、标准偏差、检出限等各项参数，检出限按公式（7）计算。以 4 倍检出限作为测定下限。

$$MDL=t_{(n-1,0.99)} \times S \quad (7)$$

式中：MDL——方法检出限；

n——样品的平行测定次数；

t——自由度为 n-1，置信度为 99% 时的 t 分布值（单侧）；

S——n 次平行测定的标准偏差。

7.1.2.4 方法精密度

分别对浓度为 0.50 mg/L、2.00 mg/L、5.00 mg/L、7.00 mg/L 不同浓度的统一镉标准样品进行 6 次平行测定，计算 6 次平行测定的平均值、标准偏差和相对标准偏差。

分别对地表水、地下水、镉业企业废水统一的可溶性镉实际样品和总镉实际样品进行 6 次平行测定，计算 6 次平行测定的平均值、标准偏差和相对标准偏差。

7.1.2.5 方法正确度

分别对浓度为 0.804 ± 0.062 mg/L 的水质锑有证标准物质（编号为 GSB 07-1379-2001/205304）和浓度为 2.00 mg/L、5.00 mg/L、7.00 mg/L 不同浓度的统一锑标准样品进行 6 次平行测定，计算 6 次平行测定的平均值和相对误差。

分别对地表水、地下水、锑业企业废水统一的可溶性锑实际样品和总锑实际样品及加标样品（加标浓度控制在样品浓度的 0.5 倍~3 倍）进行 6 次平行测定，计算 6 次平行测定的平均值和加标回收率。

7.2 方法验证过程及结论

7.2.1 方法验证的主要工作过程

通过筛选确定方法验证单位。按照方法验证方案准备实验用品，与验证单位确定验证时间。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。7 家验证实验室依据《水质 锑的测定 火焰原子吸收分光光度法》验证方案，进行精密度、正确度验证实验，同时进行了检出限的相关实验。确定验证报告提交时间。验证过程中遇到问题及时沟通、交流和解决。

7.2.2 方法验证数据的统计

（1）由于不同品牌、不同型号火焰原子吸收分光光度计的灵敏度可能会有差异，本标准在进行方法验证时，尽可能选择了覆盖市场的进口、国产的火焰原子吸收分光光度计，包括进口的热电、PE、耶拿以及国产的普析，获得的数据能够全面反映各种品牌型号仪器的检出限水平，将 6 家实验室测定结果的最大值，确定为本方法的检出限，以 4 倍检出限为测定下限。

（2）本课题组在进行方法验证报告数据统计时，采用《测量方法与结果的准确度（正确度与精密度） 第 2 部分：确定标准测量方法重复性与再现性的基本方法》（GB/T 6379.2-2004）^[45]中的柯克伦检验和格布拉斯检验，数据未出现异常值，所有数据全部采用，未进行取舍。

（3）方法精密度和正确度统计结果能满足方法特性指标要求。详细结果见附件一《方法验证报告》。

7.2.3 方法验证结论

7.2.3.1 各测试水平的方法特性指标的最终结果

本课题组在进行方法验证报告数据统计时，所有数据全部采用，未进行取舍。6 家实验室验证结果表明：

（1）检出限及测定下限

对《水质 锑的测定 火焰原子吸收分光光度法》中检出限测试数据进行汇总：可溶性锑检出限为 0.02 mg/L~0.04 mg/L，测定下限为 0.08 mg/L~0.16 mg/L；总锑检出限为 0.01 mg/L~0.05 mg/L，测定下限为 0.04 mg/L~0.20 mg/L。方法检出限满足生态环境标准对锑的限值规定。根据最终检出限取各验证实验室最大值的的规定，本标准拟规定可溶性锑的检

出限为 0.04 mg/L，测定下限为 0.16 mg/L；总锑的检出限为 0.05 mg/L，测定下限为 0.20 mg/L。

(2) 精密度

6 个实验室分别对锑质量浓度为 0.50 mg/L、2.00 mg/L、5.00 mg/L、7.00 mg/L 的统一标准样品重复测定 6 次：实验室内相对标准偏差分别为：0.9%~2.5%、0.3%~3.7%、0.2%~1.5%、0.3%~0.9%；实验室间相对标准偏差分别为：1.4%、2.0%、1.2%、1.3%；重复性限分别为：0.02 mg/L、0.13 mg/L、0.13 mg/L、0.12 mg/L；再现性限分别为：0.02 mg/L、0.13 mg/L、0.13 mg/L、0.12 mg/L。

6 个实验室分别对可溶性锑平均测定质量浓度为 0.47 mg/L、1.46 mg/L 和 1.88 mg/L 的地表水、地下水、工业废水的统一实际样品重复测定 6 次：实验室内相对标准偏差分别为：1.1%~3.3%、0.7%~2.6%、1.1%~2.4%；实验室间相对标准偏差分别为：4.0%、4.8%、3.6%；重复性限分别为：0.03 mg/L、0.07 mg/L、0.10 mg/L；再现性限分别为：0.03 mg/L、0.07 mg/L、0.10 mg/L。

6 个实验室分别对总锑平均测定质量浓度为 0.50 mg/L、1.28 mg/L 的地表水、地下水和 0.87 mg/L、2.43 mg/L、5.02 mg/L 的工业废水的统一实际样品重复测定 6 次：实验室内相对标准偏差分别为：1.5%~3.1%、0.6%~2.5%、0.7%~2.1%、0.9%~1.3%、0.1%~1.5%；实验室间相对标准偏差分别为：4.5%、5.9%、4.0%、9.0%、4.5%；重复性限分别为：0.04 mg/L、0.06 mg/L、0.03 mg/L、0.07 mg/L、0.14 mg/L；再现性限分别为：0.04 mg/L、0.06 mg/L、0.03 mg/L、0.15 mg/L、0.20 mg/L。

(3) 正确度

6 个实验室分别对锑质量浓度为 0.804 mg/L 的统一有证标准物质和 2.00 mg/L、5.00 mg/L、7.00 mg/L 的统一标准样品重复测定 6 次：相对误差分别为：-1.1%~4.9%、0%~5.0%、0%~2.8%、-0.9%~1.9%；相对误差最终值分别为：1.0%±4.2%、2.2%±4.0%、1.5%±2.4%、0.9%±2.4%。

6 个实验室分别对可溶性锑平均测定质量浓度为 0.47 mg/L、1.46 mg/L 和 1.88 mg/L，加标浓度为 0.50 mg/L、1.00 mg/L、2.00 mg/L 的地表水、地下水、工业废水的统一实际样品重复测定 6 次：加标回收率分别为：95.2%~119%、89.0%~104%、97.0%~101%；加标回收率最终值分别为：105%±20.0%、97.2%±11.6%、99.1%±2.6%。

6 个实验室分别对总锑平均测定质量浓度为 0.50 mg/L、1.28 mg/L，加标浓度为 0.50 mg/L、1.00 mg/L 的地表水、地下水；平均测定质量浓度为 0.87 mg/L、2.43 mg/L、5.02 mg/L，加标浓度为 1.00 mg/L、2.00 mg/L、5.00 mg/L 的工业废水的统一实际样品重复测定 6 次：加标回收率分别为：91.2%~104%、85.0%~105%、97.4%~118%、91.5%~100%、91.0%~103%；加标回收率最终值分别为：97.6%±9.4%、96.5%±16.4%、105%±14.2%、95.2%±5.8%、98.9%±8.4%。

7.2.3.2 方法各项特性指标是否达到预期要求

本方法各项特性指标均达到预期要求。

7.2.3.3 各验证实验室达到的方法指标范围

(1) 空白实验

6 个实验室的实验室空白测定结果均低于方法检出限，因此本标准拟规定空白试样测定结果应低于方法检出限，每 20 个或每批次样品（少于 20 个）应至少测定 1 个实验室空白试样。

(2) 标准曲线

6 个实验室建立的标准曲线的线性相关系数均 ≥ 0.999 ，因此本标准拟规定标准曲线线性相关系数应 ≥ 0.999 ，应至少包含 6 个浓度点（含零浓度点）。

6 个实验室标准中间浓度点测定的相对误差范围为 $-3.9\% \sim 6.5\%$ ，因此本标准拟规定每 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。

(3) 准确度

6 个实验室实验室内平行样测定的相对偏差范围为 $0.2\% \sim 3.7\%$ ，因此本标准拟规定每 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 $\pm 20\%$ 以内。

6 个实验室测定的实际样品加标回收率范围为 $85.0\% \sim 119\%$ ，因此本标准拟规定每 20 个或每批次样品（少于 20 个）应至少测定 1 个基体加标样，加标回收率应控制在 $80\% \sim 120\%$ 之间。或至少测定 1 个有证标准物质，测定值应在其给出的不确定度范围内。

8 对专家意见的落实情况

8.1 标准开题论证会专家意见的落实情况

2014 年 4 月，由原环境保护部科技标准司组织召开了开题论证会，专家组通过了该标准的开题论证，并提出以下修改意见和建议：

- 1、进一步调研并通过实验比较贫燃、富燃火焰抗干扰的结果；
- 2、通过调研和实验确定含铍废水的干扰消除方法。

针对上述专家意见，通过文献查阅及相关实验验证，对专家意见的落实情况如下：

- 1、进一步调研并通过实验比较贫燃、富燃火焰抗干扰的结果；
见编制说明 5.8.1。
- 2、通过调研和实验确定含铍废水的干扰消除方法。
见编制说明 5.7.2。

8.2 标准征求意见稿技术审查会专家意见的落实情况

2022 年 3 月，生态环境监测司组织召开了征求意见稿技术审查会，专家组通过了该标准征求意见稿的技术审查，并提出以下修改意见和建议：

- 1、标准文本根据研究结果确定标准使用液的保存期限，增加废物处置相关内容；
- 2、编制说明进一步完善国内外文献调研，根据实验结果完善研究结论的表述；
- 3、补充酸度对测定的影响实验；
- 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。

会后,编制组按照专家意见对标准文本征求意见稿和编制说明进行了修改,标准文本中明确了标准使用液的保存期限,增加了废物处置的内容,编制说明中补充了国内外文献调研内容,完善了研究结论的表述,开展了酸度对测定的影响实验。

9 与开题报告的差异说明

本方法标准的主要技术内容与开题报告的设想之间的差异主要为:

标准名称由《水质 锶的测定 原子吸收分光光度法》更改为《水质 锶的测定 火焰原子吸收分光光度法》。

10 参考文献

- [1] 国家环境保护部科技标准司.无机化学工业污染物排放标准:GB 31573-2015[S].
- [2] Inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry: EPA 6010C[S]. Revision 3 November 2000.
- [3] Flame atomic absorption spectrophotometry: EPA 7000B[S]. Revision 2 February 2007.
- [4] Water quality – Determination of selected elements by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES): ISO 11885:2007[S].
- [5] Water quality – Determination of dissolved Li^+ , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mn^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} , and Ba^{2+} using ion chromatography – Method for water and waste water: ISO 14911:1998[S].
- [6] Water quality – Application of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) – Part2: Determination of selected elements including uranium isotopes: ISO 17294-2:2016[S].
- [7] Acid digestion of waters for total recoverable or dissolved metals for analysis by FLAA or ICP spectroscopy: EPA 3005A[S]. Revision 1 July 1992.
- [8] Acid digestion of aqueous samples and extracts for total metals for analysis by FLAA or ICP spectroscopy: EPA 3010A[S]. Revision 1 July 1992.
- [9] Microwave assisted acid digestion of aqueous samples and extracts: EPA 3015A[S]. Revision 1 February 2007.
- [10] Acid digestion of aqueous samples and extracts for total metals for analysis by GFAA spectroscopy: EPA 3020A[S]. Revision 1 July 1992.
- [11] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会, 国家食品药品监督管理总局.食品安全国家标准 饮用天然矿泉水检验方法:GB 8538-2016[S].
- [12] 中华人民共和国自然资源部.地下水水质分析方法 第 39 部分: 锶量的测定 火焰发射光谱法:DZ/T 0064.39-2021[S].
- [13] 中华人民共和国自然资源部.地下水水质分析方法 第 42 部分: 钙、镁、钾、钠、铝、铁、锶、钡和锰量的测定 电感耦合等离子体发射光谱法:DZ/T 0064.42-2021[S].
- [14] 中华人民共和国自然资源部.地下水水质分析方法 第 84 部分: 锶量的测定 火焰原子吸收分光光度法:DZ/T 0064.84-2021[S].

- [15] 中华人民共和国卫生部, 中国国家标准化管理委员会.生活饮用水标准检验方法 金属指标:GB/T 5750.6-2006[S].
- [16] 国家环境保护部科技标准司.水质 32 种元素的测定 电感耦合等离子体发射光谱法:HJ 776-2015[S].
- [17] 国家环境保护部科技标准司.水质 65 种元素的测定 电感耦合等离子体质谱法:HJ 700-2014[S].
- [18] 李建, 陈中奇. 空气—乙炔火焰中酸和某些组分对测定锶的影响[J]. 中国公共卫生, 2001, 17 (5): 450-452.
- [19] 冯海涛, 姜南生. EDTA—FAAS 法测定水源水中锶[J]. 湖北预防医学杂志, 2002, 13 (3): 9-11.
- [20] 周皖云. 火焰原子吸收分光光度法测定水中锶[J]. 云南环境科学, 2003, 22 (增刊 1): 136-137.
- [21] 司卫东, 杨景广, 翁永和. 富氧空气—乙炔火焰原子吸收光谱法测定锶[J]. 光谱实验室, 2003, 20 (1): 119-121.
- [22] 郑洪涛, 董纪珍, 姜劲峰, 等. 富氧空气—乙炔火焰原子吸收法测定水样中锶[J]. 环境科学与技术, 2003, 26 (增刊): 26-27.
- [23] 段光顺, 曹慧婕. 原子吸收分光光度法测定矿泉水中的锶[J]. 中国卫生检验杂志, 2006, 16 (9): 1138-1139.
- [24] 杨宗慧, 杨振华. 空气—乙炔火焰原子吸收法测定水中锶[J]. 环境科学导刊, 2007, 26 (4): 94-96.
- [25] 张晓, 岳喜云, 段建兰, 等.火焰原子吸收光谱法测定饮用水中铜和锶的研究[J]. 广东微量元素科学, 2012, 19 (8): 57-61.
- [26] 张慧, 白小鸣, 张大强, 等.火焰原子吸收分光光度法检测矿泉水中锶的含量[J]. 分析检测, 2018 (10): 132-137.
- [27] 国家生态环境部法规与标准司.环境监测分析方法标准制订技术导则:HJ 168-2020[S].
- [28] 王兵, 李心清, 袁洪林, 等. 中国中东部地区地表水环境锶元素地球化学特征研究[J]. 地球与环境, 2009, 37 (1): 42-49.
- [29] 苏春田, 黄晨晖, 邹胜章, 等. 新田县地下水锶富集环境及来源分析[J]. 中国岩溶, 2017, 36 (5): 678-683.
- [30] 孙岐发, 田辉, 郭晓东, 等. 吉林长春地区地下水中发现偏硅酸和锶富集区[J]. 中国地质, 2017, 44 (5): 1301-1302.
- [31] 常明华. 和村-孙庄盆地富锶矿泉水赋存地质条件[J]. 中国煤炭地质, 2008, 20 (2): 24-26.
- [32] 董悦安, 孙杉, 周骏业. 平顶山煤矿八矿矿泉水中可溶性硅和锶的来源分析[J]. 现代地质, 1998, 12 (2): 100-103.
- [33] 苏春利, 李义连, 王焰新. 深圳市东湖矿泉水形成机理探讨[J]. 地质科技情报, 2003, 22 (4): 85-90.
- [34] 李海学, 程旭学, 马岳昆, 等. 鄂尔多斯盆地南部马莲河流域地下水中锶富集特征及成

- 因分析[J]. 现代地质, 2021, 35 (3): 682-692.
- [35] 周长松, 邹胜章, 夏日元, 等. 贵州关岭地区发现地表和地下水砷超常富集[J]. 中国地质, 2021, 48 (3): 961-962.
- [36] 国家环境保护总局《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法 (第四版) [M]. 北京: 中国环境出版社, 2016.
- [37] 国家生态环境部生态环境监测司、法规与标准司. 污水监测技术规范:HJ 91.1-2019[S].
- [38] 国家生态环境部生态环境监测司、法规与标准司. 地表水环境质量监测技术规范: HJ 91.2-2022 [S].
- [39] 国家生态环境部生态环境监测司、法规与标准司. 地下水环境监测技术规范:HJ 164-2020[S].
- [40] 国家环境保护部科技标准司. 水质 样品的保存和管理技术规定:HJ 493-2009[S].
- [41] 国家环境保护部科技标准司. 水质 金属总量的消解 硝酸消解法:HJ 677-2013[S].
- [42] 国家环境保护部科技标准司. 土壤和沉积物 12 种金属元素的测定 王水提取-电感耦合等离子体质谱法:HJ 803-2016[S].
- [43] 国家环境保护部科技标准司. 水质 金属总量的消解 微波消解法:HJ 678-2013[S].
- [44] 冯士筭, 李凤岐, 李少菁. 海洋科学导论[M]. 北京: 高等教育出版社, 2010.
- [45] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 测量方法与结果的准确度 (正确度与精密度) 第 2 部分: 确定标准测量方法重复性与再现性的基本方法:GB/T 6379.2-2004[S].

附件一

方法验证报告

方法名称：水质 锑的测定 火焰原子吸收分光光度法

项目承担单位：重庆市生态环境监测中心

验证单位：安徽省生态环境监测中心、湖北省生态环境监测中心站、广东省生态环境监测中心、西藏自治区生态环境监测中心、海南省生态环境监测中心、重庆市渝北区生态环境监测站、重庆市新天地环境检测技术有限公司

项目负责人及职称：吴庆梅 高级工程师

通讯地址：重庆市渝北区冉家坝旗山路 252 号 电话：15902333778

报告编写人及职称：吴庆梅 高级工程师

报告日期：2021 年 7 月 15 日

1 原始测试数据

1.1 实验室基本情况

按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ 168-2020)的规定,选择7家有资质的实验室进行方法验证,参加验证的实验室及人员基本情况、仪器使用情况及试剂使用情况见附表 1-1~附表 1-3。其中实验室编号 1 为安徽省生态环境监测中心、编号 2 为湖北省生态环境监测中心站、编号 3 为广东省生态环境监测中心、编号 4 为西藏自治区生态环境监测中心、编号 5 为海南省生态环境监测中心、编号 6 为重庆市渝北区生态环境监测站、编号 7 为重庆市新天地环境检测技术有限公司(以下编号同)。

附表 1-1 参加验证的人员情况登记表

编号	验证单位	姓名	性别	年龄	职称或职务	所学专业	从事分析工作年限
1	安徽省生态环境监测中心	杨晓冉	女	36	工程师	环境监测	10年
		唐晓菲	男	32	工程师	环境监测	8年
		陈晋	男	29	工程师	环境监测	3年
2	湖北省生态环境监测中心站	范俊楠	男	34	工程师	环境工程	8年
		田文娟	女	37	工程师	环境工程	10年
		郭丽	女	39	高级工程师	环境科学	12年
		杜维	女	37	高级工程师	分析化学	11年
3	广东省生态环境监测中心	赵志南	男	36	高级工程师	环境科学	12年
		何群华	男	47	高级工程师	环境工程	23年
		郑萍萍	女	28	工程师	环境工程	5年
		廖菽欢	男	29	助理工程师	化学工程与技术	4年
		苏易欣	女	26	助理工程师	环境监测与评价	3年
4	西藏自治区生态环境监测中心	夏鹏超	男	34	实验室副主任	应用化学	11年
		贡桑多吉	男	35	助理工程师	环境工程	9年
5	海南省生态环境监测中心	符式锦	男	36	工程师	应用化学	12年
		周女琬	女	33	工程师	环境工程	10年
		王海妹	女	35	工程师	制药工程	11年
		吴小龙	男	27	工程师	环境工程	4年
6	重庆市渝北区生态环境监测站	刘正实	男	36	工程师	化学	11年
		刘程陈	男	28	助理工程师	环境科学	6年
		梁信	男	29	助理工程师	环境工程	6年
		王坚	男	34	工程师	环境科学	12年
7	重庆市新天地环境检测技术有限公司	杨梅	女	32	工程师	应用化学	9年
		朱艳霞	女	25	助理工程师	环境监测与技术	3年
		吴成浩	男	35	助理工程师	应用化学	14年

附表 1-2 使用仪器情况登记表

仪器名称	规格型号	仪器出厂编号	性能状况	验证单位
美国热电原子吸收光谱仪	ICE3500	AA350037	良好	安徽省生态环境监测中心

仪器名称	规格型号	仪器出厂编号	性能状况	验证单位
原子吸收分光光度计	PinAAcle900T	PTDS15020302	良好	湖北省生态环境监测中心站
原子吸收分光光度计	PE PinAAcle 900T	PTCS16062001	良好	广东省生态环境监测中心
火焰原子吸收分光光度计	AA-800	800S10050501	良好	西藏自治区生态环境监测中心
原子吸收光谱仪	pinAAcle900T	PTDS15060302	良好	海南省生态环境监测中心
原子吸收分光光度计	TAS-990	19-990A-02-0052	良好	重庆市渝北区生态环境监测站
原子吸收分光光度计	ZEE nit 700P	150Z7P2095	良好	重庆市新天地环境检测技术有限公司

附表 1-3 使用试剂及溶剂登记表

名称	生产厂家、规格	验证单位
硝酸	沪试试剂 500 ml 优级纯	安徽省生态环境监测中心
盐酸	国药集团 500 ml 优级纯	
30%过氧化氢	国药集团 500 ml 优级纯	
氯化钾	国药集团 500 g 优级纯	
氧化镧	成都市科龙化工试剂厂	
硝酸	国药集团化学试剂有限公司 500 ml 优级纯	湖北省生态环境监测中心站
盐酸	国药集团化学试剂有限公司 500 ml 优级纯	
30%过氧化氢	国药集团化学试剂有限公司 500 ml 分析纯	
氯化钾	国药集团化学试剂有限公司 500 g 分析纯	
氧化镧	成都市科龙化工试剂厂 / 国药集团化学试剂有限公司 100 g 优级纯	
硝酸	国药集团化学试剂有限公司 500 ml 优级纯	广东省生态环境监测中心
盐酸	西陇科学股份有限公司 500 ml 优级纯 / 广州化学试剂厂 500 ml 优级纯	
30%过氧化氢	国药集团化学试剂有限公司 500 ml 优级纯	
氯化钾	国药集团化学试剂有限公司 500 g 优级纯	
氧化镧	成都市科龙化工试剂厂 / 麦克林 99.99% metals basis	
硝酸	成都科隆化工 优级纯	西藏自治区生态环境监测中心
盐酸	北京化工厂 优级纯	
30%过氧化氢	国药集团 分析纯	
氯化钾	沪试 分析纯	
氧化镧	成都市科隆化工试剂厂 分析纯	
硝酸	默克股份两合公司 分析纯 / 广州化学试剂厂 2500 ml 优级纯	海南省生态环境监测中心
盐酸	广州化学试剂厂 500 ml 优级纯	
30%过氧化氢	广州化学试剂厂 500 ml 优级纯	
氯化钾	广州化学试剂厂 优级纯 / 西陇化工股份有限公司 500 g 分析纯	
氧化镧	成都市科龙化工试剂厂 / 麦克林 25 g 含量为 99.99%	
硝酸	成都市科隆化学品有限公司 优级纯	重庆市渝北区生态环境监测站
盐酸	成都市科龙化工试剂厂 优级纯	
30%过氧化氢	重庆川东化工（集团）有限公司 优级纯	
氯化钾	成都市科隆化学品有限公司 分析纯	

名称	生产厂家、规格	验证单位
氧化镧	成都市科龙化工试剂厂	重庆市新天地环境检测技术有限公司
硝酸	重庆川东化工（集团）有限公司 500 ml 优级纯	
盐酸	重庆川东化工（集团）有限公司 500 ml 优级纯	
30%过氧化氢	重庆川东化工（集团）有限公司 500 ml 分析纯	
氯化钾	成都市科龙化工试剂厂 500 g 优级纯	
氧化镧	上海麦克林生化有限公司 100 g 99.99%	

1.2 方法检出限、测定下限原始测试数据

各验证实验室按照可溶性铈样品、总铈样品分析的全部步骤，对浓度值为估计方法检出限值 3~5 倍的样品进行 11 次平行测定，统一配制浓度值为 0.10 mg/L 的标准样品进行测定，计算方法的检出限和测定下限。下表对 6 家实验室可溶性铈和总铈的检出限、测定下限测试数据进行汇总，结果见附表 1-4~附表 1-5。

附表 1-4 可溶性铈检出限、测定下限原始测试数据

平行样品编号		实验室编号					
		1	2	3	4	5	6
测定结果 (mg/L)	1	0.102	0.097	0.089	0.117	0.085	0.096
	2	0.086	0.084	0.090	0.101	0.091	0.091
	3	0.105	0.088	0.093	0.094	0.087	0.088
	4	0.097	0.091	0.094	0.099	0.104	0.093
	5	0.093	0.108	0.099	0.098	0.123	0.104
	6	0.082	0.082	0.103	0.096	0.094	0.088
	7	0.101	0.111	0.092	0.098	0.095	0.104
	8	0.117	0.069	0.110	0.104	0.087	0.099
	9	0.113	0.082	0.108	0.100	0.079	0.099
	10	0.107	0.084	0.110	0.093	0.086	0.104
	11	0.110	0.090	0.105	0.094	0.112	0.099
平均值 \bar{x}_i (mg/L)		0.101	0.090	0.099	0.099	0.095	0.097
标准偏差 S_i (mg/L)		0.011	0.012	0.0082	0.0067	0.013	0.0061
t 值		2.764					
计算的方法检出限 (mg/L)		0.03	0.03	0.02	0.02	0.04	0.02
仪器检出限 (mg/L)		0.01	0.01	0.01	0.02	0.02	0.02
方法检出限 (mg/L)		0.03	0.03	0.02	0.02	0.04	0.02
测定下限 (mg/L)		0.12	0.12	0.08	0.08	0.16	0.08

附表 1-5 总铈检出限、测定下限原始测试数据

平行样品编号		实验室编号					
		1	2	3	4	5	6
测定结果 (mg/L)	1	0.092	0.106	0.105	0.111	0.097	0.110
	2	0.084	0.095	0.102	0.102	0.070	0.105
	3	0.086	0.073	0.107	0.093	0.125	0.110
	4	0.083	0.088	0.110	0.094	0.114	0.110

平行样品编号		实验室编号					
		1	2	3	4	5	6
测定结果 (mg/L)	5	0.082	0.076	0.104	0.096	0.102	0.110
	6	0.091	0.087	0.099	0.091	0.103	0.093
	7	0.081	0.082	0.105	0.089	0.090	0.099
	8	0.068	0.083	0.103	0.096	0.107	0.093
	9	0.076	0.128	0.104	0.102	0.115	0.093
	10	0.074	0.089	0.104	0.106	0.089	0.110
	11	0.063	0.120	0.111	0.108	0.098	0.105
平均值 \bar{x}_i (mg/L)		0.080	0.093	0.105	0.099	0.101	0.103
标准偏差 S_i (mg/L)		0.0090	0.018	0.0034	0.0073	0.015	0.0075
t 值		2.764					
计算的方法检出限 (mg/L)		0.02	0.05	0.01	0.02	0.04	0.02
仪器检出限 (mg/L)		0.01	0.01	0.01	0.02	0.02	0.02
方法检出限 (mg/L)		0.02	0.05	0.01	0.02	0.04	0.02
测定下限 (mg/L)		0.08	0.20	0.04	0.08	0.16	0.08

通过对 6 家实验室检出限测试数据进行汇总, 可溶性锑检出限为 0.02 mg/L~0.04 mg/L, 测定下限为 0.08 mg/L~0.16 mg/L; 总锑检出限为 0.01 mg/L~0.05 mg/L, 测定下限为 0.04 mg/L~0.20 mg/L。

1.3 方法精密度原始测试数据

1.3.1 标准样品精密度原始测试数据

各验证实验室分别对浓度为 0.50 mg/L、2.00 mg/L、5.00 mg/L、7.00 mg/L 不同浓度的统一锑标准样品进行 6 次平行测定, 计算 6 次平行测定的平均值、标准偏差和相对标准偏差。下表对 6 家实验室标准样品精密度测试数据进行汇总, 结果见附表 1-6。

附表 1-6 标准样品精密度原始测试数据 单位: mg/L

实验室编号	标准样品浓度	第一次测定值	第二次测定值	第三次测定值	第四次测定值	第五次测定值	第六次测定值	平均值 \bar{x}_i	标准偏差 S_i	相对标准偏差 RSD _i (%)
1	0.50	0.511	0.519	0.526	0.526	0.518	0.507	0.518	0.0077	1.5
	2.00	1.93	1.96	1.99	2.04	2.05	2.10	2.01	0.063	3.1
	5.00	5.06	5.02	5.01	4.99	4.95	4.95	5.00	0.043	0.9
	7.00	7.04	7.12	7.07	7.22	7.18	7.14	7.13	0.067	0.9
2	0.50	0.523	0.501	0.499	0.518	0.532	0.518	0.515	0.013	2.5
	2.00	2.15	2.06	2.18	1.99	2.01	2.11	2.08	0.076	3.7
	5.00	5.06	5.04	5.18	5.16	4.99	5.13	5.09	0.075	1.5
	7.00	6.90	7.00	6.97	6.94	6.94	6.91	6.94	0.037	0.5
3	0.50	0.502	0.509	0.512	0.506	0.509	0.516	0.509	0.0048	0.9
	2.00	2.01	2.12	2.12	2.12	2.12	2.14	2.10	0.047	2.2
	5.00	5.12	5.11	5.10	5.11	5.12	5.12	5.11	0.0082	0.2
	7.00	7.17	7.18	7.22	7.20	7.20	7.16	7.19	0.022	0.3

实验室编号	标准样品浓度	第一次测定值	第二次测定值	第三次测定值	第四次测定值	第五次测定值	第六次测定值	平均值 \bar{x}_i	标准偏差 S_i	相对标准偏差 RSD_i (%)
4	0.50	0.501	0.507	0.504	0.508	0.513	0.514	0.508	0.0050	1.0
	2.00	2.05	2.05	2.05	2.05	2.06	2.06	2.05	0.0052	0.3
	5.00	5.10	5.12	5.15	5.13	5.15	5.18	5.14	0.028	0.5
	7.00	7.08	7.12	7.07	7.05	7.00	7.03	7.06	0.042	0.6
5	0.50	0.522	0.526	0.520	0.505	0.527	0.511	0.518	0.0087	1.7
	2.00	2.01	2.03	2.02	2.04	2.03	2.02	2.02	0.010	0.5
	5.00	4.91	4.96	5.01	5.04	5.02	5.07	5.00	0.058	1.2
	7.00	7.03	6.99	7.00	7.05	6.99	6.99	7.01	0.026	0.4
6	0.50	0.488	0.506	0.504	0.496	0.501	0.501	0.499	0.0065	1.3
	2.00	2.02	2.06	1.97	1.98	2.03	1.97	2.00	0.037	1.9
	5.00	5.09	5.12	5.08	5.09	5.04	5.15	5.10	0.037	0.7
	7.00	7.13	7.16	7.11	7.08	7.12	7.05	7.11	0.039	0.5

通过对 6 家实验室标准样品精密度测试数据进行汇总，0.50 mg/L 浓度标准样品测试的标准偏差为 0.0048 mg/L~0.013 mg/L，相对标准偏差为 0.9%~2.5%；2.00 mg/L 浓度标准样品测试的标准偏差为 0.0052 mg/L~0.076 mg/L，相对标准偏差为 0.3%~3.7%；5.00 mg/L 浓度标准样品测试的标准偏差为 0.0082 mg/L~0.075 mg/L，相对标准偏差为 0.2%~1.5%；7.00 mg/L 浓度标准样品测试的标准偏差为 0.022 mg/L~0.067 mg/L，相对标准偏差为 0.3%~0.9%。

1.3.2 可溶性锑样品精密度原始测试数据

各验证实验室分别对地表水、地下水、锑业企业废水统一的可溶性锑实际样品进行 6 次平行测定，计算 6 次平行测定的平均值、标准偏差和相对标准偏差。下表对 6 家实验室不同样品类型的可溶性锑样品精密度测试数据进行汇总，结果见附表 1-7。

附表 1-7 可溶性锑样品精密度原始测试数据 单位：mg/L

实验室编号	样品类型	第一次测定值	第二次测定值	第三次测定值	第四次测定值	第五次测定值	第六次测定值	平均值 \bar{x}_i	标准偏差 S_i	相对标准偏差 RSD_i (%)
1	地表水	0.493	0.489	0.478	0.480	0.487	0.489	0.486	0.0058	1.2
	地下水	1.46	1.39	1.43	1.39	1.48	1.46	1.44	0.038	2.6
	锑业企业废水	1.87	1.81	1.81	1.89	1.89	1.86	1.86	0.037	2.0
2	地表水	0.501	0.507	0.481	0.471	0.477	0.487	0.487	0.014	2.9
	地下水	1.45	1.46	1.43	1.41	1.41	1.40	1.43	0.024	1.7
	锑业企业废水	1.83	1.94	1.96	1.90	1.88	1.89	1.90	0.046	2.4
3	地表水	0.47	0.47	0.48	0.48	0.48	0.47	0.48	0.0055	1.1
	地下水	1.54	1.55	1.55	1.56	1.58	1.58	1.56	0.017	1.1

实验室编号	样品类型	第一次测定值	第二次测定值	第三次测定值	第四次测定值	第五次测定值	第六次测定值	平均值 \bar{x}_i	标准偏差 S_i	相对标准偏差 RSD_i (%)
	锑业企业废水	1.89	1.94	1.86	1.90	1.94	1.92	1.91	0.031	1.6
5	地表水	0.44	0.45	0.45	0.44	0.44	0.44	0.44	0.0052	1.2
	地下水	1.38	1.38	1.39	1.38	1.40	1.37	1.38	0.010	0.7
	锑业企业废水	1.73	1.76	1.75	1.79	1.77	1.76	1.76	0.020	1.1
6	地表水	0.467	0.461	0.474	0.474	0.461	0.467	0.467	0.0058	1.2
	地下水	1.53	1.55	1.53	1.51	1.51	1.53	1.53	0.015	1.0
	锑业企业废水	2.01	1.89	1.93	1.95	1.96	1.95	1.95	0.039	2.0
7	地表水	0.454	0.452	0.475	0.451	0.436	0.474	0.457	0.015	3.3
	地下水	1.38	1.40	1.46	1.43	1.41	1.47	1.42	0.035	2.5
	锑业企业废水	1.93	1.90	1.88	1.93	2.01	1.92	1.93	0.044	2.3

通过对 6 家实验室可溶性锑样品精密度测试数据进行汇总，地表水可溶性锑样品测试的标准偏差为 0.0052 mg/L~0.015 mg/L，相对标准偏差为 1.1%~3.3%；地下水可溶性锑样品测试的标准偏差为 0.010 mg/L~0.038 mg/L，相对标准偏差为 0.7%~2.6%；锑业企业废水可溶性锑样品测试的标准偏差为 0.020 mg/L~0.046 mg/L，相对标准偏差为 1.1%~2.4%。

1.3.3 总锑样品精密度原始测试数据

各验证实验室分别对地表水、地下水、锑业企业废水统一的总锑实际样品进行 6 次平行测定，计算 6 次平行测定的平均值、标准偏差和相对标准偏差。下表对 6 家实验室不同样品类型的总锑样品精密度测试数据进行汇总，结果见附表 1-8~附表 1-9。

附表 1-8 总锑样品精密度原始测试数据 单位：mg/L

实验室编号	样品类型	第一次测定值	第二次测定值	第三次测定值	第四次测定值	第五次测定值	第六次测定值	平均值 \bar{x}_i	标准偏差 S_i	相对标准偏差 RSD_i (%)
1	锑业企业废水 1	0.913	0.909	0.924	0.905	0.937	0.944	0.922	0.016	1.7
	锑业企业废水 2	5.04	5.08	5.12	5.11	5.09	5.07	5.08	0.029	0.6
2	锑业企业废水 1	0.848	0.857	0.882	0.868	0.899	0.876	0.872	0.018	2.1
	锑业企业废水 2	5.40	5.40	5.22	5.40	5.33	5.40	5.36	0.073	1.4
3	锑业企业废水 1	0.830	0.845	0.832	0.838	0.827	0.840	0.835	0.0068	0.8
	锑业企业废水 2	4.74	4.73	4.75	4.74	4.74	4.74	4.74	0.0063	0.1
4	锑业企业废水 1	0.874	0.879	0.887	0.877	0.889	0.888	0.882	0.0064	0.7

实验室编号	样品类型	第一次测定值	第二次测定值	第三次测定值	第四次测定值	第五次测定值	第六次测定值	平均值 \bar{x}_i	标准偏差 S_i	相对标准偏差 RSD_i (%)
	锑业企业废水 2	5.09	5.10	5.12	5.11	5.12	5.11	5.11	0.012	0.2
5	锑业企业废水 1	0.888	0.914	0.901	0.904	0.900	0.895	0.900	0.0087	1.0
	锑业企业废水 2	5.02	5.08	5.08	4.89	5.08	5.09	5.04	0.078	1.5
6	锑业企业废水 1	0.836	0.831	0.834	0.855	0.826	0.834	0.836	0.010	1.2
	锑业企业废水 2	4.88	4.80	4.80	4.76	4.74	4.80	4.80	0.048	1.0

附表 1-9 总锑样品精密度原始测试数据 单位: mg/L

实验室编号	样品类型	第一次测定值	第二次测定值	第三次测定值	第四次测定值	第五次测定值	第六次测定值	平均值 \bar{x}_i	标准偏差 S_i	相对标准偏差 RSD_i (%)
1	地表水	0.472	0.480	0.474	0.492	0.481	0.476	0.479	0.0072	1.5
	地下水	1.29	1.24	1.25	1.29	1.28	1.31	1.28	0.027	2.1
	锑业企业废水 3	2.37	2.41	2.43	2.44	2.39	2.38	2.40	0.028	1.2
2	地表水	0.514	0.493	0.501	0.523	0.523	0.488	0.507	0.015	3.0
	地下水	1.23	1.23	1.20	1.21	1.23	1.19	1.22	0.018	1.5
	锑业企业废水 3	2.19	2.16	2.20	2.22	2.18	2.24	2.20	0.029	1.3
3	地表水	0.47	0.49	0.49	0.49	0.49	0.48	0.48	0.0084	1.8
	地下水	1.31	1.30	1.33	1.31	1.33	1.30	1.31	0.014	1.1
	锑业企业废水 3	2.61	2.66	2.66	2.64	2.63	2.60	2.63	0.025	1.0
5	地表水	0.56	0.52	0.56	0.53	0.55	0.53	0.54	0.017	3.1
	地下水	1.41	1.43	1.43	1.42	1.42	1.43	1.42	0.0082	0.6
	锑业企业废水 3	2.56	2.62	2.61	2.61	2.58	2.62	2.60	0.024	0.9
6	地表水	0.507	0.520	0.487	0.487	0.507	0.513	0.504	0.014	2.8
	地下水	1.22	1.22	1.22	1.20	1.18	1.22	1.21	0.017	1.4
	锑业企业废水 3	2.18	2.15	2.14	2.13	2.13	2.14	2.14	0.019	0.9
7	地表水	0.490	0.494	0.480	0.509	0.499	0.476	0.491	0.012	2.4
	地下水	1.27	1.26	1.22	1.32	1.27	1.27	1.27	0.032	2.5
	锑业企业废水 3	2.62	2.61	2.62	2.64	2.57	2.58	2.61	0.027	1.0

通过对 6 家实验室总锑样品精密度测试数据进行汇总, 地表水总锑样品测试的标准偏差为 0.0072 mg/L~0.017 mg/L, 相对标准偏差为 1.5%~3.1%; 地下水总锑样品测试的标准偏差为 0.0082 mg/L~0.032 mg/L, 相对标准偏差为 0.6%~2.5%; 锑业企业废水总锑样品测

试的标准偏差分别为 0.0064 mg/L~0.018 mg/L、0.0063 mg/L~0.078 mg/L、0.019 mg/L~0.029 mg/L，相对标准偏差分别为 0.7%~2.1%、0.1%~1.5%、0.9%~1.3%。

1.4 方法正确度原始测试数据

1.4.1 有证标准物质/标准样品正确度原始测试数据

各验证实验室分别对浓度为 0.804±0.062 mg/L 的水质锑有证标准物质（编号为 GSB 07-1379-2001/205304）和浓度为 2.00 mg/L、5.00 mg/L、7.00 mg/L 不同浓度的统一锑标准样品进行 6 次平行测定，计算 6 次平行测定的平均值和相对误差。下表对 6 家实验室有证标准物质/标准样品正确度测试数据进行汇总，结果见附表 1-10。

附表 1-10 有证标准物质/标准样品正确度原始测试数据 单位：mg/L

实验室编号	有证标准物质/标准样品浓度	第一次测定值	第二次测定值	第三次测定值	第四次测定值	第五次测定值	第六次测定值	平均值 \bar{x}_i	相对误差 RE _i (%)
1	0.804	0.813	0.800	0.813	0.801	0.789	0.794	0.802	-0.2
	2.00	1.93	1.96	1.99	2.04	2.05	2.10	2.01	0.5
	5.00	5.06	5.02	5.01	4.99	4.95	4.95	5.00	0
	7.00	7.04	7.12	7.07	7.22	7.18	7.14	7.13	1.9
2	0.804	0.805	0.798	0.836	0.807	0.785	0.799	0.805	0.1
	2.00	2.15	2.06	2.18	1.99	2.01	2.11	2.08	4.0
	5.00	5.06	5.04	5.18	5.16	4.99	5.13	5.09	1.8
	7.00	6.90	7.00	6.97	6.94	6.94	6.91	6.94	-0.9
3	0.804	0.800	0.788	0.794	0.779	0.805	0.802	0.795	-1.1
	2.00	2.01	2.12	2.12	2.12	2.12	2.14	2.10	5.0
	5.00	5.12	5.11	5.10	5.11	5.12	5.12	5.11	2.2
	7.00	7.21	7.14	7.19	7.16	7.15	7.11	7.16	2.3
4	0.804	0.816	0.818	0.816	0.821	0.814	0.820	0.818	1.7
	2.00	2.05	2.05	2.05	2.05	2.06	2.06	2.05	2.5
	5.00	5.10	5.12	5.15	5.13	5.15	5.18	5.14	2.8
	7.00	7.04	7.02	7.00	7.01	7.02	7.05	7.02	0.3
5	0.804	0.866	0.831	0.841	0.826	0.853	0.840	0.843	4.9
	2.00	2.01	2.03	2.02	2.04	2.03	2.02	2.02	1.0
	5.00	4.91	4.96	5.01	5.04	5.02	5.07	5.00	0
	7.00	7.03	6.99	7.00	7.05	6.99	6.99	7.01	0.1
6	0.804	0.823	0.808	0.803	0.805	0.797	0.813	0.808	0.5
	2.00	2.02	2.06	1.97	1.98	2.03	1.97	2.00	0
	5.00	5.09	5.12	5.08	5.09	5.04	5.15	5.10	2.0
	7.00	7.13	7.16	7.11	7.08	7.12	7.05	7.11	1.6

通过对 6 家实验室有证标准物质/标准样品正确度测试数据进行汇总，0.804 mg/L±0.062 mg/L 浓度有证标准物质测试的相对误差为-1.1%~4.9%；2.00 mg/L 浓度标准样品测试的相对误差为 0%~5.0%；5.00 mg/L 浓度标准样品测试的相对误差为 0%~2.8%；7.00 mg/L 浓度标准样品测试的相对误差为-0.9%~1.9%。

1.4.2 实际样品加标正确度原始测试数据

1.4.2.1 可溶性锑样品加标正确度原始测试数据

各验证实验室分别对地表水、地下水、锑业企业废水统一的可溶性锑实际样品及加标样品（加标浓度控制在样品浓度的 0.5 倍~3 倍）进行 6 次平行测定，计算 6 次平行测定的平均值和加标回收率。下表对 6 家实验室不同样品类型的可溶性锑样品加标正确度测试数据进行汇总，结果见附表 1-11。

附表 1-11 可溶性锑样品加标正确度原始测试数据 单位：mg/L

实验室编号	样品类型	第一次测定值	第二次测定值	第三次测定值	第四次测定值	第五次测定值	第六次测定值	平均值 \bar{x}_i	加标量 μ	加标回收率 P_i (%)
1	地表水	0.493	0.489	0.478	0.480	0.487	0.489	0.486	—	—
	加标样品	0.976	0.968	0.977	0.971	0.979	0.970	0.974	0.50	97.6
	地下水	1.46	1.39	1.43	1.39	1.48	1.46	1.44	—	—
	加标样品	2.42	2.44	2.39	2.37	2.40	2.39	2.40	1.00	96.0
	锑业企业废水	1.87	1.81	1.81	1.89	1.89	1.86	1.86	—	—
	加标样品	3.78	3.79	3.76	3.83	3.86	3.79	3.80	2.00	97.0
2	地表水	0.501	0.507	0.481	0.471	0.477	0.487	0.487	—	—
	加标样品	0.980	1.00	0.956	0.981	0.955	0.956	0.971	0.50	96.8
	地下水	1.45	1.46	1.43	1.41	1.41	1.40	1.43	—	—
	加标样品	2.32	2.33	2.33	2.34	2.32	2.30	2.32	1.00	89.0
	锑业企业废水	1.83	1.94	1.96	1.90	1.88	1.89	1.90	—	—
	加标样品	3.93	3.90	3.89	3.91	3.86	3.86	3.89	2.00	99.5
3	地表水	0.47	0.47	0.48	0.48	0.48	0.47	0.48	—	—
	加标样品	1.09	1.10	1.08	0.99	1.04	1.01	1.05	0.50	114
	地下水	1.54	1.55	1.55	1.56	1.58	1.58	1.56	—	—
	加标样品	2.67	2.63	2.55	2.55	2.60	2.63	2.60	1.00	104
	锑业企业废水	1.89	1.94	1.86	1.90	1.94	1.92	1.91	—	—
	加标样品	3.82	3.82	3.86	3.91	3.86	4.00	3.88	2.00	98.5
5	地表水	0.44	0.45	0.45	0.44	0.44	0.44	0.44	—	—
	加标样品	0.96	0.97	0.98	0.97	0.96	0.97	0.97	0.50	106
	地下水	1.38	1.38	1.39	1.38	1.40	1.37	1.38	—	—
	加标样品	2.31	2.30	2.31	2.32	2.32	2.31	2.31	1.00	93.0
	锑业企业废水	1.73	1.76	1.75	1.79	1.77	1.76	1.76	—	—
	加标样品	3.78	3.77	3.72	3.81	3.80	3.83	3.78	2.00	101
6	地表水	0.467	0.461	0.474	0.474	0.461	0.467	0.467	—	—
	加标样品	1.07	1.07	1.05	1.07	1.04	1.04	1.06	0.50	119
	地下水	1.53	1.55	1.53	1.51	1.51	1.53	1.53	—	—
	加标样品	2.55	2.51	2.50	2.47	2.51	2.50	2.51	1.00	98.0
	锑业企业废水	2.01	1.89	1.93	1.95	1.96	1.95	1.95	—	—

实验室编号	样品类型	第一次测定值	第二次测定值	第三次测定值	第四次测定值	第五次测定值	第六次测定值	平均值 \bar{x}_i	加标量 μ	加标回收率 P_i (%)
	加标样品	3.86	3.95	3.94	3.98	3.93	3.97	3.94	2.00	99.5
7	地表水	0.454	0.452	0.475	0.451	0.436	0.474	0.457	—	—
	加标样品	0.924	0.939	0.923	0.946	0.935	0.933	0.933	0.50	95.2
	地下水	1.38	1.40	1.46	1.43	1.41	1.47	1.42	—	—
	加标样品	2.43	2.50	2.38	2.35	2.56	2.48	2.45	1.00	103
	锑业企业废水	1.93	1.90	1.88	1.93	2.01	1.92	1.93	—	—
	加标样品	3.78	3.96	3.98	3.96	3.88	3.88	3.91	2.00	99.0

通过对 6 家实验室可溶性锑样品加标正确度测试数据进行汇总，地表水可溶性锑样品加标浓度 0.50 mg/L，回收率为 95.2%~119%；地下水可溶性锑样品加标浓度 1.00 mg/L，回收率为 89.0%~104%；废水可溶性锑样品加标浓度 2.00 mg/L，回收率为 97.0%~101%。

1.4.2.2 总锑样品加标正确度原始测试数据

各验证实验室分别对地表水、地下水、锑业企业废水统一总锑实际样品及加标样品（加标浓度控制在样品浓度的 0.5 倍~3 倍）进行 6 次平行测定，计算 6 次平行测定的平均值和加标回收率。下表对 6 家实验室不同样品类型的总锑样品加标正确度测试数据进行汇总，结果见附表 1-12~附表 1-13。

附表 1-12 总锑样品加标正确度原始测试数据 单位：mg/L

实验室编号	样品类型	第一次测定值	第二次测定值	第三次测定值	第四次测定值	第五次测定值	第六次测定值	平均值 \bar{x}_i	加标量 μ	加标回收率 P_i (%)
1	锑业企业废水 1	0.913	0.909	0.924	0.905	0.937	0.944	0.922	—	—
	加标样品	1.92	1.92	1.94	1.99	2.00	2.02	1.96	1.00	104
	锑业企业废水 2	5.04	5.08	5.12	5.11	5.09	5.07	5.08	—	—
	加标样品	10.2	10.3	10.3	10.2	10.2	9.96	10.2	5.00	102
2	锑业企业废水 1	0.848	0.857	0.882	0.868	0.899	0.876	0.872	—	—
	加标样品	1.99	1.91	1.88	1.91	1.93	1.87	1.92	1.00	105
	锑业企业废水 2	5.40	5.40	5.22	5.40	5.33	5.40	5.36	—	—
	加标样品	10.6	10.6	10.4	10.4	10.4	10.4	10.5	5.00	103
3	锑业企业废水 1	0.830	0.845	0.832	0.838	0.827	0.840	0.835	—	—
	加标样品	2.01	2.01	2.01	2.02	2.02	2.03	2.02	1.00	118
	锑业企业废水 2	4.74	4.73	4.75	4.74	4.74	4.74	4.74	—	—
	加标样品	9.30	9.29	9.27	9.30	9.31	9.25	9.29	5.00	91.0

实验室编号	样品类型	第一次测定值	第二次测定值	第三次测定值	第四次测定值	第五次测定值	第六次测定值	平均值 \bar{x}_i	加标量 μ	加标回收率 P_i (%)
4	锑业企业废水 1	0.874	0.879	0.887	0.877	0.889	0.888	0.882	—	—
	加标样品	1.91	1.91	1.91	1.93	1.91	1.92	1.92	1.00	104
	锑业企业废水 2	5.09	5.10	5.12	5.11	5.12	5.11	5.11	—	—
	加标样品	10.1	10.1	10.1	10.1	10.2	10.2	10.1	5.00	99.8
5	锑业企业废水 1	0.888	0.914	0.901	0.904	0.900	0.895	0.900	—	—
	加标样品	1.89	1.88	1.89	1.90	1.91	1.91	1.90	1.00	100
	锑业企业废水 2	5.02	5.08	5.08	4.89	5.08	5.09	5.04	—	—
	加标样品	9.99	10.0	10.1	9.81	10.1	10.0	10.0	5.00	99.2
6	锑业企业废水 1	0.836	0.831	0.834	0.855	0.826	0.834	0.836	—	—
	加标样品	1.81	1.81	1.82	1.83	1.81	1.78	1.81	1.00	97.4
	锑业企业废水 2	4.88	4.80	4.80	4.76	4.74	4.80	4.80	—	—
	加标样品	9.82	9.64	9.62	9.87	9.68	9.61	9.71	5.00	98.2

附表 1-13 总锑样品加标正确度原始测试数据 单位: mg/L

实验室编号	样品类型	第一次测定值	第二次测定值	第三次测定值	第四次测定值	第五次测定值	第六次测定值	平均值 \bar{x}_i	加标量 μ	加标回收率 P_i (%)
1	地表水	0.472	0.480	0.474	0.492	0.481	0.476	0.479	—	—
	加标样品	0.953	0.950	0.963	0.951	0.957	0.942	0.953	0.50	94.8
	地下水	1.24	1.25	1.29	1.28	1.31	1.24	1.28	—	—
	加标样品	2.25	2.19	2.28	2.17	2.22	2.29	2.23	1.00	95.0
	锑业企业废水 3	2.37	2.41	2.43	2.44	2.39	2.38	2.40	—	—
	加标样品	4.23	4.29	4.33	4.28	4.31	4.33	4.30	2.00	95.0
2	地表水	0.514	0.493	0.501	0.523	0.523	0.488	0.507	—	—
	加标样品	0.969	0.976	0.956	0.982	0.946	0.949	0.963	0.50	91.2
	地下水	1.23	1.23	1.20	1.21	1.23	1.19	1.22	—	—
	加标样品	2.26	2.28	2.27	2.31	2.25	2.26	2.27	1.00	105
	锑业企业废水 3	2.19	2.16	2.20	2.22	2.18	2.24	2.20	—	—
	加标样品	4.19	4.09	4.13	4.03	4.00	3.94	4.06	2.00	93.0
3	地表水	0.47	0.49	0.49	0.49	0.49	0.48	0.48	—	—
	加标样品	0.98	0.99	1.00	1.00	1.01	0.98	0.99	0.50	102
	地下水	1.31	1.30	1.33	1.31	1.33	1.30	1.31	—	—
	加标样品	2.13	2.10	2.16	2.27	2.32	2.25	2.20	1.00	89.0
	锑业企业废水 3	2.61	2.66	2.66	2.64	2.63	2.60	2.63	—	—

实验室编号	样品类型	第一次测定值	第二次测定值	第三次测定值	第四次测定值	第五次测定值	第六次测定值	平均值 \bar{x}_i	加标量 μ	加标回收率 P_i (%)
	加标样品	4.51	4.55	4.61	4.54	4.51	4.49	4.54	2.00	95.5
5	地表水	0.56	0.52	0.56	0.53	0.55	0.53	0.54	—	—
	加标样品	1.07	1.05	1.06	1.07	1.09	1.05	1.06	0.50	104
	地下水	1.41	1.43	1.43	1.42	1.42	1.43	1.42	—	—
	加标样品	2.43	2.40	2.44	2.41	2.44	2.44	2.43	1.00	101
	锑业企业废水 3	2.56	2.62	2.61	2.61	2.58	2.62	2.60	—	—
	加标样品	4.44	4.43	4.42	4.43	4.43	4.44	4.43	2.00	91.5
6	地表水	0.507	0.520	0.487	0.487	0.507	0.513	0.504	—	—
	加标样品	0.993	0.987	0.993	0.987	0.980	0.993	0.989	0.50	97.0
	地下水	1.22	1.22	1.22	1.20	1.18	1.22	1.21	—	—
	加标样品	2.05	2.05	2.08	2.06	2.05	2.07	2.06	1.00	85.0
	锑业企业废水 3	2.18	2.15	2.14	2.13	2.13	2.14	2.14	—	—
	加标样品	4.16	4.10	4.14	4.15	4.14	4.18	4.14	2.00	100
7	地表水	0.490	0.494	0.480	0.509	0.499	0.476	0.491	—	—
	加标样品	0.973	0.992	0.948	0.963	0.999	0.968	0.974	0.50	96.6
	地下水	1.27	1.26	1.22	1.32	1.27	1.27	1.27	—	—
	加标样品	2.34	2.32	2.26	2.32	2.31	2.32	2.31	1.00	104
	锑业企业废水 3	2.62	2.61	2.62	2.64	2.57	2.58	2.61	—	—
	加标样品	4.49	4.43	4.52	4.65	4.56	4.58	4.54	2.00	96.5

通过对 6 家实验室总锑样品加标正确度测试数据进行汇总，地表水总锑样品加标浓度 0.50 mg/L，回收率为 91.2%~104%；地下水总锑样品加标浓度 1.00 mg/L，回收率为 85.0%~105%；锑业企业废水总锑样品加标浓度分别为 1.00 mg/L、2.00 mg/L、5.00 mg/L，回收率分别为 97.4%~118%、91.5%~100%、91.0%~103%。

1.5 其它需要说明的问题

无。

2 方法验证数据汇总

2.1 方法检出限、测定下限数据汇总

对各验证实验室方法验证结果中检出限、测定下限的统计，结果见附表 1-14。

附表 1-14 检出限、测定下限数据汇总表 单位：mg/L

实验室编号	可溶性锑		总锑	
	检出限	测定下限	检出限	测定下限
1	0.03	0.12	0.02	0.08

实验室编号	可溶性锑		总锑	
	检出限	测定下限	检出限	测定下限
2	0.03	0.12	0.05	0.20
3	0.02	0.08	0.01	0.04
4	0.02	0.08	0.02	0.08
5	0.04	0.16	0.04	0.16
6	0.02	0.08	0.02	0.08

结论：通过对 6 家实验室检出限测试数据进行汇总，可溶性锑检出限为 0.02 mg/L~0.04 mg/L，测定下限为 0.08 mg/L~0.16 mg/L；总锑检出限为 0.01 mg/L~0.05 mg/L，测定下限为 0.04 mg/L~0.20 mg/L。方法检出限满足生态环境标准对锑的限值规定。根据最终检出限取各验证实验室最大值的规定，本标准拟规定可溶性锑的检出限为 0.04 mg/L，测定下限为 0.16 mg/L；总锑的检出限为 0.05 mg/L，测定下限为 0.20 mg/L。

2.2 方法精密度数据汇总

对各验证实验室方法验证结果中精密度的统计，结果见附表 1-15~附表 1-19。

2.2.1 标准样品精密度数据汇总

附表 1-15 标准样品精密度数据汇总表 单位：mg/L

实验室编号	低浓度 (0.50)			中浓度 (2.00)		
	\bar{x}_i	S_i	RSD _i (%)	\bar{x}_i	S_i	RSD _i (%)
1	0.518	0.0077	1.5	2.01	0.063	3.1
2	0.515	0.013	2.5	2.08	0.076	3.7
3	0.509	0.0048	0.9	2.10	0.047	2.2
4	0.508	0.0050	1.0	2.05	0.0052	0.3
5	0.518	0.0087	1.7	2.02	0.010	0.5
6	0.499	0.0065	1.3	2.00	0.037	1.9
$\bar{\bar{x}}$	0.511			2.04		
S'	0.0074			0.040		
RSD' (%)	1.4			2.0		
重复性限 r	0.02			0.13		
再现性限 R	0.02			0.13		

附表 1-16 标准样品精密度数据汇总表 单位：mg/L

实验室编号	高浓度 1 (5.00)			高浓度 2 (7.00)		
	\bar{x}_i	S_i	RSD _i (%)	\bar{x}_i	S_i	RSD _i (%)
1	5.00	0.043	0.9	7.13	0.067	0.9
2	5.09	0.075	1.5	6.94	0.037	0.5
3	5.11	0.0082	0.2	7.19	0.022	0.3
4	5.14	0.028	0.5	7.06	0.042	0.6
5	5.00	0.058	1.2	7.01	0.026	0.4
6	5.10	0.037	0.7	7.11	0.039	0.5

实验室编号	高浓度 1 (5.00)			高浓度 2 (7.00)		
	\bar{x}_i	S_i	RSD _i (%)	\bar{x}_i	S_i	RSD _i (%)
\bar{x}	5.07			7.07		
S'	0.059			0.090		
RSD' (%)	1.2			1.3		
重复性限 r	0.13			0.12		
再现性限 R	0.13			0.12		

结论：6 个实验室分别对锑质量浓度为 0.50 mg/L、2.00 mg/L、5.00 mg/L、7.00 mg/L 的统一标准样品进行 6 次重复测定：实验室内相对标准偏差分别为：0.9%~2.5%、0.3%~3.7%、0.2%~1.5%、0.3%~0.9%；实验室间相对标准偏差分别为：1.4%、2.0%、1.2%、1.3%；重复性限分别为：0.02 mg/L、0.13 mg/L、0.13 mg/L、0.12 mg/L；再现性限分别为：0.02 mg/L、0.13 mg/L、0.13 mg/L、0.12 mg/L。

2.2.2 可溶性锑样品精密度数据汇总

附表 1-17 可溶性锑样品精密度数据汇总表 单位：mg/L

实验室编号	地表水			地下水			锑业企业废水		
	\bar{x}_i	S_i	RSD _i (%)	\bar{x}_i	S_i	RSD _i (%)	\bar{x}_i	S_i	RSD _i (%)
1	0.486	0.0058	1.2	1.44	0.038	2.6	1.86	0.037	2.0
2	0.487	0.014	2.9	1.43	0.024	1.7	1.90	0.046	2.4
3	0.48	0.0055	1.1	1.56	0.017	1.1	1.91	0.031	1.6
5	0.44	0.0052	1.2	1.38	0.010	0.7	1.76	0.020	1.1
6	0.467	0.0058	1.2	1.53	0.015	1.0	1.95	0.039	2.0
7	0.457	0.015	3.3	1.42	0.035	2.5	1.93	0.044	2.3
\bar{x}	0.470			1.46			1.88		
S'	0.019			0.070			0.068		
RSD' (%)	4.0			4.8			3.6		
重复性限 r	0.03			0.07			0.10		
再现性限 R	0.03			0.07			0.10		

结论：6 个实验室分别对可溶性锑平均测定质量浓度为 0.47 mg/L、1.46 mg/L 和 1.88 mg/L 的地表水、地下水、锑业企业废水的统一实际样品进行 6 次重复测定：实验室内相对标准偏差分别为：1.1%~3.3%、0.7%~2.6%、1.1%~2.4%；实验室间相对标准偏差分别为：4.0%、4.8%、3.6%；重复性限分别为：0.03 mg/L、0.07 mg/L、0.10 mg/L；再现性限分别为：0.03 mg/L、0.07 mg/L、0.10 mg/L。

2.2.3 总锑样品精密度数据汇总

附表 1-18 总锑样品精密度数据汇总表 单位：mg/L

实验室编号	锑业企业废水 1			锑业企业废水 2		
	\bar{x}_i	S_i	RSD _i (%)	\bar{x}_i	S_i	RSD _i (%)
1	0.922	0.016	1.7	5.08	0.029	0.6
2	0.872	0.018	2.1	5.36	0.073	1.4

实验室编号	锑业企业废水 1			锑业企业废水 2		
	\bar{x}_i	S_i	RSD _i (%)	\bar{x}_i	S_i	RSD _i (%)
3	0.835	0.0068	0.8	4.74	0.0063	0.1
4	0.882	0.0064	0.7	5.11	0.012	0.2
5	0.900	0.0087	1.0	5.04	0.078	1.5
6	0.836	0.010	1.2	4.80	0.048	1.0
\bar{x}	0.874			5.02		
S'	0.035			0.23		
RSD' (%)	4.0			4.5		
重复性限 r	0.03			0.14		
再现性限 R	0.03			0.20		

附表 1-19 总锑样品精密度数据汇总表 单位: mg/L

实验室编号	地表水			地下水			锑业企业废水 3		
	\bar{x}_i	S_i	RSD _i (%)	\bar{x}_i	S_i	RSD _i (%)	\bar{x}_i	S_i	RSD _i (%)
1	0.479	0.0072	1.5	1.28	0.027	2.1	2.40	0.028	1.2
2	0.507	0.015	3.0	1.22	0.018	1.5	2.20	0.029	1.3
3	0.48	0.0084	1.8	1.31	0.014	1.1	2.63	0.025	1.0
5	0.54	0.017	3.1	1.42	0.0082	0.6	2.60	0.024	0.9
6	0.504	0.014	2.8	1.21	0.017	1.4	2.14	0.019	0.9
7	0.491	0.012	2.4	1.27	0.032	2.5	2.61	0.027	1.0
\bar{x}	0.500			1.28			2.43		
S'	0.023			0.076			0.22		
RSD' (%)	4.5			5.9			9.0		
重复性限 r	0.04			0.06			0.07		
再现性限 R	0.04			0.06			0.15		

结论: 6 个实验室分别对总锑平均测定质量浓度为 0.50 mg/L、1.28 mg/L 的地表水、地下水和 0.87 mg/L、2.43 mg/L、5.02 mg/L 的锑业企业废水的统一实际样品进行 6 次重复测定: 实验室内相对标准偏差分别为: 1.5%~3.1%、0.6%~2.5%、0.7%~2.1%、0.9%~1.3%、0.1%~1.5%; 实验室间相对标准偏差分别为: 4.5%、5.9%、4.0%、9.0%、4.5%; 重复性限分别为: 0.04 mg/L、0.06 mg/L、0.03 mg/L、0.07 mg/L、0.14 mg/L; 再现性限分别为: 0.04 mg/L、0.06 mg/L、0.03 mg/L、0.15 mg/L、0.20 mg/L。

2.3 方法正确度数据汇总

对各验证实验室方法验证结果中正确度的统计, 结果见附表 1-20~附表 1-24。

2.3.1 有证标准物质/标准样品正确度数据汇总

附表 1-20 有证标准物质/标准样品正确度数据汇总表 单位: mg/L

实验室编号	有证标准物质 (0.804±0.062)		标准样品 1 (2.00)		标准样品 2 (5.00)		标准样品 3 (7.00)	
	\bar{x}_i	RE _i	\bar{x}_i	RE _i	\bar{x}_i	RE _i	\bar{x}_i	RE _i
1	0.802	-0.2	2.01	0.5	5.00	0	7.13	1.9

实验室编号	有证标准物质 (0.804±0.062)		标准样品 1 (2.00)		标准样品 2 (5.00)		标准样品 3 (7.00)	
	\bar{x}_i	REi	\bar{x}_i	REi	\bar{x}_i	REi	\bar{x}_i	REi
2	0.805	0.1	2.08	4.0	5.09	1.8	6.94	-0.9
3	0.795	-1.1	2.10	5.0	5.11	2.2	7.16	2.3
4	0.818	1.7	2.05	2.5	5.14	2.8	7.02	0.3
5	0.843	4.9	2.02	1.0	5.00	0	7.01	0.1
6	0.808	0.5	2.00	0	5.10	2.0	7.11	1.6
\overline{RE} (%)	1.0		2.2		1.5		0.9	
S_{RE} (%)	2.1		2.0		1.2		1.2	

结论：6个实验室分别对锑质量浓度为 0.804 mg/L 的统一有证标准物质和 2.00 mg/L、5.00 mg/L、7.00 mg/L 的统一标准样品进行 6 次重复测定：相对误差分别为：-1.1%~4.9%、0%~5.0%、0%~2.8%、-0.9%~1.9%；相对误差最终值分别为：1.0%±4.2%、2.2%±4.0%、1.5%±2.4%、0.9%±2.4%。

2.3.2 实际样品加标正确度数据汇总

2.3.2.1 可溶性锑样品加标正确度数据汇总

附表 1-21 可溶性锑样品加标正确度数据汇总表

实验室编号	地表水	地下水	锑业企业废水
	加标回收率 P_i (%)		
1	97.6	96.0	97.0
2	96.8	89.0	99.5
3	114	104	98.5
5	106	93.0	101
6	119	98.0	99.5
7	95.2	103	99.0
\bar{P} (%)	105	97.2	99.1
$S_{\bar{P}}$ (%)	10.0	5.8	1.3

结论：6个实验室分别对可溶性锑平均测定质量浓度为 0.47 mg/L、1.46 mg/L 和 1.88 mg/L，加标浓度为 0.50 mg/L、1.00 mg/L、2.00 mg/L 的地表水、地下水、工业废水的统一实际样品进行 6 次重复加标分析测定：加标回收率分别为：95.2%~119%、89.0%~104%、97.0%~101%；加标回收率最终值分别为：105%±20.0%、97.2%±11.6%、99.1%±2.6%。

2.3.2.2 总锑样品加标正确度数据汇总

附表 1-22 总锑样品加标正确度数据汇总表

实验室编号	锑业企业废水 1	锑业企业废水 2
	加标回收率 P_i (%)	
1	104	102
2	105	103
3	118	91.0

实验室编号	锑业企业废水 1	锑业企业废水 2
	加标回收率 P_i (%)	
4	104	99.8
5	100	99.2
6	97.4	98.2
\bar{P} (%)	105	98.9
$S_{\bar{P}}$ (%)	7.1	4.2

附表 1-23 总锑样品加标正确度数据汇总表

实验室编号	地表水	地下水	锑业企业废水 3
	加标回收率 P_i (%)		
1	94.8	95.0	95.0
2	91.2	105	93.0
3	102	89.0	95.5
5	104	101	91.5
6	97.0	85.0	100
7	96.6	104	96.5
\bar{P} (%)	97.6	96.5	95.2
$S_{\bar{P}}$ (%)	4.7	8.2	2.9

结论：6 个实验室分别对总锑平均测定质量浓度为 0.50 mg/L、1.28 mg/L，加标浓度为 0.50 mg/L、1.00 mg/L 的地表水、地下水；平均测定质量浓度为 0.87 mg/L、2.43 mg/L、5.02 mg/L，加标浓度为 1.00 mg/L、2.00 mg/L、5.00 mg/L 的工业废水的统一实际样品进行 6 次重复加标分析测定：加标回收率分别为：91.2%~104%、85.0%~105%、97.4%~118%、91.5%~100%、91.0%~103%；加标回收率最终值分别为：97.6%±9.4%、96.5%±16.4%、105%±14.2%、95.2%±5.8%、98.9%±8.4%。

2.3.3 校准控制指标数据汇总

附表 1-24 校准控制指标数据汇总表

实验室编号	标准曲线	相关系数	中间点浓度测定相对误差 (%)
1	$y=0.0171x+0.0004$	0.9999	-3.9
2	$y=0.0382x+0.0009$	0.9998	0.5
3	$y=0.0568x+0.0038$	0.9996	-2.5
4	$y=0.0435x+0.0021$	0.9998	3.0
5	$y=0.0432x+0.0038$	0.9998	0.7
6	$y=0.0332x+0.0006$	0.9999	2.0
7	$y=0.0122x+0.0003$	0.9998	6.5

结论：通过对 7 家实验室标准曲线测试数据进行汇总，本标准曲线浓度范围为 0.25 mg/L~8.00 mg/L，不同品牌型号仪器因性能不同而灵敏度各异，标准曲线的线性系数均 \geq 0.999；中间点测定的相对误差范围为-3.9%~6.5%。

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《测量方法与结果的准确度（正确度与精密度） 第2部分：确定标准测量方法重复性与再现性的基本方法》（GB/T 6379.2-2004）进行。在数据统计分析时未发现异常值。

3.2 各测试水平的方法特性指标的最终结果

3.2.1 检出限及测定下限

对《水质 锑的测定 火焰原子吸收分光光度法》中检出限测试数据进行汇总：可溶性锑检出限为0.02 mg/L~0.04 mg/L，测定下限为0.08 mg/L~0.16 mg/L；总锑检出限为0.01 mg/L~0.05 mg/L，测定下限为0.04 mg/L~0.20 mg/L。方法检出限满足生态环境标准对锑的限值规定。根据最终检出限取各验证实验室最大值的的规定，本标准拟规定可溶性锑的检出限为0.04 mg/L，测定下限为0.16 mg/L；总锑的检出限为0.05 mg/L，测定下限为0.20 mg/L。

3.2.2 精密度

6个实验室分别对锑质量浓度为0.50 mg/L、2.00 mg/L、5.00 mg/L、7.00 mg/L的统一标准样品重复测定6次：实验室内相对标准偏差分别为：0.9%~2.5%、0.3%~3.7%、0.2%~1.5%、0.3%~0.9%；实验室间相对标准偏差分别为：1.4%、2.0%、1.2%、1.3%；重复性限分别为：0.02 mg/L、0.13 mg/L、0.13 mg/L、0.12 mg/L；再现性限分别为：0.02 mg/L、0.13 mg/L、0.13 mg/L、0.12 mg/L。

6个实验室分别对可溶性锑平均测定质量浓度为0.47 mg/L、1.46 mg/L和1.88 mg/L的地表水、地下水、工业废水的统一实际样品重复测定6次：实验室内相对标准偏差分别为：1.1%~3.3%、0.7%~2.6%、1.1%~2.4%；实验室间相对标准偏差分别为：4.0%、4.8%、3.6%；重复性限分别为：0.03 mg/L、0.07 mg/L、0.10 mg/L；再现性限分别为：0.03 mg/L、0.07 mg/L、0.10 mg/L。

6个实验室分别对总锑平均测定质量浓度为0.50 mg/L、1.28 mg/L的地表水、地下水和0.87 mg/L、2.43 mg/L、5.02 mg/L的工业废水的统一实际样品重复测定6次：实验室内相对标准偏差分别为：1.5%~3.1%、0.6%~2.5%、0.7%~2.1%、0.9%~1.3%、0.1%~1.5%；实验室间相对标准偏差分别为：4.5%、5.9%、4.0%、9.0%、4.5%；重复性限分别为：0.04 mg/L、0.06 mg/L、0.03 mg/L、0.07 mg/L、0.14 mg/L；再现性限分别为：0.04 mg/L、0.06 mg/L、0.03 mg/L、0.15 mg/L、0.20 mg/L。

3.2.3 正确度

6个实验室分别对锑质量浓度为0.804 mg/L的统一有证标准物质和2.00 mg/L、5.00 mg/L、7.00 mg/L的统一标准样品重复测定6次：相对误差分别为：-1.1%~4.9%、0%~

5.0%、0%~2.8%、-0.9%~1.9%；相对误差最终值分别为：1.0%±4.2%、2.2%±4.0%、1.5%±2.4%、0.9%±2.4%。

6个实验室分别对可溶性锑平均测定质量浓度为0.47 mg/L、1.46 mg/L和1.88 mg/L，加标浓度为0.50 mg/L、1.00 mg/L、2.00 mg/L的地表水、地下水、工业废水的统一实际样品重复测定6次：加标回收率分别为：95.2%~119%、89.0%~104%、97.0%~101%；加标回收率最终值分别为：105%±20.0%、97.2%±11.6%、99.1%±2.6%。

6个实验室分别对总锑平均测定质量浓度为0.50 mg/L、1.28 mg/L，加标浓度为0.50 mg/L、1.00 mg/L的地表水、地下水；平均测定质量浓度为0.87 mg/L、2.43 mg/L、5.02 mg/L，加标浓度为1.00 mg/L、2.00 mg/L、5.00 mg/L的工业废水的统一实际样品重复测定6次：加标回收率分别为：91.2%~104%、85.0%~105%、97.4%~118%、91.5%~100%、91.0%~103%；加标回收率最终值分别为：97.6%±9.4%、96.5%±16.4%、105%±14.2%、95.2%±5.8%、98.9%±8.4%。

3.3 方法各项特性指标是否达到预期要求

本方法各项特性指标均达到预期要求。

3.4 各验证实验室达到的方法指标范围

3.4.1 空白实验

6个实验室的实验室空白测定结果均低于方法检出限，因此本标准拟规定空白试样测定结果应低于方法检出限，每20个或每批次样品（少于20个）应至少测定1个实验室空白试样。

3.4.2 标准曲线

6个实验室建立的标准曲线的线性相关系数均 ≥ 0.999 ，因此本标准拟规定标准曲线线性相关系数应 ≥ 0.999 ，应至少包含6个浓度点（含零浓度点）。

6个实验室标准中间浓度点测定的相对误差范围为-3.9%~6.5%，因此本标准拟规定每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。

3.4.3 准确度

6个实验室实验室内平行样测定的相对偏差范围为0.2%~3.7%，因此本标准拟规定每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 $\pm 20\%$ 以内。

6个实验室测定的实际样品加标回收率范围为85.0%~119%，因此本标准拟规定每20个或每批次样品（少于20个）应至少测定1个基体加标样，加标回收率应控制在80%~120%之间。或至少测定1个有证标准物质，测定值应在其给出的不确定度范围内。

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。