



中华人民共和国国家环境保护标准

HJ 776-2015

水质 32 种元素的测定

电感耦合等离子体发射光谱法

**Water quality – Determination of 32 elements-
Inductively coupled plasma optical emission spectrometry**

(发布稿)

本电子版为发布稿。请以中国环境科学出版社出版的正式标准文本为准。

2015-12-04 发布

2016-01-01 实施

环 境 保 护 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 干扰及消除	1
6 试剂和材料	2
7 仪器和设备	6
8 样品	6
9 分析步骤	7
10 结果计算与表示	8
11 精密度和准确度	8
12 质量保证和质量控制	9
13 废物处理	10
附录 A（规范性附录）方法检出限和测定下限	11
附录 B（资料性附录）元素测定波长及元素间干扰	12
附录 C（资料性附录）方法的精密度和准确度	14

前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》和《中华人民共和国水污染防治法》，保护环境，保障人体健康，规范水中 32 种元素的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定地表水、地下水、生活污水及工业废水中 32 种元素的电感耦合等离子体发射光谱法。

本标准为首次发布。

本标准的附录A为规范性附录，附录B和附录C为资料性附录。

本标准由环境保护部科技标准司组织制订。

本标准主要起草单位：江苏省环境监测中心。

本标准验证单位：中国地质调查局南京地调中心（南京地质矿产研究所）、江苏省理化测试中心、国土资源部华东矿产资源监督检测中心、苏州市环境监测中心、淮安市环境监测站和常州市环境监测中心站。

本标准环境保护部 2015 年 12 月 4 日批准。

本标准自 2016 年 1 月 1 日起实施。

本标准由环境保护部解释。

水质 32 种元素的测定

电感耦合等离子体发射光谱法

警告：硝酸、高氯酸具有强氧化性和腐蚀性，盐酸具有强挥发性和腐蚀性，操作时应佩戴防护用品，并在通风橱内操作。

1 适用范围

本标准规定了测定水中 32 种元素的电感耦合等离子体发射光谱法。

本标准适用于地表水、地下水、生活污水及工业废水中银、铝、砷、硼、钡、铍、铋、钙、镉、钴、铬、铜、铁、钾、锂、镁、锰、钼、钠、镍、磷、铅、硫、锑、硒、硅、锡、锶、钛、钒、锌及锆等 32 种元素可溶性元素及元素总量的测定。

本标准中各元素的方法检出限为 0.009 mg/L ~0.1 mg/L，测定下限为 0.036 mg/L ~0.39 mg/L。各元素的方法检出限详见附录 A。

2 规范性引用文件

本标准内容引用了下列文件或其中的条款。凡是不注明日期的引用文件，其有效版本适用于本标准。

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

HJ 678 水质 金属总量的消解 微波消解法

HJ/T 91 地表水和污水监测技术规范

HJ/T 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 可溶性元素

未经酸化的样品，经 0.45 μm 滤膜过滤后测得的元素含量。

3.2 元素总量

未经过滤的样品，经消解后测得的元素含量。

4 方法原理

经过滤或消解的水样注入电感耦合等离子体发射光谱仪后，目标元素在等离子体火炬中被气化、电离、激发并辐射出特征谱线，在一定浓度范围内，其特征谱线的强度与元素的浓度成正比。

5 干扰及消除

电感耦合等离子体发射光谱法通常存在的干扰可分为两类：一类是光谱干扰，另一类是非光谱干

扰。

5.1 光谱干扰

光谱干扰主要包括了连续背景和谱线重叠干扰。目前常用的校正方法是背景扣除法（根据单元素和混合元素试验确定扣除背景的位置及方式）和干扰系数法。也可以在混合标准溶液中采用基体匹配的方法消除其影响。

当存在单元素干扰时，可按如下公式求得干扰系数。

$$K_i = \frac{(Q' - Q)}{Q_i}$$

式中， K_i ——干扰系数；

Q' ——干扰元素加分析元素的含量；

Q ——分析元素的含量；

Q_i ——干扰元素的含量。

通过配制一系列已知干扰元素含量的溶液，在分析元素波长的位置测定其 Q' ，根据上述公式求出 K_i ，然后进行人工扣除或计算机自动扣除。

一般情况下，地表水、地下水样品中由于元素浓度较低，光谱和基体元素间干扰一般情况下可以忽略。工业废水等常见目标元素测定波长光谱干扰见附录 B。注意不同仪器测定的干扰系数会有区别。

5.2 非光谱干扰

非光谱干扰主要包括化学干扰、电离干扰、物理干扰以及去溶剂干扰等，在实际分析过程中各类干扰很难截然分开。是否予以补偿和校正，与样品中干扰元素的浓度有关。此外，物理干扰一般由样品的粘滞程度及表面张力变化而致，尤其是当样品中含有大量可溶盐或样品酸度过高，都会对测定产生干扰。消除此类干扰的最简单方法是将样品稀释。但应保证待测元素的含量高于测定下限。

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化学试剂。实验用水应符合 GB/T 6682 一级水的相关要求。

6.1 硝酸： ρ (HNO_3)=1.42 g/ml。

6.2 盐酸： ρ (HCl)=1.19 g/ml。

6.3 硫酸： ρ (H_2SO_4)=1.84 g/ml。

6.4 高氯酸： ρ (HClO_4)=1.68 g/ml。

6.5 氢氧化钠 (NaOH)。

6.6 氩气：纯度不低于 99.9 %。

6.7 硝酸溶液：1+1。

6.8 硝酸溶液：1+9。

6.9 盐酸溶液：1+1。

6.10 盐酸溶液：1+9。

6.11 盐酸溶液：1+20。

6.12 硫酸溶液：1+1。

6.13 硫酸溶液：1+4。

6.14 氢氧化钠溶液： ρ (NaOH)=100 g/L

称取 100 g 氢氧化钠（6.5）溶于适量水中，溶解后加水定容至 1000 ml，摇匀。

6.15 标准溶液

6.15.1 单元素标准贮备液。

银（Ag）、铝（Al）、砷（As）、硼（B）、钡（Ba）、铍（Be）、铋（Bi）、钙（Ca）、镉（Cd）、钴（Co）、铬（Cr）、铜（Cu）、铁（Fe）、钾（K）、锂（Li）、镁（Mg）、锰（Mn）、钼（Mo）、钠（Na）、镍（Ni）、磷（P）、铅（Pb）、硫（S）、锑（Sb）、硒（Se）、硅（Si）、锡（Sn）、锶（Sr）、钛（Ti）、钒（V）、锌（Zn）及锆（Zr），浓度为 1000 mg/L 或 100 mg/L。自配或购买市售有证标准溶液。

6.15.1.1 银(Ag): ρ =1000 mg/L。

称取 1.0000 g（精确到 0.0001 g）金属银（光谱纯），用 25 ml 硝酸（6.1）加热溶解，冷却后用实验用水定容至 1 L。

6.15.1.2 铝(Al): ρ =1000 mg/L。

称取 1.0000 g（精确到 0.0001 g）金属铝（光谱纯），用 150 ml 盐酸溶液（6.9）加热溶解，煮沸，冷却后用实验用水定容至 1 L。

6.15.1.3 砷(As): ρ =1000 mg/L。

称取 1.3203 g（精确到 0.0001 g）三氧化二砷（As₂O₃），用 20 ml 氢氧化钠溶液（6.14）微热溶解，用适量水稀释，用盐酸（6.2）中和至 pH 值为 6 左右，用实验用水定容至 1 L。

6.15.1.4 硼(B): ρ =1000 mg/L。

称取 5.7192 g（精确到 0.0001 g）硼酸（H₃BO₃）溶于少量水中，用实验用水定容至 1 L。

6.15.1.5 钡(Ba): ρ =1000 mg/L。

称取 1.5163 g（精确到 0.0001 g）无水氯化钡（BaCl₂，250 °C 烘 2 h），用 20 ml 硝酸溶液（6.7）溶解，用实验用水定容至 1 L。

6.15.1.6 铍(Be): ρ =100 mg/L。

称取 0.1000 g（精确到 0.0001 g）金属铍（光谱纯），用 150 ml 盐酸溶液（6.9）加热溶解，冷却后用实验用水定容至 1 L。

6.15.1.7 铋(Bi): ρ =1000 mg/L。

称取 1.0000 g（精确到 0.0001 g）金属铋（光谱纯），用 50 ml 硝酸溶液（6.7）加热溶解，待完全溶解后冷却至室温，用实验用水定容至 1 L。

6.15.1.8 钙(Ca): ρ =1000 mg/L。

称取 2.4972 g（精确到 0.0001 g）碳酸钙（CaCO₃，110 °C 干燥 1 h），溶解于 20 ml 水中，加入 10 ml 盐酸（6.2）至完全溶解，煮沸除去 CO₂，冷却后用实验用水定容至 1 L。

6.15.1.9 镉(Cd): ρ =1000 mg/L。

称取 1.0000 g (精确到 0.0001 g) 金属镉 (光谱纯), 用 30 ml 硝酸 (6.1) 溶解, 用实验用水定容至 1 L。

6.15.1.10 钴(Co): $\rho=1000$ mg/L。

称取 1.0000 g (精确到 0.0001 g) 金属钴 (光谱纯), 用 50 ml 硝酸溶液 (6.7) 加热溶解, 冷却后用实验用水定容至 1 L。

6.15.1.11 铬(Cr): $\rho=1000$ mg/L。

称取 1.0000 g (精确到 0.0001 g) 金属铬 (光谱纯), 用 30 ml 盐酸溶液 (6.9) 加热溶解, 冷却后用实验用水定容至 1 L。

6.15.1.12 铜(Cu): $\rho=1000$ mg/L。

称取 1.0000 g (精确到 0.0001 g) 金属铜 (光谱纯), 用 30 ml 硝酸溶液 (6.7) 加热溶解, 冷却后用实验用水定容至 1 L。

6.15.1.13 铁(Fe): $\rho=1000$ mg/L。

称取 1.0000 g (精确到 0.0001 g) 金属铁 (光谱纯), 用 150 ml 盐酸溶液 (6.9) 溶解, 冷却后用实验用水定容至 1 L。

6.15.1.14 钾(K): $\rho=1000$ mg/L。

称取 1.9067 g (精确到 0.0001 g) 氯化钾 (KCl, 在 400 °C~450 °C 灼烧至无爆裂声), 用实验用水溶解并定容至 1 L。

6.15.1.15 锂(Li): $\rho=1000$ mg/L。

称取 5.3240 g (精确到 0.0001 g) 碳酸锂 (Li_2CO_3 , 在 105 °C 烘 1 h), 加入 20 ml 盐酸溶液 (6.9) 至完全溶解, 用实验用水定容至 1 L。

6.15.1.16 镁(Mg): $\rho=1000$ mg/L。

称取 1.0000 g (精确到 0.0001 g) 金属镁 (光谱纯), 加入 30 ml 水, 缓慢加入 30 ml 盐酸 (6.2) 至完全溶解, 煮沸, 冷却后用实验用水定容至 1 L。

6.15.1.17 锰(Mn): $\rho=1000$ mg/L。

称取 1.0000 g (精确到 0.0001 g) 金属锰 (光谱纯), 用 30 ml 盐酸溶液 (6.9) 加热溶解, 冷却后用实验用水定容至 1 L。

6.15.1.18 钼(Mo): $\rho=1000$ mg/L。

称取 1.7325 g (精确到 0.0001 g) 钼酸铵 [$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$], 用实验用水溶解并定容至 1 L。

6.15.1.19 钠(Na): $\rho=1000$ mg/L。

称取 2.5421 g (精确到 0.0001 g) 氯化钠 (NaCl, 在 400 °C~450 °C 灼烧至无爆裂声), 用实验用水溶解并定容至 1 L。

6.15.1.20 镍(Ni): $\rho=1000$ mg/L。

称取 1.0000 g (精确到 0.0001 g) 金属镍 (光谱纯), 用 30 ml 硝酸溶液 (6.7) 加热溶解, 冷却后用实验用水定容至 1 L。

6.15.1.21 磷(P): $\rho=1000$ mg/L。

称取 4.3935 g (精确到 0.0001 g) 磷酸二氢钾(KH_2PO_4), 在 110 °C 烘 2 h), 用实验用水溶解并定容至 1 L。

6.15.1.22 铅(Pb): $\rho = 1000 \text{ mg/L}$ 。

称取 1.0000 g (精确到 0.0001 g) 金属铅 (光谱纯), 用 30 ml 硝酸溶液 (6.7) 加热溶解, 冷却后用实验用水定容至 1 L。

6.15.1.23 硫(S): $\rho = 1000 \text{ mg/L}$ 。

称取 4.4303 g (精确到 0.0001 g) 硫酸钠 (Na_2SO_4 , 在 105 °C 烘 1 h) 或称取 5.4352 g (精确到 0.0001 g) 硫酸钾 (K_2SO_4 , 105 °C 烘 1 h), 用 10 ml 盐酸溶液 (6.11) 溶解, 用实验用水定容至 1 L。

6.15.1.24 锑(Sb): $\rho = 1000 \text{ mg/L}$ 。

称取 1.0000 g (精确到 0.0001 g) 金属锑 (光谱纯), 用 20 ml~30 ml 硫酸溶液 (6.12) 加热完全溶解, 用硫酸溶液 (6.13) 定容至 1 L。

6.15.1.25 硒(Se): $\rho = 1000 \text{ mg/L}$ 。

称取 1.0000 g (精确到 0.0001 g) 硒 (光谱纯), 加入 20 ml~30 ml 盐酸溶液 (6.9), 水浴加热溶解, 滴加几滴硝酸 (6.1) 至完全溶解, 冷却后用实验用水定容至 1 L。

6.15.1.26 硅(Si): $\rho (\text{SiO}_2) = 1000 \text{ mg/L}$ 。

称取 2.9640 g (精确到 0.0001 g) 六氟硅酸铵 [$(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$], 用 200 ml 盐酸溶液 (6.11) 低温加热至完全溶解, 冷却后用实验用水定容至 1 L。

6.15.1.27 锡(Sn): $\rho = 1000 \text{ mg/L}$ 。

称取 1.0000 g (精确到 0.0001 g) 锡 (光谱纯), 加入 50 ml 盐酸溶液 (6.9), 水浴加热溶解, 冷却后再加入 80 ml 盐酸 (6.2), 用实验用水定容至 1 L。

6.15.1.28 锶(Sr): $\rho = 1000 \text{ mg/L}$ 。

称取 1.6848 g (精确到 0.0001 g) 碳酸锶 (SrCO_3 , 105 °C 烘 1 h), 用 60 ml 盐酸溶液 (6.9) 溶解并煮沸, 冷却后用实验用水定容至 1 L。

6.15.1.29 钛(Ti): $\rho = 1000 \text{ mg/L}$ 。

称取 1.0000 g (精确到 0.0001 g) 金属钛 (光谱纯), 用 100 ml 盐酸溶液 (6.9) 加热溶解, 冷却后用盐酸溶液 (6.9) 定容至 1 L。

6.15.1.30 钒(V): $\rho = 1000 \text{ mg/L}$ 。

称取 2.2957 g (精确到 0.0001 g) 偏钒酸铵 (NH_4VO_3), 用 10 ml 硝酸 (6.1) 加热至完全溶解, 用实验用水定容至 1 L。

6.15.1.31 锌(Zn): $\rho = 1000 \text{ mg/L}$ 。

称取 1.0000 g (精确到 0.0001 g) 金属锌 (光谱纯), 用 40 ml 盐酸 (6.2) 溶解, 煮沸, 冷却后用实验用水定容至 1 L。

6.15.1.32 锆(Zr): $\rho = 1000 \text{ mg/L}$ 。

称取 3.5328 g (精确到 0.0001 g) 氯化锆酰 ($\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$), 用 40 ml~50 ml 盐酸溶液 (6.10) 至完全溶解, 并用盐酸溶液 (6.10) 定容至 1 L。

6.15.2 单元素标准使用液。

分别移取单元素标准贮备液（6.15.1）稀释配制。稀释时补加一定量的硝酸（6.7），使标准使用液的硝酸含量达到1%。

6.15.3 多元素混合标准溶液。

根据元素间相互干扰的情况和标准溶液的性质分组制备，浓度应根据分析样品及待测元素而定，标液的酸度尽量保持与待测试样的酸度一致，均为1%的硝酸。多元素混合标准溶液分组情况见表1。

表1 多元素混合标准溶液分组情况表

分组	元素
1	Mo、Ag
2	P
3	V、Ti
4	Al、B、Ba、Be、Ca、Cd、Co、Cr、Cu、Fe、Li、K、Mg、Mn、Na、Ni、Pb、Sr、Zn、Zr
5	As、Bi、Sb、Se、Sn
6	S
7	Si

6.16 水系微孔滤膜：0.45 μm 孔径。

7 仪器和设备

7.1 电感耦合等离子体发射光谱仪：具背景校正发射光谱计算机控制系统。

7.2 温控电热板：具温控功能（温度稳定±5℃），可控温度大于180℃。

7.3 微波消解仪：功率600W~1500W，温度精度±2.5℃，配备微波消解罐。

7.4 离心机：带25ml~50ml离心管，转速可达3000rpm。

7.5 一般实验室常用仪器设备。

8 样品

8.1 样品的采集和保存

按照HJ/T 91和HJ/T 164的相关规定进行水样的采集。采样前，用洗涤剂和水依次洗净聚乙烯瓶，置于硝酸溶液（6.7）浸泡24h以上，用实验用水彻底洗净。若测定可溶性元素，样品采集后立即通过水系微孔滤膜（6.16）过滤，弃去初始的50ml~100ml滤液，收集所需体积的滤液，加入适量硝酸（6.1），使硝酸含量达到1%。如测定元素总量，样品采集后立即加入适量硝酸（6.1），使硝酸含量达到1%。

8.2 试样的制备

8.2.1 测定可溶性元素

样品处理方法见8.1。

8.2.2 测定元素总量

按比例在一定体积的均匀样品中加入硝酸溶液（6.7），通常 100 ml 样品加入 5.0 ml 硝酸（6.7）。置于电热板上加热消解，在不沸腾的情况下，缓慢加热至近干。取下冷却，反复进行这一过程，直至试样溶液颜色变浅或稳定不变。冷却后，加入硝酸（6.7）若干毫升，再加入少量水，置电热板上继续加热使残渣溶解。冷却后，用实验用水定容至原取样体积，使溶液保持 1%(v/v)的硝酸酸度。对于某些基体复杂的废水，消解时可加入 2 ml~5 ml 高氯酸（6.4）消解。若消解液中存在一些不溶物，可静置或在 2000 rpm~3000 rpm 转速下离心分离 10 min 以获得澄清液。（若离心或静置过夜后仍有悬浮物，则可过滤去除，但应避免过滤过程中可能的污染。）

注 1：水样消解可按照 HJ 678 采用微波消解法。

注 2：当目标元素含量较高时，应取适量消解液用 1%硝酸溶液稀释。

8.2.3 空白试样的制备

以水代替样品，按与试样制备相同的步骤（8.2.2）进行空白试样的制备。

9 分析步骤

9.1 仪器参考测试条件

不同型号的仪器最佳测试条件不同，根据仪器说明书要求优化测试条件。仪器参考测量条件见表 2。

表 2 仪器分析主要指标推荐参考条件

观察方式	水平、垂直或水平垂直交替使用
发射功率	1150 W
载气流量	0.7 L/min
辅助气流量	1.0 L/min
冷却气流量	12.0 L/min

9.2 校准曲线的绘制

取一定量的单元素标准使用液（6.15.2）制备校准曲线，根据地表水及废水等浓度范围分组配制，在各自浓度范围内，至少配制5个浓度点。地表水、地下水测定的校准曲线参考浓度范围见表3，废水测定的校准曲线参考浓度范围见表4。由低浓度到高浓度依次进样，按照仪器参考测试条件（9.1）测量发射强度。以发射强度值为纵坐标，目标元素系列质量浓度为横坐标，建立目标元素的校准曲线。

表 3 地表水、地下水标准溶液浓度范围

元素	浓度范围（mg/L）
Al、Sr、P	0.00~5.00
Ba、Fe	0.00~2.00
Be、Cd、Mo、Ag	0.00~0.50
B、Co、Cr、Cu、Li、Mn、Ni、Pb、Zn	0.00~1.00
V、Ti	0.00~1.00
Ca、Si	0.00~50.00
Mg、Na、K	0.00~10.00

表 4 废水标准溶液浓度范围

元素	浓度范围 (mg/L)
Ag、Al*、B、Ba*、Be、Bi、Ca*、 Cd、Co、Cr、Cu、Fe*、K*、Li*、 Mg、Mn、Na*、Ni、Pb、S、Sr、 Zn、Zr	0.00~250.00* 0.00~500.00
P	0.00~500.00
As、Se、Sn V	0.00~500.00
Mo、Sb Ti	0.00~500.00 0.00~250.00
Si	0.00~250.00

注：元素分组可根据所使用仪器也可根据有证标准物质分组情况而定，元素浓度范围根据所使用仪器适当调整。

9.3 测定

9.3.1 样品测定

在与建立校准曲线相同的条件下，测定试样（8.2.1、8.2.2）的发射强度。由发射强度值在校准曲线上查得目标元素含量。样品测量过程中，若样品中待测元素浓度超出校准曲线范围，样品需稀释后重新测定。

9.3.2 空白样品的测定

按照与试样测定的相同条件测定空白试样（8.2.3）。

10 结果计算与表示

10.1 结果计算

样品中元素含量按照公式（1）计算。

$$\rho = (\rho_1 - \rho_2) \times f \quad (1)$$

式中： ρ — 样品中目标元素的质量浓度，mg/L；

ρ_1 — 试样中目标元素的质量浓度，mg/L；

ρ_2 — 空白试样中目标元素的质量浓度，mg/L；

f — 稀释倍数。

10.2 结果表示

测定结果小数位数与方法检出限一致，最多保留三位有效数字。

11 精密度和准确度

11.1 精密度

六家实验室对浓度为 1.00 mg/L、5.00 mg/L、9.00 mg/L 标准溶液进行测定：实验室内相对偏差分别为 0.2%~20%、0.1%~6.8%、0.1%~10.4%；实验室间相对偏差分别为 1.2%~23%、0.8%~9.4%、0.6%~8.6%；重复性限分别为 0.03 mg/L ~0.25 mg/L、0.09 mg/L ~0.41 mg/L、0.12 mg/L ~0.47 mg/L；再现性限分别为 0.08 mg/L ~1.11 mg/L、0.17 mg/L ~1.26 mg/L、0.19 mg/L ~2.07 mg/L。

六家实验室对浓度为 0.398 mg/L~6.71 mg/L 的地表水进行加标样品测定，实验室内相对偏差为 2.3%~22%；实验室间相对偏差为 1.0%~21%；重复性限为 0.14 mg/L ~2.3 mg/L，再现性限为 0.17 mg/L ~2.3 mg/L。

六家实验室对浓度为 0.387 mg/L~88.4 mg/L 的废水进行加标样品测定，实验室内相对偏差为 0.30%~24%；实验室间相对偏差为 0.33%~35%；重复性限为 0.16 mg/L ~2.8 mg/L，再现性限为 0.17 mg/L ~50 mg/L。

11.2 准确度

六家实验室对地表水样品进行可溶性元素的加标回收实验，地表水可溶性元素的加标回收率范围为：90.5%~98.3%，加标回收率最终值为 90.5%±18.6%~98.3%±9.7%。

六家实验室对废水样品进行可溶性元素的加标回收实验，废水可溶性元素加标回收率范围为：90.6%~99.5%，加标回收率最终值为 90.6%±22.6%~99.5%±10.0%。

六家实验室对地表水样品进行元素总量的加标回收实验，地表水元素总量（电热板消解、微波消解）的加标回收率范围分别为：89.3%~100%、90.9%~100%，加标回收率最终值分别为 89.3%±20.0%~100%±8.9%、90.9%±12.3%~100%±7.3%。

六家实验室对废水样品进行元素总量的加标回收实验，废水元素总量（电热板消解、微波消解）的加标回收率范围分别为：88.8%~99.5%、87.4%~102%，加标回收率最终值分别为 88.8%±12.2%~99.5%±10.1%、87.4%±15.1%~102%±7.8%。

精密度和准确度结果统计见附录 C。

12 质量保证和质量控制

12.1 校准有效性检查

每批样品分析均须绘制校准曲线，校准曲线的相关系数应大于或等于 0.995。

每分析 10 个样品需用一个校准曲线的中间点浓度校准溶液进行校准核查，其测定结果与最近一次校准曲线该点浓度的相对偏差应≤10%，否则应重新绘制校准曲线。

每半年至少应做一次仪器谱线的校对以及元素间干扰校正系数的测定。

12.2 空白试验

每批样品至少做2个实验室空白，空白值应低于方法测定下限。否则应检查实验用水质量、试剂纯度、器皿洁净度及仪器性能等。

12.3 全程序空白

每批样品至少做 1 个全程序空白，空白值应低于方法测定下限。否则应查明原因，重新分析直至

合格之后才能测定样品。

12.4 精密度控制

每批样品至少测定 10%的平行双样，样品数量少于 10 个时，应至少测定一个平行双样，两次平行测定结果的相对偏差应 $\leq 25\%$ 。

12.5 准确度控制

每批样品应至少测定 10%的加标样品，样品数量少于 10 个时，应至少测定一个加标样品，加标回收率应在 70%~120%之间。

必要时，每批样品至少分析一个有证标准物质或实验室自行配制的质控样，有证标准物质测定结果应在其给出的不确定范围内，实验室自行配制的质控样，其回收率应控制在90%~110%。实验室自行配制的质控样应注意与国家有证标准物质的比对。

13 废物处理

实验过程中产生的废液和废物应分类收集和保管，委托有资质的单位进行处理。

附录 A

(规范性附录)

方法检出限和测定下限

附表 A.1 给出了本标准测定 32 种无机元素的方法检出限及测定下限。

附表 A.1 测定元素分析方法检出限和测定下限汇总表

单位: mg/L

元素	水平		垂直		元素	水平		垂直	
	检出限	测定下限	检出限	测定下限		检出限	测定下限	检出限	测定下限
银 Ag	0.03	0.13	0.02	0.07	锰 Mn	0.01	0.06	0.004	0.02
铝 Al	0.009	0.04	0.07	0.28	钼 Mo	0.05	0.18	0.02	0.08
砷 As	0.2	0.60	0.2	0.81	钠 Na	0.03	0.11	0.12	0.47
硼 B	0.01	0.05	0.4	1.6	镍 Ni	0.007	0.03	0.02	0.06
钡 Ba	0.01	0.04	0.002	0.01	磷 P	0.04	0.16	0.06	0.23
铍 Be	0.008	0.03	0.010	0.04	铅 Pb	0.1	0.39	0.07	0.29
铋 Bi	0.04	0.16	0.08	0.30	硫 S	1.0	3.87	0.52	2.1
钙 Ca	0.02	0.06	0.02	0.08	锑 Sb	0.2	0.93	0.06	0.24
镉 Cd	0.05	0.20	0.005	0.02	硒 Se	0.03	0.12	0.1	0.45
钴 Co	0.02	0.09	0.01	0.06	硅 Si	0.02	0.08	0.1	0.52
铬 Cr	0.03	0.11	0.03	0.12	锡 Sn	0.04	0.17	0.2	0.87
铜 Cu	0.04	0.16	0.006	0.02	锶 Sr	0.01	0.03	0.01	0.04
铁 Fe	0.01	0.04	0.02	0.07	钛 Ti	0.02	0.10	0.02	0.06
钾 K	0.07	0.29	0.05	0.18	钒 V	0.01	0.06	0.01	0.05
锂 Li	0.02	0.09	0.009	0.04	锌 Zn	0.009	0.04	0.004	0.02
镁 Mg	0.02	0.09	0.003	0.01	锆 Zr	0.01	0.05	0.09	0.37

附录 B

(资料性附录)

元素测定波长及元素间干扰

根据仪器说明书及样品基体情况选择待测元素的检测波长。表 B.1 列出电感耦合等离子体发射光谱法测定中常选择的测定波长及其该波长下的谱线干扰。表 B.2 为目标元素测定波长下可能的干扰元素及干扰系数。

表 B.1 元素测定波长及元素间干扰

测定元素	测定波长 (nm)	干扰元素	测定元素	测定波长 (nm)	干扰元素
银 Ag	328.068 338.289	钛、锰、铈等少量稀土元素 铈、铬	锰 Mn	257.610 293.306	铁、镁、铝、铈 铝、铁
铝 Al	308.215 309.271 396.152	钠、锰、钒、钼、铈 钠、镁、钒 钙、铁、钼	钼 Mo	202.030 203.844 204.598 281.615	铝、铁、钛 铈 钼 铝
砷 As	189.042 193.696 193.759 197.262	铬、铈、 铝、磷 铝、钴、铁、镍、钒、钨 铅、钴	钠 Na	588.995 589.592	钴 铅、钼
硼 B	208.959 249.678 249.773	钼、钴 铁、钴 铁、钴、铝	镍 Ni	231.604	铁、钴、铈
钡 Ba	233.53 455.403 493.409	铁、钒 铁 钨	磷 P	178.287 213.618 214.914	钠 铁、铜 铜、钼、钨
铍 Be	313.042 234.861 436.098	钛、钒、硒、铈 铁、钛、钼 铁	铅 Pb	220.353 283.306	铁、铝、钛、钴、铈、铜、镍、铋
铋 Bi	223.061 306.772	铜 铁、钒	硫 S	182.036 180.669	铬、钼 钙
钙 Ca	315.887 317.933 393.366	钴、钼、铈 铁、钠、硼、铀 钒、锶、铜	铈 Sb	206.833 217.581	铝、铬、铁、钛、钒
镉 Cd	214.438 226.502 228.806	铁 铁、镍、钛、铈、钾、钴 砷、钴、钨	硒 Se	196.026 203.985	铝、铁
钴 Co	228.616 230.786 238.892	钛、钡、镉、镍、铬、钼、铈 铁、镍 铝、铁、钒、(铅)	硅 Si	251.611 212.412 288.158	

测定元素	测定波长 (nm)	干扰元素	测定元素	测定波长 (nm)	干扰元素
铬 Cr	202.55	铁、钼	锡 Sn	235.848	钼、钴
	205.552	铍、钼、镍		189.980	钼、钛、铁、锰、硅
	267.716	锰、钒、镁			
	283.563	铁、钼			
	357.869	铁			
铜 Cu	324.7	铁、铝、钛、钼	锶 Sr	215.284	铁、磷
	327.396			346.446	铁
		407.771		铁、镧	
		421.552		铬、镧	
铁 Fe	239.924	铬、钨	钛 Ti	334.904	镍、钼
	240.488	钼、钴、镍		334.941	铬、钙
	259.940	钼、钨		337.280	锆、钪
	261.762	镁、钙、铍、锰			
钾 K	766.491	铜、铁、钨、镧	钒 V	290.882	铁、钼
				292.402	铁、钼、钛、铬、铈
				309.311	铝、镁、锰
				310.230	铝、钛、钾、钙、镍
				311.071	钛、铁、锰
锂 Li	670.784	钒	锌 Zn	202.548	钴、镁
				206.200	镍、镧、铋
				213.856	镍、铜、铁、钛
镁 Mg	279.079	铈、铁、钛、锰	锆 Zr	343.823	
	279.553	锰		354.262	
	285.213	铁		339.198	
	293.674	铁、铬			

B.2 目标元素测定波长、干扰元素及干扰系数示例

目标元素及测定波长 (nm)	干扰元素及干扰系数	目标元素及测定波长 (nm)	干扰元素及干扰系数
钴 230.786	铁 0.000034	磷 213.618	铁 0.001562
铬 283.563	铁 0.001234	铅 220.353	铁 0.000041; 铝 0.000193; 钛 0.000043
铜 324.754	铁 0.000039; 铝 0.000575	钒 310.230	铝 0.000095; 钛 0.000696
镍 231.604	铁 0.000058	锌 213.856	铜 0.00423

附录 C
(资料性附录)

方法的精密度和准确度

六家实验室的精密度、准确度汇总结果见表 C.1~C.3、C.4~C.5。

附表 C.1 方法的精密度汇总

序号	元素	浓度	总平均值 \bar{x} (mg/L)	实验室内相对 标准偏差 RSD _i (%)	实验室间相对 标准偏差 RSD' (%)	重复性限 r (mg/L)	再现性限 R (mg/L)
1	银 Ag	0.1C	1.07	0.43~2.1	8.2	0.03	0.25
		0.5C	4.98	0.30~2.1	1.4	0.14	0.24
		0.9C	8.93	0.22~0.9	1.1	0.13	0.31
2	铝 Al	0.1C	1.03	0.74~6.3	1.2	0.09	0.19
		0.5C	5.02	0.69~4.4	2.5	0.28	0.44
		0.9C	9.08	0.44~1.3	1.4	0.23	0.41
3	砷 As	0.1C	0.95	0.49~6.8	5.5	0.09	0.17
		0.5C	4.89	0.56~6.1	3.3	0.41	0.58
		0.9C	9.04	0.48~1.2	2.4	0.26	0.67
4	硼 B	0.1C	1.03	0.61~1.7	2.7	0.04	0.09
		0.5C	5.02	0.19~1.7	2.4	0.15	0.37
		0.9C	9.06	0.29~1.6	3.7	0.22	0.95
5	钡 Ba	0.1C	1.00	0.22~2.3	6.1	0.04	0.17
		0.5C	4.97	0.39~1.3	2.0	0.11	0.30
		0.9C	8.99	0.27~0.9	2.4	0.15	0.62
6	铍 Be	0.1C	1.00	0.18~1.5	5.1	0.03	0.15
		0.5C	4.93	0.51~1.4	2.2	0.13	0.32
		0.9C	8.93	0.26~1.7	2.5	0.26	0.68
7	铋 Bi	0.1C	0.92	0.40~6.2	10.3	0.09	0.28
		0.5C	4.84	0.61~1.7	3.3	0.20	0.48
		0.9C	8.97	0.69~1.5	1.3	0.29	0.41
8	钙 Ca	0.1C	1.03	0.61~2.6	3.4	0.05	0.11
		0.5C	5.00	0.74~3	2.0	0.25	0.36
		0.9C	9.07	0.25~1.4	2.4	0.24	0.65
9	镉 Cd	0.1C	0.99	0.24~3.6	7.6	0.06	0.22
		0.5C	4.96	0.28~1.2	2.5	0.11	0.37
		0.9C	8.95	0.30~1.7	3.0	0.25	0.80
10	钴 Co	0.1C	1.00	0.31~2.5	5.2	0.04	0.15
		0.5C	4.93	0.27~1.9	1.9	0.13	0.29
		0.9C	9.02	0.30~0.9	4.4	0.13	1.11
11	铬 Cr	0.1C	0.99	0.58~2.5	3.4	0.04	0.10
		0.5C	4.87	0.18~1.2	3.3	0.12	0.47
		0.9C	9.00	0.21~2.5	4.3	0.29	1.12
12	铜 Cu	0.1C	1.00	0.35~3.4	4.4	0.05	0.13

序号	元素	浓度	总平均值 \bar{x} (mg/L)	实验室内相对 标准偏差 RSDi (%)	实验室间相对 标准偏差 RSD' (%)	重复性限 r (mg/L)	再现性限 R (mg/L)
		0.5C	4.88	0.06~2.3	1.6	0.17	0.27
		0.9C	8.83	0.16~0.8	2.1	0.12	0.53
13	铁 Fe	0.1C	1.02	0.61~3.1	2.8	0.04	0.09
		0.5C	4.96	0.28~2.3	2.2	0.15	0.33
		0.9C	8.80	0.27~1.3	6.3	0.19	1.57
14	钾 K	0.1C	0.99	1.45~6.6	2.8	0.11	0.13
		0.5C	4.98	0.89~4.2	1.7	0.36	0.40
		0.9C	9.13	0.54~2.5	3.5	0.43	0.97
15	锂 Li	0.1C	0.95	0.48~4.7	9.5	0.08	0.26
		0.5C	4.81	0.43~1.9	3.0	0.18	0.43
		0.9C	8.95	0.46~1.6	4.5	0.27	1.14
16	镁 Mg	0.1C	1.07	0.48~6.9	9.4	0.12	0.30
		0.5C	5.11	0.57~3.4	2.6	0.28	0.45
		0.9C	8.93	0.31~1.3	2.4	0.21	0.64
17	锰 Mn	0.1C	0.99	0.38~3.4	4.2	0.04	0.12
		0.5C	4.93	0.27~1.7	1.6	0.15	0.26
		0.9C	8.98	0.06~1.6	3.1	0.17	0.78
18	钼 Mo	0.1C	0.98	0.58~4.9	3.7	0.06	0.12
		0.5C	4.93	0.41~1.1	1.6	0.10	0.24
		0.9C	8.94	0.31~1.2	0.8	0.20	0.27
19	钠 Na	0.1C	1.04	0.33~10.4	4.6	0.15	0.19
		0.5C	5.11	0.30~2.9	2.5	0.26	0.43
		0.9C	9.01	0.33~1.2	2.3	0.17	0.59
20	镍 Ni	0.1C	1.00	0.47~1.3	2.7	0.03	0.08
		0.5C	4.97	0.44~3	2.1	0.25	0.37
		0.9C	8.95	0.24~4	1.6	0.46	0.58
21	磷 P	0.1C	1.01	0.66~3	3.5	0.06	0.11
		0.5C	4.89	0.21~1.1	4.1	0.11	0.58
		0.9C	9.02	0.38~1.3	4.2	0.21	1.08
22	铅 Pb	0.1C	1.03	0.37~6.2	4.6	0.08	0.15
		0.5C	4.99	0.94~3.0	1.2	0.24	0.27
		0.9C	8.98	0.56~1.7	0.6	0.30	0.31
23	硫 S	0.1C	0.77	0.62~7.7	13.8	0.11	0.31
		0.5C	4.43	0.92~4.5	6.4	0.38	0.86
		0.9C	8.41	0.93~3.4	8.6	0.47	2.07
24	锑 Sb	0.1C	0.88	0.26~12.9	23.1	0.14	0.58
		0.5C	4.92	0.25~1.5	4.6	0.13	0.64
		0.9C	8.66	0.24~2.6	5.5	0.36	1.38
25	硒 Se	0.1C	0.84	0.33~20.4	21.1	0.18	0.53

序号	元素	浓度	总平均值 \bar{x} (mg/L)	实验室内相对 标准偏差 RSD _i (%)	实验室间相对 标准偏差 RSD' (%)	重复性限 r (mg/L)	再现性限 R (mg/L)
		0.5C	4.67	0.28~6.4	9.4	0.33	1.26
		0.9C	8.82	0.45~3.5	5.1	0.44	1.31
26	硅 Si	0.1C	1.00	0.43~4.7	2.4	0.07	0.09
		0.5C	4.92	0.2~1.4	2.7	0.11	0.39
		0.9C	8.99	0.18~0.7	4.4	0.13	1.10
27	锡 Sn	0.1C	0.89	0.31~14.4	15.2	0.15	0.40
		0.5C	4.75	0.63~2.7	4.9	0.18	0.67
		0.9C	8.88	0.37~2.5	4.8	0.35	1.25
28	锶 Sr	0.1C	1.00	0.18~4.1	2.2	0.07	0.09
		0.5C	4.95	0.49~2.5	0.8	0.18	0.20
		0.9C	9.09	0.37~0.8	3.3	0.15	0.86
29	钛 Ti	0.1C	1.01	0.30~5.1	1.7	0.08	0.09
		0.5C	4.93	0.33~1.1	1.7	0.10	0.26
		0.9C	9.08	0.36~1.3	2.9	0.19	0.76
30	钒 V	0.1C	0.98	0.41~1.8	2.8	0.04	0.08
		0.5C	4.86	0.41~1.9	2.1	0.13	0.31
		0.9C	9.02	0.22~2.2	4.3	0.25	1.11
31	锌 Zn	0.1C	0.98	0.44~2.1	3.5	0.03	0.10
		0.5C	4.90	0.49~2.0	1.8	0.14	0.28
		0.9C	9.05	0.22~3.0	3.0	0.31	0.82
32	锆 Zr	0.1C	0.98	0.56~5.2	4.3	0.07	0.13
		0.5C	4.91	0.50~1.1	4.4	0.11	0.62
		0.9C	8.96	0.48~0.8	4.8	0.18	1.21

附表C.2 实际样品加标样方法精密度汇总表（地表水）

序号	元素	平均值 (mg/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 r (mg/L)	再现性限 R (mg/L)
1	银 Ag	0.450 ~ 0.526	9.4 ~ 20	2.8 ~ 5.7	0.21 ~ 0.22	0.21 ~ 0.21
2	铝 Al	0.482 ~ 1.31	3.4 ~ 21	1.8 ~ 3.6	0.18 ~ 0.25	0.18 ~ 0.18
3	砷 As	0.447 ~ 0.527	8.7 ~ 20	2.8 ~ 5.4	0.20 ~ 0.23	0.20 ~ 0.20
4	硼 B	0.437 ~ 0.712	4.4 ~ 22	2.1 ~ 4.0	0.19 ~ 0.24	0.19 ~ 0.19
5	钡 Ba	0.460 ~ 0.556	6.2 ~ 20	3.8 ~ 6.4	0.20 ~ 0.24	0.21 ~ 0.21
6	铍 Be	0.415 ~ 0.543	4.4 ~ 19	5.3 ~ 8.8	0.18 ~ 0.20	0.18 ~ 0.18
7	铋 Bi	0.434 ~ 0.517	9.9 ~ 21	4.5 ~ 6.0	0.19 ~ 0.22	0.19 ~ 0.19
8	钙 Ca	5.04 ~ 6.71	2.3 ~ 16	3.4 ~ 9.1	1.72 ~ 2.34	1.84 ~ 1.84
9	镉 Cd	0.408 ~ 0.522	9.7 ~ 19	5.1 ~ 8.2	0.20 ~ 0.22	0.20 ~ 0.20
10	钴 Co	0.428 ~ 0.524	9.3 ~ 20	2.5 ~ 5.7	0.18 ~ 0.21	0.18 ~ 0.18
11	铬 Cr	0.448 ~ 0.529	10 ~ 19	3.8 ~ 5.7	0.18 ~ 0.23	0.18 ~ 0.18
12	铜 Cu	0.422 ~ 0.532	5.8 ~ 18	4.2 ~ 6.8	0.19 ~ 0.20	0.19 ~ 0.19
13	铁 Fe	0.493 ~ 0.621	4.5 ~ 19	2.1 ~ 7.5	0.17 ~ 0.20	0.20 ~ 0.20
14	钾 K	0.430 ~ 0.566	9.9 ~ 19	3.4 ~ 6.5	0.18 ~ 0.20	0.18 ~ 0.18
15	锂 Li	0.409 ~ 0.536	6.6 ~ 18	5.0 ~ 8.8	0.14 ~ 0.20	0.17 ~ 0.17
16	镁 Mg	0.457 ~ 0.895	7.1 ~ 18	5.2 ~ 9.4	0.20 ~ 0.21	0.23 ~ 0.23
17	锰 Mn	0.446 ~ 0.541	8.4 ~ 22	3.7 ~ 6.5	0.20 ~ 0.22	0.20 ~ 0.20
18	钼 Mo	0.421 ~ 0.542	8.2 ~ 21	6.4 ~ 7.9	0.17 ~ 0.23	0.18 ~ 0.18
19	钠 Na	0.483 ~ 0.564	7.6 ~ 21	1.7 ~ 5.7	0.19 ~ 0.22	0.19 ~ 0.19
20	镍 Ni	0.416 ~ 0.519	6.8 ~ 20	4.2 ~ 8.9	0.17 ~ 0.22	0.17 ~ 0.17
21	磷 P	0.415 ~ 0.544	9.4 ~ 20	4.0 ~ 9.7	0.19 ~ 0.23	0.21 ~ 0.21
22	铅 Pb	0.418 ~ 0.519	7.1 ~ 19	3.5 ~ 7.9	0.18 ~ 0.20	0.19 ~ 0.19
23	硫 S	0.463 ~ 0.871	5.6 ~ 20	17 ~ 21	0.21 ~ 0.24	0.31 ~ 0.31
24	锑 Sb	0.428 ~ 0.566	4.7 ~ 22	4.4 ~ 10	0.20 ~ 0.22	0.20 ~ 0.20
25	硒 Se	0.418 ~ 0.530	7.2 ~ 20	4.2 ~ 6.9	0.17 ~ 0.20	0.17 ~ 0.17
26	硅 Si	0.447 ~ 1.81	3.0 ~ 18	1.0 ~ 5.8	0.19 ~ 0.23	0.19 ~ 0.19
27	锡 Sn	0.402 ~ 0.551	6.8 ~ 18	7.1 ~ 10	0.16 ~ 0.17	0.19 ~ 0.19
28	锶 Sr	0.462 ~ 0.531	5.8 ~ 20	2.8 ~ 4.8	0.18 ~ 0.22	0.18 ~ 0.18
29	钛 Ti	0.426 ~ 0.513	9.1 ~ 21	3.7 ~ 6.8	0.20 ~ 0.23	0.20 ~ 0.20
30	钒 V	0.398 ~ 0.534	7.2 ~ 22	5.6 ~ 9.5	0.19 ~ 0.23	0.21 ~ 0.21
31	锌 Zn	0.437 ~ 0.539	4.7 ~ 21	5.2 ~ 6.6	0.18 ~ 0.20	0.19 ~ 0.19

序号	元素	平均值 (mg/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 r (mg/L)	再现性限 R (mg/L)
32	锆 Zr	0.432 ~ 0.552	6.4 ~ 20	4.9 ~ 11	0.19 ~ 0.21	0.19 ~ 0.19

附表C.3 实际样品加标样方法精密度汇总表（废水）

序号	名称	平均值 (mg/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 r (mg/L)	再现性限 R (mg/L)
1	银 Ag	0.443 ~ 0.540	10 ~ 20	3.8 ~ 7.6	0.20 ~ 0.22	0.21 ~ 0.22
2	铝 Al	0.671 ~ 1.12	5.0 ~ 13	1.9 ~ 7.1	0.19 ~ 0.24	0.20 ~ 0.24
3	砷 As	0.469 ~ 0.550	9.0 ~ 20	4.2 ~ 6.2	0.20 ~ 0.20	0.20 ~ 0.20
4	硼 B	0.474 ~ 0.660	5.5 ~ 16	2.2 ~ 5.5	0.17 ~ 0.19	0.17 ~ 0.19
5	钡 Ba	0.454 ~ 0.695	5.1 ~ 20	5.5 ~ 5.6	0.17 ~ 0.21	0.17 ~ 0.21
6	铍 Be	0.411 ~ 0.541	8.2 ~ 22	5.9 ~ 10	0.20 ~ 0.21	0.21 ~ 0.23
7	铋 Bi	0.431 ~ 0.512	11 ~ 20	2.4 ~ 5.2	0.21 ~ 0.22	0.21 ~ 0.22
8	钙 Ca	43.9 ~ 88.4	0.4 ~ 2.0	32 ~ 35	2.0 ~ 2.8	47 ~ 50
9	镉 Cd	0.434 ~ 0.542	8.4 ~ 21	4.3 ~ 6.7	0.21 ~ 0.22	0.21 ~ 0.22
10	钴 Co	0.418 ~ 0.521	10 ~ 20	4.5 ~ 8.5	0.18 ~ 0.21	0.18 ~ 0.22
11	铬 Cr	0.439 ~ 0.537	7.7 ~ 19	5.0 ~ 5.4	0.19 ~ 0.20	0.19 ~ 0.20
12	铜 Cu	0.421 ~ 0.536	7.5 ~ 21	4.9 ~ 9.8	0.17 ~ 0.20	0.18 ~ 0.21
13	铁 Fe	1.35 ~ 4.17	0.8 ~ 5.9	1.1 ~ 3.3	0.18 ~ 0.22	0.21 ~ 0.24
14	钾 K	4.48 ~ 10.6	0.3 ~ 2.1	0.3 ~ 0.6	0.19 ~ 0.23	0.20 ~ 0.24
15	锂 Li	0.435 ~ 0.551	9.9 ~ 22	5.1 ~ 8.1	0.18 ~ 0.23	0.18 ~ 0.24
16	镁 Mg	8.22 ~ 9.96	0.4 ~ 1.2	4.0 ~ 10	0.19 ~ 0.22	1.05 ~ 2.64
17	锰 Mn	0.557 ~ 0.956	3.7 ~ 14	2.0 ~ 6.7	0.17 ~ 0.21	0.19 ~ 0.21
18	钼 Mo	0.449 ~ 0.515	4.9 ~ 22	2.8 ~ 5.3	0.20 ~ 0.23	0.20 ~ 0.23
19	钠 Na	0.461 ~ 0.572	4.5 ~ 22	4.1 ~ 6.3	0.21 ~ 0.22	0.21 ~ 0.22
20	镍 Ni	0.451 ~ 0.599	3.8 ~ 18	2.6 ~ 8.4	0.19 ~ 0.20	0.19 ~ 0.21
21	磷 P	0.452 ~ 0.530	8.6 ~ 19	4.1 ~ 4.6	0.18 ~ 0.21	0.18 ~ 0.21
22	铅 Pb	0.431 ~ 0.520	10 ~ 23	5.2 ~ 7.6	0.17 ~ 0.24	0.17 ~ 0.24
23	硫 S	0.387 ~ 0.525	6.5 ~ 20	4.0 ~ 12	0.18 ~ 0.20	0.20 ~ 0.23
24	锑 Sb	0.419 ~ 0.552	5.4 ~ 24	4.2 ~ 9.5	0.18 ~ 0.22	0.18 ~ 0.24
25	硒 Se	0.430 ~ 0.533	8.5 ~ 22	3.6 ~ 4.9	0.20 ~ 0.22	0.20 ~ 0.22
26	硅 Si	4.54 ~ 4.81	0.6 ~ 2.0	0.4 ~ 0.6	0.19 ~ 0.23	0.19 ~ 0.23
27	锡 Sn	0.457 ~ 0.529	8.9 ~ 22	2.8 ~ 5.5	0.18 ~ 0.24	0.18 ~ 0.24
28	锶 Sr	0.598 ~ 0.760	5.3 ~ 13	3.6 ~ 6.4	0.16 ~ 0.21	0.19 ~ 0.21
29	钛 Ti	0.436 ~ 0.536	9.3 ~ 23	4.7 ~ 6.5	0.20 ~ 0.23	0.21 ~ 0.23
30	钒 V	0.403 ~ 0.546	7.1 ~ 24	6.9 ~ 11	0.18 ~ 0.20	0.20 ~ 0.23
31	锌 Zn	0.526 ~ 0.660	7.5 ~ 19	2.8 ~ 5.2	0.18 ~ 0.22	0.18 ~ 0.22

序号	名称	平均值 (mg/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 r (mg/L)	再现性限 R (mg/L)
32	锆 Zr	0.434 ~ 0.541	9.4 ~ 23	5.7 ~ 8.2	0.21 ~ 0.23	0.22 ~ 0.23

附表 C.4 方法的准确度汇总（地表水）

元素	加标回收率最终值 (%)					
	可溶性		电热板消解		微波消解	
银 Ag	92.7	± 5.1	94.8	± 11.0	94.2	± 8.8
铝 Al	95.4	± 7.2	96.9	± 10.8	94.2	± 9.4
砷 As	95.7	± 10.5	94.0	± 9.5	92.5	± 5.6
硼 B	94.5	± 7.5	93.7	± 5.9	91.9	± 10.4
钡 Ba	95.4	± 9.2	97.5	± 10.7	92.3	± 12.7
铍 Be	92.4	± 9.7	100.3	± 8.9	93.0	± 16.5
铋 Bi	92.1	± 11.2	94.0	± 9.4	96.3	± 10.9
钙 Ca	97.0	± 12.2	89.3	± 20.0	95.3	± 8.3
镉 Cd	94.0	± 9.9	97.7	± 10.1	97.5	± 10.1
钴 Co	92.7	± 10.9	93.8	± 16.5	93.7	± 4.6
铬 Cr	96.4	± 7.3	95.6	± 10.3	95.7	± 10.3
铜 Cu	91.6	± 7.7	94.8	± 12.3	95.3	± 13.1
铁 Fe	96.7	± 6.3	95.1	± 16.8	93.8	± 14.2
钾 K	95.3	± 12.8	91.0	± 9.2	100.3	± 7.3
锂 Li	95.5	± 16.9	98.0	± 16.8	92.0	± 9.3
镁 Mg	97.5	± 15.0	94.0	± 3.4	98.4	± 5.3
锰 Mn	94.1	± 12.6	94.6	± 6.9	95.7	± 7.3
钼 Mo	92.5	± 14.6	96.6	± 14.0	99.7	± 12.8
钠 Na	95.4	± 11.8	96.5	± 9.2	94.4	± 9.0
镍 Ni	91.6	± 4.3	96.9	± 22.9	94.8	± 12.0
磷 P	94.5	± 18.5	93.5	± 7.4	95.2	± 14.9
铅 Pb	94.8	± 6.6	93.6	± 9.1	94.2	± 15.0
硫 S	96.8	± 8.9	92.5	± 10.2	96.5	± 8.7
锑 Sb	96.6	± 19.5	92.2	± 11.7	92.7	± 8.2
硒 Se	95.2	± 8.0	92.5	± 10.1	90.9	± 12.3
硅 Si	93.7	± 11.4	91.7	± 11.2	92.4	± 7.4
锡 Sn	90.5	± 18.6	92.1	± 18.6	99.3	± 13.9
锶 Sr	98.3	± 9.7	94.2	± 9.9	97.4	± 5.6
钛 Ti	93.8	± 12.9	92.3	± 10.8	91.6	± 9.7
钒 V	93.9	± 10.6	93.4	± 6.9	94.9	± 18.1
锌 Zn	94.2	± 10.5	98.1	± 7.8	92.7	± 10.4
锆 Zr	96.5	± 9.6	94.3	± 17.2	95.6	± 11.4

注：地表水可溶性元素、元素总量（电热板消解、微波消解）的加标回收率范围分别为：90.5%~98.3%、89.3%~100.3%、90.9%~100.3%，钙(Ca)的加标量为 5.00 mg/L 外，其余加标量均为 0.500 mg/L。

附表 C.5 方法的准确度汇总（废水）

元素	加标回收率最终值 (%)		
	可溶性	电热板消解	微波消解
银 Ag	95.7 ± 7.5	98.5 ± 15.0	92.5 ± 10.2
铝 Al	95.0 ± 10.0	96.7 ± 21.0	91.0 ± 10.7
砷 As	98.8 ± 12.4	93.5 ± 10.3	92.0 ± 8.5
硼 B	99.1 ± 11.6	96.8 ± 5.4	98.8 ± 10.1
钡 Ba	96.9 ± 14.2	96.3 ± 11.1	95.1 ± 13.1
铍 Be	91.8 ± 16.3	88.8 ± 12.2	92.5 ± 12.4
铋 Bi	94.9 ± 4.7	95.9 ± 14.1	90.2 ± 7.6
钙 Ca	97.9 ± 10.6	92.7 ± 7.6	93.0 ± 8.3
镉 Cd	95.9 ± 10.9	99.5 ± 10.1	92.3 ± 10.5
钴 Co	94.9 ± 8.5	95.2 ± 12.2	94.6 ± 16.6
铬 Cr	95.8 ± 9.8	93.8 ± 7.4	101.6 ± 7.8
铜 Cu	94.9 ± 18.9	94.8 ± 12.9	96.5 ± 10.1
铁 Fe	97.5 ± 17.5	92.6 ± 9.2	94.9 ± 10.9
钾 K	95.2 ± 11.5	96.4 ± 14.2	87.4 ± 15.1
锂 Li	95.5 ± 16.0	97.7 ± 10.1	93.5 ± 13.3
镁 Mg	96.1 ± 8.4	97.5 ± 11.6	95.3 ± 5.8
锰 Mn	95.9 ± 16.6	99.0 ± 14.2	91.9 ± 4.6
钼 Mo	96.0 ± 10.3	93.8 ± 5.6	95.5 ± 4.6
钠 Na	93.1 ± 8.1	94.2 ± 11.3	93.1 ± 12.7
镍 Ni	94.4 ± 18.4	94.6 ± 10.8	93.7 ± 9.3
磷 P	97.2 ± 8.0	94.0 ± 9.4	97.4 ± 11.8
铅 Pb	93.8 ± 11.7	95.9 ± 10.3	93.6 ± 13.3
硫 S	90.6 ± 22.6	92.9 ± 16.5	93.1 ± 9.6
锑 Sb	95.1 ± 8.0	96.2 ± 14.3	95.5 ± 12.5
硒 Se	99.5 ± 10.0	91.0 ± 7.8	93.0 ± 14.1
硅 Si	95.2 ± 11.7	93.0 ± 9.9	96.8 ± 8.3
锡 Sn	96.5 ± 10.7	95.0 ± 7.6	97.3 ± 5.6
锶 Sr	98.0 ± 10.6	90.4 ± 12.3	94.7 ± 14.1
钛 Ti	94.0 ± 9.2	93.7 ± 10.7	95.2 ± 15.9
钒 V	92.9 ± 12.9	95.8 ± 14.6	89.5 ± 12.3
锌 Zn	98.4 ± 11.6	92.9 ± 11.9	95.6 ± 9.3
锆 Zr	93.9 ± 15.6	95.0 ± 14.3	94.1 ± 9.0

注：废水可溶性元素、元素总量（电热板消解、微波消解）的加标回收率范围分别为：90.6%~99.5%、88.8%~99.5%、87.4%~102%，钙(Ca)的加标量为 5.00 mg/L 外，其余加标量均为 0.500 mg/L。