



中华人民共和国国家环境保护标准

HJ 694—2014

水质 汞、砷、硒、铋和锑的测定 原子荧光法

Water Quality-Determination of Mercury, Arsenic, Selenium, Bismuth
and Antimony -Atomic Fluorescence 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。

2014-03-13发布

2014-07-01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 干扰与消除	2
6 试剂和材料	2
7 仪器和设备	4
8 样品	5
9 分析步骤	5
10 结果计算与表示	7
11 精密度和准确度	7
12 质量保证和质量控制	9
13 废物处理	9
14 注意事项	9
附录 A	10

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，规范水中汞、砷、硒、铋和锑的监测方法，制定本标准。

本标准规定了测定水中汞、砷、硒、铋和锑的原子荧光法。

本标准为首次发布。

本标准的附录A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：南京市环境监测中心站。

本标准验证单位：江苏省环境监测中心、江苏省理化测试中心、无锡市环境监测中心站、常州市环境监测中心、镇江市环境监测中心站和泰州市环境监测中心站。

本标准环境保护部 2014 年 3 月 13 日批准。

本标准自 2014 年 7 月 1 日起实施。

本标准由环境保护部解释。

水质 汞、砷、硒、铋和锑的测定 原子荧光法

警告：硝酸、盐酸和高氯酸具有强腐蚀性和强氧化性，操作时应佩戴防护器具，避免接触皮肤和衣服。所有样品的预处理过程应在通风橱中进行。

1 适用范围

本标准规定了测定水中汞、砷、硒、铋和锑的原子荧光法。

本标准适用于地表水、地下水、生活污水和工业废水中汞、砷、硒、铋和锑的溶解态和总量的测定。

本标准方法汞的检出限为 $0.04\mu\text{g/L}$ ，测定下限为 $0.16\mu\text{g/L}$ ；砷的检出限为 $0.3\mu\text{g/L}$ ，测定下限为 $1.2\mu\text{g/L}$ ；硒的检出限为 $0.4\mu\text{g/L}$ ，测定下限 $1.6\mu\text{g/L}$ ；铋和锑的检出限为 $0.2\mu\text{g/L}$ ，测定下限为 $0.8\mu\text{g/L}$ 。

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 21191	原子荧光光谱仪
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
HJ 493	水质 样品的保存和管理技术规定
HJ 494	水质 采样技术指导

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

3.1 溶解态汞、砷、硒、铋和锑

soluble mercury, arsenic, selenium, bismuth and antimony

指未经酸化的样品经 $0.45\mu\text{m}$ 孔径滤膜过滤液后所测定的汞、砷、硒、铋和锑的含量。

3.2 汞、砷、硒、铋和锑总量

total quantity of mercury, arsenic, selenium, bismuth and antimony

指未经过滤的样品经消解后所测得的汞、砷、硒、铋和锑的含量。

3.3 待测元素

determined elements

指汞、砷、硒、铋和锑元素

4 方法原理

经预处理后的试液进入原子荧光仪，在酸性条件的硼氢化钾（或硼氢化钠）还原作用下，生成砷化氢、铋化氢、锑化氢、硒化氢气体和汞原子，氢化物在氩氢火焰中形成基态原子，

其基态原子和汞原子受元素（汞、砷、硒、铋和锑）灯发射光的激发产生原子荧光，原子荧光强度与试液中待测元素含量在一定范围内呈正比。

5 干扰与消除

5.1 酸性介质中能与硼氢化钾反应生成氢化物的元素会相互影响产生干扰，加入硫脲+抗坏血酸溶液（6.20）可以基本消除干扰。

5.2 高于一定浓度的铜等过渡金属元素可能对测定有干扰，加入硫脲+抗坏血酸溶液（6.20），可以消除绝大部分的干扰。在本标准的实验条件下，样品中含 100 mg/L 以下的 Cu^{2+} 、50 mg/L 以下的 Fe^{3+} 、1 mg/L 以下的 Co^{2+} 、10 mg/L 以下的 Pb^{2+} （对硒是 5 mg/L）和 150 mg/L 以下的 Mn^{2+} （对硒是 2 mg/L）不影响测定。

5.3 常见阴离子不干扰测定。

5.4 物理干扰消除。选用双层结构石英管原子化器，内外两层均通氩气，外面形成保护层隔绝空气，使待测元素的基态原子不与空气中的氧和氮碰撞，降低荧光淬灭对测定的影响。

6 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准和分析纯化学试剂，实验用水为新制备的去离子水或蒸馏水。

6.1 盐酸： $\rho(\text{HCl}) = 1.19 \text{ g/ml}$ ，优级纯。

6.2 硝酸： $\rho(\text{HNO}_3) = 1.42 \text{ g/ml}$ ，优级纯。

6.3 高氯酸： $\rho(\text{HClO}_4) = 1.68 \text{ g/ml}$ ，优级纯。

6.4 氢氧化钠（NaOH）。

6.5 硼氢化钾（ KBH_4 ）。

6.6 硫脲（ $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$ ）。

6.7 抗坏血酸（ $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ ）。

6.8 重铬酸钾（ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ）：优级纯。

6.9 氯化汞（ HgCl_2 ）：优级纯。

6.10 三氧化二砷（ As_2O_3 ）：优级纯。

6.11 硒粉：高纯（质量分数99.99%以上）。

6.12 铋：高纯（质量分数99.99%以上）。

6.13 三氧化二锑（ Sb_2O_3 ）：优级纯。

6.14 盐酸溶液：1+1。

6.15 盐酸溶液：5+95。

6.16 硝酸溶液：1+1。

6.17 盐酸-硝酸溶液

分别量取300ml盐酸（6.1）和100ml硝酸（6.2），加入400ml水中，混匀。

6.18 硝酸-高氯酸混合酸：

用等体积硝酸（6.2）和高氯酸（6.3）混合配制。临用时现配。

6.19 还原剂

6.19.1 硼氢化钾溶液A

称取0.5g氢氧化钠（6.4）溶于100 ml水中，加入1.0 g硼氢化钾（6.5），混匀。此溶液用于汞的测定，临用时现配，存于塑料瓶中。

6.19.2 硼氢化钾溶液B

称取0.5g氢氧化钠（6.4）溶于100 ml水中，加入2.0 g硼氢化钾（6.5），混匀。此溶液用于砷、硒、铋、锑的测定，临用时现配，存于塑料瓶中。

注：也可以用氢氧化钾、硼氢化钾配置还原剂。

6.20 硫脲-抗坏血酸溶液

称取硫脲（6.6）和抗坏血酸（6.7）各5.0g，用100 ml水溶解，混匀，测定当日配制。

6.21 汞标准溶液

6.21.1 汞标准固定液

称取0.5g重铬酸钾（6.8）溶于950 ml水中，加入50 ml硝酸（6.2），混匀。

6.21.2 汞标准贮备液： $\rho(\text{Hg})=100\text{mg/L}$

购买市售有证标准物质，或称取0.1354g于硅胶干燥器中放置过夜的氯化汞（6.9），用少量汞标准固定液（6.21.1）溶解后移入1000ml容量瓶中，用汞标准固定液（6.21.1）稀释至标线，混匀。贮存于玻璃瓶中。4℃下可存放2年。

6.21.3 汞标准中间液： $\rho(\text{Hg})=1.00\text{mg/L}$

移取5.00ml汞标准贮备液（6.21.2）于500ml容量瓶中，加入50ml盐酸（6.14），用汞标准固定液（6.21.1）稀释至标线，混匀。贮存于玻璃瓶中。4℃下可存放100 d。

6.21.4 汞标准使用液： $\rho(\text{Hg})=10.0\mu\text{g/L}$

移量取5.00ml汞标准中间液（6.21.3）于500ml容量瓶中，加入50ml盐酸（6.14），用水稀释至标线，混匀。贮存于玻璃瓶中。临用现配。

6.22 砷标准溶液

6.22.1 砷标准贮备液： $\rho(\text{As})=100\text{mg/L}$

购买市售有证标准物质，或称取0.1320g于105℃干燥2h的优级纯三氧化二砷（6.10）溶解于5ml 1mol/L氢氧化钠溶液中，用1mol/L盐酸溶液中和至酚酞红色褪去，移入1000ml容量瓶中，用水稀释至标线，混匀。贮存于玻璃瓶中。4℃下可存放2年。

6.22.2 砷标准中间液： $\rho(\text{As})=1.00\text{mg/L}$

移取5.00ml砷标准贮备液（6.22.1）于500ml容量瓶中，加入100ml盐酸（6.14），用水稀释至标线，混匀。4℃下可存放1年。

6.22.3 砷标准使用液： $\rho(\text{As})=100\mu\text{g/L}$

移取10.00ml砷标准中间液（6.22.2）于100ml容量瓶中，加入20ml盐酸（6.14），用水稀释至标线，混匀。4℃下可存放30d。

6.23 硒标准溶液

6.23.1 硒标准贮备液： $\rho(\text{Se})=100\text{mg/L}$

购买市售有证标准物质，或称取0.1000g高纯硒粉（6.11）于100ml烧杯中，加20ml硝酸（6.2），低温加热溶解后冷却至室温，移入1000ml容量瓶中，用水释至标线，混匀。贮存于玻璃瓶中。4℃下可存放2年。

6.23.2 硒标准中间液： $\rho(\text{Se})=1.00\text{mg/L}$

移取5.00ml硒标准贮备液（6.23.1）于500ml容量瓶中，加入150ml盐酸（6.14），用水

稀释至标线，混匀。4℃下可存放100 d。

6.23.3 硒标准使用液： $\rho(\text{Se})=10.0\ \mu\text{g/L}$

移取5.00ml硒标准中间液（6.23.2）于500ml容量瓶中，加入150ml盐酸（6.14），用水稀释至标线，混匀。临用现配。

6.24 铋标准溶液

6.24.1 铋标准贮备液： $\rho(\text{Bi})=100\ \text{mg/L}$

购买市售有证标准物质，或称取0.1000g高纯金属铋（6.12）于100ml烧杯中，加入20ml硝酸（6.2），低温加热至溶解完全，冷却，移入1000 ml容量瓶中，用水稀释至标线，混匀。贮存于玻璃瓶中。4℃下可存放2年。

6.24.2 铋标准中间液： $\rho(\text{Bi})=1.00\ \text{mg/L}$

移取5.00ml铋标准贮备液（6.24.1）于500ml容量瓶中，加入100ml盐酸（6.14），用水稀释至标线，混匀。4℃下可存放1年。

6.24.3 铋标准使用液： $\rho(\text{Bi})=100\ \mu\text{g/L}$

移取10.00ml铋标准中间液（6.24.2）于100ml容量瓶中，加入20ml盐酸（6.14），用水稀释至标线，混匀。临用现配。

6.25 锑标准溶液

6.25.1 锑标准贮备液： $\rho(\text{Sb})=100\ \text{mg/L}$

购买市售有证标准物质，或称取0.1197g于105℃干燥2h的三氧化二锑（6.13），溶解于80ml盐酸（6.1）中，移入1000ml容量瓶，再加入120ml盐酸（6.1），用水稀释至标线，混匀。贮存于玻璃瓶中。4℃下可存放2年。

6.25.2 锑标准中间液： $\rho(\text{Sb})=1.00\ \text{mg/L}$

移取5.00ml锑标准贮备液（6.25.1）于500ml容量瓶中，加入100ml盐酸（6.14），用水稀释至标线，混匀。4℃下可存放1年。

6.25.3 锑标准使用液： $\rho(\text{Sb})=100\ \mu\text{g/L}$

移取10.00ml锑标准中间液（6.25.2）于100ml容量瓶中，加入20ml盐酸（6.14），用水稀释至标线，混匀。临用现配。

6.26 氙气：纯度 $\geq 99.999\%$ 。

7 仪器和设备

7.1 原子荧光光谱仪：仪器性能指标应符合GB/T 21191的规定。

7.2 元素灯（汞、砷、硒、铋、锑）。

7.3 可调温电热板。

7.4 恒温水浴装置：温控精度 $\pm 1\ ^\circ\text{C}$ 。

7.5 抽滤装置：0.45 μm 孔径水系微孔滤膜。

7.6 分析天平：精度为0.0001g。

7.7 采样容器：硬质玻璃瓶或聚乙烯瓶（桶）。

7.8 实验室常用器皿：符合国家标准的A级玻璃量器和玻璃器皿。

8 样品

8.1 样品的采集

样品采集参照HJ/T 91和HJ/T 164的相关规定执行，溶解态样品和总量样品分别采集。

8.2 样品的保存

样品保存参照HJ 493 的相关规定进行。

8.2.1 可滤态汞、砷、硒、铋、锑样品

样品采集后尽快用0.45 μm滤膜（7.5）过滤，弃去初始滤液50ml，用少量滤液清洗采样瓶，收集滤液于采样瓶中。测定汞的样品，如水样为中性，按每升水样中加入5ml盐酸（6.1）的比例加入盐酸；测定砷、硒、锑、铋的样品，按每升水样中加入2ml盐酸（6.1）的比例加入盐酸。样品保存期为14d。

8.2.2 汞、砷、硒、铋、锑总量样品

除样品采集后不过滤外，其他的处理方法和保存期间同8.2.1。

8.3 试样的制备

8.3.1 汞

量取5.0ml混匀后的样品（8.2.1）或（8.2.2）于10ml比色管中，加入1ml盐酸-硝酸溶液（6.17），加塞混匀，置于沸水浴中加热消解1h，期间摇动1~2次并开盖放气。冷却，用水定容至标线，混匀，待测。

8.3.2 砷、硒、铋、锑

量取50.0ml混匀后的样品（8.2.1）或（8.2.2）于150ml锥形瓶中，加入5ml硝酸-高氯酸混合酸（6.18），于电热板上加热至冒白烟，冷却。再加入5ml盐酸溶液（6.14），加热至黄褐色烟冒尽，冷却后移入50ml容量瓶中，加水稀释定容，混匀，待测。

8.3.3 空白试样

以水代替样品，按照8.3的步骤制备空白试样。

9 分析步骤

9.1 仪器调试

依据仪器使用说明书调节仪器至最佳工作状态。参考测量条件见表1。

表1 参考测量条件

元素	负高压 (V)	灯电流 (mA)	原子化器预热温度 (°C)	载气流量 (ml/min)	屏蔽气流量 (ml/min)	积分方式
Hg	240~280	15~30	200	400	900~1000	峰面积
As	260~300	40~60	200	400	900~1000	峰面积
Se	260~300	80~100	200	400	900~1000	峰面积
Sb	260~300	60~80	200	400	900~1000	峰面积
Bi	260~300	60~80	200	400	900~1000	峰面积

9.2 校准

9.2.1 校准标准系列配制

9.2.1.1 汞

分别移取0、1.00、2.00、5.00、7.00、10.00ml汞标准使用液（6.21.4）于100ml容量瓶中，分别加入10.0ml盐酸-硝酸溶液（6.17），用水稀释至标线，混匀。

9.2.1.2 砷

分别移取0、0.50、1.00、2.00、3.00、5.00ml砷标准使用液（6.22.3）于50ml容量瓶中，分别加入10ml盐酸溶液（6.14）、10ml硫脲-抗坏血酸溶液（6.20），室温放置30 min（室温低于15℃时，置于30℃水浴中保温30min）用水稀释定容，混匀。

9.2.1.3 硒

分别移取0、2.00、4.00、6.00、8.00、10.00ml硒标准使用液（6.23.3）于50ml容量瓶中，分别加入10ml盐酸溶液（6.14），用水稀释定容，混匀。

9.2.1.4 铋

分别移取0、0.50、1.00、2.00、3.00、5.00ml铋标准使用液（6.24.3）于50ml容量瓶中，分别加入10ml盐酸溶液（6.14），用水稀释定容，混匀。

9.2.1.5 锑

分别移取0、0.50、1.00、2.00、3.00、5.00ml锑标准使用液（6.25.3）于50ml容量瓶中，分别加入10ml盐酸溶液（6.14）、10ml硫脲-抗坏血酸溶液（6.20），室温放置30 min（室温低于15℃时，置于30℃水浴中保温30min）用水稀释定容，混匀。

汞、砷、硒、铋、锑标准系列的质量浓度见表2。

元素	标准系列质量浓度					
Hg	0	0.10	0.20	0.50	0.70	1.00
As	0	1.0	2.0	4.0	6.0	10.0
Se	0	0.4	0.8	1.2	1.6	2.0
Bi	0	1.0	2.0	4.0	6.0	10.0
Sb	0	1.0	2.0	4.0	6.0	10.0

9.2.2 校准曲线的绘制

9.2.2.1 汞

参考测量条件（9.1）或采用自行确定的最佳测量条件，以盐酸溶液（6.15）为载流，硼氢化钾溶液A（6.19.1）为还原剂，浓度由低到高依次测定汞标准系列的原子荧光强度，以原子荧光强度为纵坐标，汞质量浓度为横坐标，绘制校准曲线。

9.2.2.2 砷、硒、铋、锑

参考测量条件（9.1）或采用自行确定的最佳测量条件，以盐酸溶液（6.15）为载流，硼氢化钾溶液B（6.19.2）为还原剂，浓度由低到高依次测定各元素标准系列的原子荧光强度，以原子荧光强度为纵坐标，相应元素的质量浓度为横坐标，绘制校准曲线。

9.3 试样的测定

9.3.1 汞

按照与绘制校准曲线相同的条件测定试样（8.3.1）的原子荧光强度。超过校准曲线高浓度点的样品，对其消解液稀释后再行测定，稀释倍数为f。

9.3.2 砷、锑

量取 5.0ml 试样（8.3.2）于 10ml 比色管中，加入 2ml 盐酸溶液（6.14）、2ml 硫脲-抗坏血酸溶液（6.20），室温放置 30min（室温低于 15℃时，置于 30℃水浴中保温 30min），用水稀释定容，混匀，按照与绘制校准曲线相同的条件进行测定。超过校准曲线高浓度点的样品，对其消解液稀释后再行测定，稀释倍数为 f。

9.3.3 硒、铋

量取 5.0ml 试样（8.3.2）于 10ml 比色管中，加入 2ml 盐酸溶液（6.14），用水稀释定容，混匀，按照与绘制校准曲线相同的条件进行测定。超过校准曲线高浓度点的样品，对其消解液稀释后再行测定，稀释倍数为 f。

9.4 空白试验

按照与测定（9.2）相同步骤测定空白试样。

10 结果计算与表示

10.1 结果计算

样品中待测元素的质量浓度 ρ 按公式（1）计算：

$$\rho = \frac{\rho_1 \times f \times V_1}{V} \quad (1)$$

式中：

ρ ——样品中待测元素的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

ρ_1 ——由校准曲线上查得的试样中待测元素的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

f ——试样稀释倍数（样品若有稀释）；

V_1 ——分取后测定试样的定容体积，ml；

V ——分取试样的体积，ml。

10.2 结果表示

当汞的测定结果小于 $1\mu\text{g/L}$ 时，保留小数点后两位；当测定结果大于 $1\mu\text{g/L}$ 时，保留三位有效数字。

当砷、硒、铋、锑的测定结果小于 $10\mu\text{g/L}$ 时，保留小数点后一位；当测定结果大于 $10\mu\text{g/L}$ 时，保留三位有效数字。

11 精密度和准确度

11.1 精密度

六家实验室对含汞、砷、硒、铋、锑不同浓度水平的统一样品进行了测试，方法精密度测试结果见附表A.1。

六家实验室对含汞 $0.10\mu\text{g/L}$ 、 $0.20\mu\text{g/L}$ 、 $0.40\mu\text{g/L}$ 和 $0.80\mu\text{g/L}$ 四种浓度的统一样品进行测定，实验室内相对标准偏差为 3.3%-10.9%、2.0-7.5%、1.5%-3.7% 和 1.5%-2.9%；实验室间相对标准偏差为 8.5%、2.8%、1.9% 和 1.4%；重复性限为 $0.03\mu\text{g/L}$ 、 $0.03\mu\text{g/L}$ 、 $0.03\mu\text{g/L}$ 和 $0.05\mu\text{g/L}$ ；再现性限为 $0.03\mu\text{g/L}$ 、 $0.03\mu\text{g/L}$ 、 $0.04\mu\text{g/L}$ 和 $0.06\mu\text{g/L}$ 。

六家实验室对含砷 $1.0\mu\text{g/L}$ 、 $4.0\mu\text{g/L}$ 和 $8.0\mu\text{g/L}$ 三种浓度的统一样品进行测定，实验室内

相对标准偏差为6.0%-7.0%、2.3-5.4%和0.9%-3.4%；实验室间相对标准偏差为4.1%、1.6%和1.5%；重复性限为0.2 μ g/L、0.4 μ g/L和0.5 μ g/L；再现性限为0.2 μ g/L、0.4 μ g/L和0.6 μ g/L。

六家实验室对含硒1.0 μ g/L、2.0 μ g/L和8.0 μ g/L三种浓度的统一样品进行测定，实验室内相对标准偏差为4.1%-8.9%、1.2-4.9%和0.3%-3.6%；实验室间相对标准偏差为4.1%、2.6%和2.7%；重复性限为0.2 μ g/L、0.2 μ g/L和0.6 μ g/L；再现性限为0.2 μ g/L、0.2 μ g/L和0.8 μ g/L。

六家实验室对含铋0.5 μ g/L、2.0 μ g/L和4.0 μ g/L三种浓度的统一样品进行测定，实验室内相对标准偏差为4.8%-8.0%、2.8-4.7%和2.7%-4.0%；实验室间相对标准偏差为4.5%、3.6%和1.5%；重复性限为0.1 μ g/L、0.2 μ g/L和0.4 μ g/L；再现性限为0.1 μ g/L、0.3 μ g/L和0.4 μ g/L。

六家实验室对含锑0.5 μ g/L、1.0 μ g/L、2.0 μ g/L和4.0 μ g/L四种浓度的统一样品进行测定，实验室内相对标准偏差为6.4%-11.6%、3.9-6.7%、3.2%-4.7%和1.7%-3.8%；实验室间相对标准偏差为4.4%、4.5%、2.6%和2.7%；重复性限为0.1 μ g/L、0.1 μ g/L、0.2 μ g/L和0.3 μ g/L；再现性限为0.1 μ g/L、0.2 μ g/L、0.2 μ g/L和0.4 μ g/L。

11.2 准确度

六家实验室对两种浓度的汞、砷、硒有证标准样品进行了测试；对含汞、砷、硒、铋、锑的统一样品进行了三种加标量的加标回收测试，方法准确度测试数据见附录A中附表A.2.1及附表A.2.2。

六家实验室对汞有证标准物质（浓度 16.0 \pm 1.4 μ g/L）测定结果的相对误差为-2.8%~0.9%，相对误差最终值-0.4 \pm 2.8%；对汞有证标准物质（浓度 11.4 \pm 1.1 μ g/L）测定结果的相对误差为-5.6%~0.0%，相对误差最终值-3.6 \pm 4.0%。

六家实验室对砷有证标准物质（浓度 60.6 \pm 4.2 μ g/L）测定结果的相对误差为-1.9%~1.7%，相对误差最终值-0.4 \pm 3.2%；对砷有证标准物质（浓度 75.1 \pm 5.3 μ g/L）测定结果的相对误差为-4.7%~-0.9%，相对误差最终值-2.3 \pm 3.0%。

六家实验室对硒有证标准物质（浓度11.2 \pm 1.1 μ g/L）测定结果的相对误差为-5.4%~6.2%，相对误差最终值0 \pm 8.8%；对硒有证标准物质（浓度26.2 \pm 2.4 μ g/L）测定结果的相对误差为-1.5%~3.1%，相对误差最终值-0.6 \pm 3.2%。

六家实验室对统一的工业废水进行了加标测定，汞加标量分别为 0.20 μ g/L、0.40 μ g/L、0.60 μ g/L，加标回收率分别为 91.5%~104%、91.2%~99.6%和 98.6%~107%；加标回收率最终值分别为 98.2 \pm 9.4%、96.6 \pm 6.2%和 102 \pm 6.2%。

六家实验室对统一的工业废水加标测定，砷加标量分别为 2.0 μ g/L、4.0 μ g/L、6.0 μ g/L，加标回收率分别为 92.0%~109%、96.5%~106%和 94.3%~103%；加标回收率最终值分别为 97.1 \pm 12.2%、100 \pm 8.2%和 99.4 \pm 5.8%。

六家实验室对统一的工业废水进行了加标测定，硒加标量分别为 1.0 μ g/L、2.0 μ g/L、3.0 μ g/L，加标回收率分别为 90.0%~102%、96.0%~102%和 98.7%~107%；加标回收率最终值分别为 95.0 \pm 9.4%、98.2 \pm 4.6%和 102 \pm 6.8%。

六家实验室对统一的工业废水进行了加标测定，铋加标量分别为 1.0 μ g/L、2.0 μ g/L、4.0 μ g/L，加标回收率分别为 90.0%~103%、93.5%~104%和 93.0%~101%；加标回收率最终值分别为 94.8 \pm 11.4%、97.6 \pm 7.6%和 97.0 \pm 6.4%。

六家实验室对统一的工业废水进行了加标测定，铈加标量分别为1.0 $\mu\text{g/L}$ 、2.0 $\mu\text{g/L}$ 、4.0 $\mu\text{g/L}$ ，加标回收率分别为94.0%~108%、92.5%~105%和94.0%~100%；加标回收率最终值分别为101% \pm 11.4%、97.4% \pm 10.8%和96.2% \pm 4.4%。

12 质量保证和质量控制

12.1 采样、样品的保存和管理按照HJ494和HJ493执行。

12.2 每测定20个样品要增加测定实验室空白一个，当批不满20个样品时要测定实验室空白两个。全程空白的测试结果应小于方法检出限。

12.3 每次样品分析应绘制校准曲线。校准曲线的相关系数应大于或等于0.995。

12.4 每测完20个样品进行一次校准曲线零点和中间点浓度的核查，测试结果的相对偏差应不大于20%。

12.5 每批样品至少测定10%的平行双样，样品数小于10时，至少测定一个平行双样。测试结果的相对偏差应不大于20%。

12.6 每批样品至少测定10%的加标样，样品数小于10时，至少测定一个加标样。加标回收率控制在70%~130%之间。

13 废物处理

实验中产生的废液和废物不可随意倾倒，应置于密闭容器中保存，委托有资质的单位进行处理。

14 注意事项

14.1 硼氰化钾是强还原剂，极易与空气中的氧气和二氧化碳反应，在中性和酸性溶液中易分解产生氢气，所以配制硼氢化钾还原剂时，要将硼氢化钾固体溶解在氢氧化钠溶液中，并临用现配。

14.2 实验室所用的玻璃器皿均需用硝酸溶液（6.16）浸泡24 h，或用热硝酸荡洗。清洗时依次用自来水、去离子水洗净。

附录 A

(资料性附录)

精密度和准确度汇总表

六家实验室测定的精密度和准确度数据汇总见附表 A.1 和附表 A.2.1 及附表 A.2.2。

附表 A.1 方法精密度

元素名称	浓度 ($\mu\text{g/L}$)	实验室内相对 标准偏差 (%)	实验室间相对 标准偏差 (%)	重复性限 r ($\mu\text{g/L}$)	再现性限 R ($\mu\text{g/L}$)
汞	0.10	3.3~10.9	8.5	0.03	0.03
	0.20	2.0~7.5	2.8	0.03	0.03
	0.40	1.5~3.7	1.9	0.03	0.04
	0.80	1.5~2.9	1.4	0.05	0.06
砷	1.0	6.0~7.0	4.1	0.2	0.2
	4.0	2.3~5.4	1.6	0.4	0.4
	8.0	0.9~3.9	1.5	0.5	0.6
硒	1.0	4.1~8.9	4.1	0.2	0.2
	2.0	1.2~4.9	2.6	0.2	0.2
	8.0	0.3~3.6	2.7	0.6	0.8
铋	0.5	4.8~8.0	4.5	0.1	0.1
	2.0	2.8~4.7	3.6	0.2	0.3
	4.0	2.7~4.0	1.5	0.4	0.4
锑	0.5	6.4~11.6	4.4	0.1	0.1
	1.0	3.9~6.7	4.5	0.1	0.2
	2.0	3.2~4.7	2.6	0.2	0.2
	4.0	1.7~3.8	2.7	0.3	0.4

附表 A.2.1 方法准确度 (有证标准物质测试)

元素名称	有证标准物质 浓度 ($\mu\text{g/L}$)	相对误差 (%)	相对误差 最终值 (%)
汞	16.0 \pm 1.4	-2.8~0.9	-0.4 \pm 2.8
	11.4 \pm 1.1	-5.6~0.0	-3.6 \pm 4.0
砷	60.6 \pm 4.2	-1.9~1.7	-0.4 \pm 3.2
	75.1 \pm 5.3	-4.7~-0.9	-2.3 \pm 3.0
硒	11.2 \pm 1.1	-5.4~6.2	0.0 \pm 8.8
	26.2 \pm 2.4	-1.5~3.1	0.6 \pm 3.2

附表 A.2.2 方法准确度 (加标回收测试)

元素名称	样品浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标回收率 (%)	加标回收率 最终值 (%)
汞	0.39	0.20	91.5~104	98.2 \pm 9.4
	0.39	0.40	91.2~99.6	96.6 \pm 6.2
	0.39	0.60	98.6~107	102 \pm 6.2
砷	3.9	2.00	92.0~109	97.1 \pm 12.2
	3.9	4.00	96.5~104	100 \pm 8.2
	3.9	6.00	94.3~103	99.4 \pm 5.8

元素名称	样品浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标回收率 (%)	加标回收率 最终值 (%)
硒	2.0	1.00	90.0~102	95.0 \pm 9.4
	2.0	2.00	96.0~102	98.2 \pm 4.6
	2.0	3.00	98.7~107	102 \pm 6.8
铋	2.0	1.00	90.0~103	94.8 \pm 11.4
	2.0	2.00	93.5~104	97.6 \pm 7.6
	2.0	4.00	93.0~101	97.0 \pm 6.4
锑	2.0	1.00	94.0~108	101 \pm 11.4
	2.0	2.00	92.5~105	97.4 \pm 10.8
	2.0	4.00	94.0~100	96.2 \pm 4.4