

附件5

《水质 铝的测定 石墨炉原子吸收分光光度法
（征求意见稿）》
编制说明

《水质 铝的测定 石墨炉原子吸收分光光度法》

标准编制组

二〇二四年八月

项目名称：水质 铝的测定 石墨炉原子吸收分光光度法

项目统一编号：944

承担单位：江苏省常州环境监测中心

编制组主要成员：巢文军、段雪梅、孙 燕、潘 晨、李艳萍、
曾俊源、张燕波、韩 春、吴礼裕

环境标准研究所技术管理负责人：裴淑玮

生态环境监测司项目负责人：仇 鹏

目 录

1	项目背景	3
1.1	任务来源	3
1.2	工作过程	3
2	标准制订的必要性分析	6
2.1	铝的环境危害	6
2.2	相关生态环境标准和环境管理工作的需要	7
2.3	现行环境监测分析方法标准的实施情况及存在问题	8
3	国内外相关分析方法研究	10
3.1	主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究	10
3.2	国内相关分析方法研究	12
3.3	文献资料研究	14
3.4	与本标准之间的关系	15
4	标准制订的基本原则和技术路线	21
4.1	标准制订的基本原则	21
4.2	标准的适用范围和主要技术内容	21
4.3	标准制订的技术路线	22
5	方法研究报告	24
5.1	方法研究的目标	24
5.2	规范性引用文件	24
5.3	术语和定义	24
5.4	方法原理	26
5.5	试剂和材料	26
5.6	仪器和设备	31
5.7	样品	32
5.8	分析步骤	43
5.9	结果计算与表示	59
5.10	方法检出限的确定方法	59
5.11	方法测定下限	61
5.12	准确度	61
5.13	质量保证和质量控制	67
6	方法比对	69
6.1	方法比对方案	69
6.2	方法比对过程及结论	70
7	方法验证	72
7.1	方法验证方案	72
7.2	方法验证过程	74

7.3 方法验证结论	74
8 与开题报告的差异说明	76
9 标准实施建议	77
10 参考文献	77
附件一：方法验证报告	79

《水质 铝的测定 石墨炉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

2009年，原国家环境保护部发布了《关于开展2009年度国家环境保护标准制修订项目工作的通知》（环办函〔2009〕221号），下达了《水质 铝的测定 火焰原子吸收分光光度法、石墨炉原子吸收分光光度法》标准制修订项目任务，项目统一编号为：2009-944，标准制订的承担单位为江苏省常州环境监测中心（原常州市环境监测中心站）。

1.2 工作过程

1.2.1 成立标准编制组，完成开题报告和标准草案

2009年7月，江苏省常州环境监测中心接到标准制修订任务后成立了标准编制组。

2009年8月~2010年9月，根据标准制修订的相关要求，在查询、收集国内外相关标准文献、开展同行研讨和初步试验摸索的基础上，完成开题报告和标准草案。

1.2.2 开题论证

2010年10月26日，由原环境保护部科技标准司组织专家进行了开题论证，经论证委员会论证通过该标准的开题论证，开题论证专家组提出主要修改意见和建议如下：

（1）按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168—2010）和《国家环境污染物监测方法标准制修订工作暂行要求》（环科函〔2009〕10号）的要求开展实验、验证和标准草案的编制工作；（2）注意与相关质量标准及排放标准等相关环保标准的衔接；（3）标准名称改为《水质 铝的测定 间接火焰原子吸收分光光度法》和《水质 铝的测定 石墨炉原子吸收分光光度法》；（4）增加“溶解态铝”和“总铝”的定义及相应的前处理方法；（5）通过实验确定干扰物质的种类和含量及消除方法，细化消除干扰的操作步骤；（6）增加背景扣除的控制方法及原因；（7）通过实验确定标准溶液的配制方法；（8）采用统一标准溶液和有代表性的实际样品加标进行方法验证。

1.2.3 开展实验研究，组织方法验证

2010年11月~2011年5月，标准编制组根据开题论证意见，检索相关质量标准及排放标准要求，建立标准方法的实验研究方案，进行前处理、干扰及消除、溶液配制、样品加标等论证试验，并修改完善标准方法的有关定义及内容。

2011年6月~2011年10月，标准编制单位组织6家具有资质和相关项目分析经验的实验室，对标准的检出限、测定下限、精密性、正确度等方面进行验证，6家实验室均具备了方法验证所需仪器设备和相应的前处理设备。

2011年11月~2011年12月汇总相关验证数据后，对数据的合理性进行检验，将通过

检验的验证数据进行汇总，2012年1月~2015年3月编写方法验证报告、方法标准初稿及编制说明初稿。

1.2.4 第一次专家研讨会

2015年4月，组织专家召开第一次研讨会，专家组对该标准编制提出主要修改意见如下：

(1) 完善技术路线：根据我国环境保护控制标准要求选择代表性样品（种类、浓度水平）样品开展条件实验、实验室内和实验室间方法验证；补充方法验证的样品信息，详细描述方法验证方案；(2) 按照《环境监测 分析方法标准制订技术导则》（HJ 168—2010）要求修改完善编制说明及方法验证报告。

2015年4月~2020年9月，编制组进一步完善技术路线，增加干扰物质、前处理研究的描述；增加实验室内关于“地表水、生活污水、电镀废水、地下水”的精密度和正确度验证数据及相关内容的描述；选择“电镀工业废水”和“地下水”作为代表性样品补充实验室验证；补充验证样品来源等详细信息，补充验证方案描述；进一步修改完善标准征求意见稿及编制说明。

1.2.5 2016年及以前立项标准结题论证会

2020年10月，生态环境部法规与标准司、生态环境监测司组织召开2016年及以前立项标准结题论证会，开展2016年及以前立项的在研标准清理工作，论证会专家组对该标准编制提出主要修改意见如下：

标准编制单位实验室内研究及方法验证基本完成，但随着技术进步，火焰原子吸收分光光度法技术不适用，建议仅开展石墨炉原子吸收分光光度法相关研究。

2020年11月~2021年12月标准编制组根据论证会意见修改标准征求意见稿及编制说明。

1.2.6 第二次专家研讨会

2021年1月，组织专家线上召开第二次研讨会，专家组对该标准编制提出主要修改意见如下：

(1) 编制组补充多种消解方法的实验数据，优化确定消解方法，可保留引用现有标准前处理方法；(2) 规范技术要求的表述：补充完善仪器条件参数的技术要求；(3) 完善质量保证和质量控制相关内容：增加国产仪器和进口仪器、国产石墨管和进口石墨管的方法比对数据；(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作进一步的编辑性修改。

2021年2月~2021年11月，标准编制组落实专家研讨会意见，比较优化消解方法，增加国内外仪器和石墨管比对，补充完善仪器参数，修改标准文本和编制说明。

1.2.7 第二次方法验证

2021年12月~2022年2月，标准编制组组织了6家有资质的实验室重新进行方法验证，统一派发样品。

2022年3月，标准编制组收回全部的验证报告，进行数据汇总和数理统计工作，编制完成《水质 铝的测定 石墨炉原子吸收分光光度法》的方法验证报告。

1.2.8 第三次专家研讨会

2022年4月29日，组织专家线上召开第三次研讨会，与会专家给出以下意见和建议：

(1) 进一步完善编制说明，明确消解方法、基体改进剂的种类、实验空白的要求，细化实验方案的依据和实验结果的分析；(2) 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作进一步的编辑性修改。

2022年5月~2022年9月，标准编制组按照与会专家提出的具体修改意见和建议，进一步明确了消解方法、基体改进剂和实验空白，细化了实验方案的依据和实验结果的分析。并按照《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作进一步的编辑性修改。

1.2.9 征求意见稿技术审查会

2023年11月16日，生态环境部生态环境监测司组织召开标准征求意见稿技术审查会，与会专家组听取了标准主编单位所作的标准文本和编制说明的内容介绍，经质询、讨论，形成以下审查意见：

- 一、标准主编单位提供的材料齐全、内容完整。
- 二、标准主编单位对国内外方法标准及文献进行了充分调研。
- 三、标准定位准确，技术路线合理可行，方法验证内容完善。

专家组通过该标准征求意见稿的技术审查。建议按照以下意见修改完善后，提请公开征求意见：

- 1、标准名称修改为《水质 铝的测定 石墨炉原子吸收分光光度法》；
- 2、进一步完善样品消解的相关内容，增加消解后试样的处理要求；
- 3、完善标准曲线的建立，进一步确认曲线的线性范围；
- 4、根据试验数据进一步优化仪器测定条件，确认空白值的要求；

5、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》(HJ565—2010)对标准文本和编制说明进行编辑性修改。

2023年11月~2024年7月，标准编制组按照与会专家组提出的具体修改意见和建议，进一步完善了样品消解的相关内容和处理要求，明确了标准曲线的线性范围，根据优化的试验数据进一步确认了空白的相关要求，并按照《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作进一步的编辑性修改。

2 标准制订的必要性分析

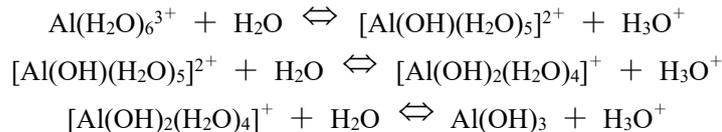
2.1 铝的环境危害

2.1.1 铝的基本理化性质

铝原子序数为 13, 相对原子量为 26.98, 属 IIIA 族金属元素, 熔点 660 °C, 沸点 2467 °C, 密度 2.7 g/cm³ (20 °C)。金属铝呈银白色, 较软易延展, 质量轻, 耐腐蚀, 具良好导电导热性。铝化学性质活泼, 在空气中可被氧钝化。铝是两性金属, 溶于稀硫酸、稀硝酸、盐酸、氢氧化钠和氢氧化钾溶液, 难溶于水。铝是地壳中含量最多的金属元素, 在自然界中主要以氧化铝的形式稳定存在。

岩石侵蚀、土壤渗漏、灰尘沉降、降水、水处理、工业废水是铝进入水体的主要途径。在水中铝离子会发生水解反应, 铝的水解形态随 pH 值变化而具有不同的形态分布, 水解形态大致有三类: 单体羟基形态、片状聚合羟基形态、三维胶体聚合形态(或无定形氢氧化铝溶胶)。

当铝离子溶解于水中时, 首先生成水合铝络离子单体羟基形态, 一般认为是六水分子配位络合的 Al(H₂O)₆³⁺。水合铝络离子在水中发生一系列水解反应, 释放 H⁺ 质子而导致水体 pH 值降低:



在酸性水体中, 铝水解导致水体 pH 值 ≈ 4.0; 而当 pH 值在 4.0~5.5 范围内时, 水体中主要为单体羟基络合形态, 如 Al³⁺、Al(OH)²⁺、Al(OH)₂⁺ 是此时水中优势的水解形态。当 pH 值在 7.0~8.0 范围内时, 水体中铝水解生成物主要是 Al(OH)₃ 沉淀物。而在碱性溶液中, 如 pH 值 ≥ 9.0 时, 铝水解沉淀物会再溶解而生成铝酸阴离子 Al(OH)₄⁻:



同时, 水中单体羟基铝络离子强烈趋于聚合反应, 生成二聚体、低聚体及高聚体等多种聚合形态。例如单体羟基铝 [Al(OH)]²⁺ 在 pH 值升高或 [OH]⁻ 增加时, 会发生缩聚反应而生成二聚体, 其平衡反应为:



当水中 pH 值或 [OH]⁻ 离子继续增加时, 铝的水解聚合反应会继续下去, 生成多种聚合形态, 最终生成 [Al(OH)₃] 无定形沉淀物^[1]。

2.1.2 铝的环境危害

铝在人体内的蓄积毒性发展缓慢而不易察觉, 但过量摄入铝除了损伤中枢神经, 还会损害成骨细胞活性、抑制胃蛋白酶活性、增加尿钙排泄量, 导致骨病、肾病和非缺铁性贫血。自 1989 年起, 世界卫生组织就把铝列为食品污染源之一。我国《食品安全国家标准 食品添加剂使用标准》(GB 2760—2014) 中规定了特定食品中铝的残留量限定值。自 2012 年起, 世界卫生组织国际癌症研究机构便将“铝的生产”列入一类致癌物清单。我国 2013 年新修订的《职业病分类和目录》(国卫疾控发〔2013〕48 号) 文件将铝尘肺作为职业性尘

肺病。

在输水过程中，部分铝可沉淀在管网中（尤其在水流缓慢时），也可与水中铁、锰、二氧化硅、有机物和微生物等结合形成沉淀，使水中铝的含量降低。如果水流突然变化，沉淀会再次进入水中，使水不能饮用。输水中存在大量铝时，铁在很低的浓度下就能使水变色。

水体中铝含量增加，将使大量有机物凝聚，致水生动物因营养匮乏而死亡。铝能使磷沉淀而导致植物缺磷，可与细胞壁内果胶结合而抑制植物吸收水分和营养。铝易以氢氧化铝形态沉积在鱼鳃内导致鱼类因含盐浓度失调而死亡。

2.2 相关生态环境标准和环境管理工作的需要

2.2.1 生态环境质量标准与污染物排放标准等对水质铝的监测要求

目前，我国生态环境质量标准中《地下水质量标准》（GB/T 14848—2017）、污染物排放标准中《电镀污染物排放标准》（GB 21900—2008）均对水质铝含量有限值要求。但是现行《铝工业污染物排放标准》（GB 25465—2010）及其修改单暂未对铝含量提出监测要求，还有其它如水处理、冶金、钢铁、石油、纺织等工业废水方面均未规定铝的最高允许排放浓度。另外，《海水水质标准》（GB 3097—1997）尚无铝含量监测要求。

对铝测定方法的研究，可为以后水中铝的环境质量标准和污水排放标准的制修订提供技术支持，为环境监测部门提供配套方法依据，对于环境评价、监督监测、低浓度的污染源总量控制和生态毒理学研究均具有重要意义。

国内相关生态环境质量标准、污染物排放标准水中铝的限值见表 1。

表 1 国内相关生态环境质量标准、污染物排放标准水中铝的限值

序号	标准名称	污染物项目	铝的标准限值（单位：mg/L）	
1	地下水质量标准 (GB/T 14848—2017)	铝	I类	≤0.01
			II类	≤0.05
			III类	≤0.2
			IV类	≤0.5
			V类	>0.5
2	电镀污染物排放标准 (GB 21900—2008)	总铝	现有企业车间或生产设施 废水排放口水污染物排放限值	≤5.0
			新建企业车间或生产设施 废水排放口水污染物排放限值	≤3.0
			特别保护地区车间或生产设施 废水排放口水企业水污染物排放限值	≤2.0

国内其它部门制订的水中铝含量限值标准包括：国家卫生健康委员会的《生活饮用水卫生标准》（GB 5749—2022）、国家住房和城乡建设部的《城市供水水质标准》（CJ/T 206—2005）及《饮用净水水质标准》（CJ 94—2005）对铝含量的标准限值均为≤0.2 mg/L。

国外的饮用水中铝含量限值标准：世界卫生组织《饮用水质量准则.第四版（Guidelines for Drinking-water Quality. Fourth Edition）》、美国环境保护局《2018 版饮用水标准和健康

咨询（2018 Edition of the Drinking Water Standards and Health Advisories）》、欧盟《Council Directive 98/83/EC on the Quality of Water Intended for Human Consumption（欧盟饮用水水质指令第 98/83/EC 号）》对铝含量的标准限值均为 ≤ 0.2 mg/L。

2.2.2 生态环境管理重点工作涉及的铝的监测要求

自 2011 年起，根据生态环境部《重金属污染综合防治“十二五”规划》（2011 年）、《“十三五”生态环境保护规划》（2016 年）、《关于进一步加强重金属污染防治的意见》（2022 年），部分省市在重金属污染源监测中对某些涉重企业（尤其是电镀行业）的典型水污染物排放管理中设置了铝的监测和控制要求。

2.2.3 生态毒理学涉及的铝的监测要求

美国环境保护局依据毒理学数据库（<http://www.epa.gov/ecotox/>）制订了《2018 淡水水生生物水质基准-铝（2018 Final Aquatic Life Criteria for Aluminum in Freshwater）》，其中推荐了淡水中铝的水生生物 1 h 急性毒性平均浓度为 $1 \mu\text{g/L} \sim 4800 \mu\text{g/L}$ 和 4 天慢性毒性平均浓度为 $0.63 \mu\text{g/L} \sim 3200 \mu\text{g/L}$ （随现场 pH 值、总硬度、可溶性有机碳等水化学条件变化）。

2.3 现行环境监测分析方法标准的实施情况

现行环境监测分析方法标准中测定水中铝的主要有《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）和《水质 65 种元素的测定 电感耦合等离子体质谱法》（HJ 700—2014），生态环境部门尚未制订石墨炉原子吸收分光光度法测定水中铝含量的标准。

现行水中铝分析方法的实施情况见表 2。

表 2 现行水中铝的分析方法的实施情况

分析方法类别	现行标准方法编号	实施情况
分光光度法	① GB 8538—2022 中 31.1 和 GB/T 5750.6—2023 中 4.1 均采用铬天青 S 分光光度法； ② GB 8538—2022 中 31.2 和 DL/T 502.10—2006 均采用铝试剂分光光度法； ③ GB/T 12154—2008 和 DL/T 502.9—2006 及 HG/T 3525—2003 均采用邻苯二酚紫分光光度法； ④ GB/T 5750.6—2023 中 4.2 采用水杨基荧光酮-氯代十六烷基吡啶分光光度法。	成本较低，但步骤复杂：常采用的分光光度法仪器简单，运行费用较低，便于推广，可被众多国内分析测试机构广泛采用；但其使用试剂较多，过程复杂繁琐，且易受共有成分铁及碱金属、碱土金属元素干扰，一般还要采取样品预分离措施和控制样品的 pH 值和显色温度。
笑气-乙炔直接火焰原子吸收法	GB/T 23837—2009 中第 3 部分。	国外成熟方法，国内应用不多：需要更换高温优质燃烧头，气路要求高，操作不当易回火爆炸，需注意安全问题；使用的笑气-乙炔焰废气有毒，燃烧速度快，噪音高，极易积碳，需要间歇清理，不适用于大批量样品分析；同时国内合适的笑气气源供应点较少，成本不低，不便于推广，故在国内应用不多。
空气-乙炔间接火焰原子吸收法	① GB21900—2008 附录 A； ② 《水和废水监测分析方法》（第四版）中 3.4.2.2。	间接法，但操作步骤稍多：利用铜络合物置换反应，间接测定空气乙炔焰中难于原子化的铝，在分离干扰物质后实验效果优良，且仪器设备投资和运转成本较低；但该间接火焰法对水浴时间与温度、萃取时间、萃取后静置时间等步骤要求较多，建议实验优化测试条件。
石墨炉原子吸收分光光度法	① GB/T 5750.6—2023 中 4.3； ② GB 8538—2022 中 31.3； ③ GB/T 23837—2009 中第 4 部分； ④ HG/T 5168—2017。	国内外应用较多，生态环境部门未制订该方法：GB/T 5750.6—2023 适用于生活饮用水和水源水，GB 8538—2022 适用于饮用天然矿泉水，石墨管需要涂钼，操作较麻烦，质量保证和质量监督措施不足；HG/T 5168—2017 适用于锅炉用水和冷却水；GB/T 23837—2009 常用于工业循环冷却水，仪器条件参数不明确，缺少常用的微波消解前处理方法。
ICP-AES 法	① HJ 776—2015； ② GB 21900—2008 附录 B； ③ GB/T 5750.6—2023 中 4.4。	ICP-AES 成本较高，ICP-MS 运行成本更昂贵：两种仪器的分析方法均操作简便，分析效果优良，但仪器设备投资和运转成本相当高或昂贵，对使用者技术水平要求较高。
ICP-MS 法	① HJ 700—2014； ② GB/T 5750.6—2023 中 4.5。	
注：ICP-AES——电感耦合等离子体发射光谱法；ICP-MS——电感耦合等离子体质谱法。		

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

国际上水体中铝的分析方法主要有分光光度法、笑气-乙炔火焰原子吸收法、石墨炉原子吸收分光光度法、电感耦合等离子发射光谱法（ICP-AES）、电感耦合等离子发射质谱法（ICP-MS）等。

国际标准组织的 ISO 10566—1994、日本工业标准 JIS K 0400-58-10-1998 均采用邻苯二酚紫分光光度法测定水中铝，检出限为 20 $\mu\text{g/L}$ （25 ml 样品，50 mm 比色皿）。

国际标准组织的 ISO 12020—1997、欧洲标准 EN ISO 12020—2000 采用两种方法，分别为笑气-乙炔火焰原子吸收法（测量范围为 5 mg/L~100 mg/L）和石墨炉原子吸收分光光度法（测量范围为 10 $\mu\text{g/L}$ ~100 $\mu\text{g/L}$ ）测定水中铝。

美国环境保护局 EPA Method 202.1（1978）、美国公共卫生协会 APHA Section 3111D（24th edition, 2023）、美国材料试验协会 ASTM D857—2007、日本 JIS K 0102—2016 中 58.2 部分均采用笑气-乙炔火焰原子吸收法测定水中铝，检出限为 0.1 mg/L（309.3 nm）；美国环境保护局 EPA Method SW—846 Method 7000B（2007）也用该方法分析固废样品。

国际标准组织的 ISO 15586—2003、欧洲标准 EN ISO 15586—2003 采用石墨炉原子吸收分光光度法测定水中铝，进样量 20 μl 时检出限为 1 $\mu\text{g/L}$ ，测量范围为 6 $\mu\text{g/L}$ ~60 $\mu\text{g/L}$ 。

美国环境保护局 EPA Method 202.2（1978）、美国公共卫生协会 APHA Section 3113B（24th edition, 2023）、日本工业标准 JIS K 0102—2016 中 58.3 部分亦采用石墨炉原子吸收分光光度法测定水中铝，检出限为 3 $\mu\text{g/L}$ （进样量 20 μl ，309.3 nm），测量范围为 20 $\mu\text{g/L}$ ~200 $\mu\text{g/L}$ 。

国际标准组织的 ISO 11885—2007、欧洲标准 EN ISO 11885—2009、美国环境保护局 EPA Method 200.7（1994）采用电感耦合等离子发射光谱法（ICP-AES）测定水中铝，检出限为 17 $\mu\text{g/L}$ ~100 $\mu\text{g/L}$ （308.215 nm），美国环境保护局 EPA SW—846 Method 6010B（1996）也用该方法分析固废样品。

美国环境保护局 EPA Method 200.8（1994）、美国公共卫生协会 APHA Section 3125B（24th edition, 2023）、日本 JIS K 0102—2016 中 58.5 部分均采用电感耦合等离子发射质谱法（ICP-MS）测定铝，检出限为 0.03 $\mu\text{g/L}$ ~2 $\mu\text{g/L}$ 。

目前国外水体中铝的主要分析方法见表 3。

表 3 国外水体中铝的主要测定方法

序号	标准编号	分析方法	检出限或测量范围
1	ISO 10566—1994、 JIS K 0400-58-10-1998	邻苯二酚紫分光光度法	20 $\mu\text{g/L}$ （25 ml 样品，50 mm 比色皿）， 最大 100 $\mu\text{g/L}$ （50 mm 比色皿）
2	ISO 12020—1997、 EN ISO 12020—2000	笑气-乙炔火焰原子吸收法	5 mg/L~100 mg/L
		石墨炉原子吸收法	10 $\mu\text{g/L}$ ~100 $\mu\text{g/L}$ （20 μl ）
3	ISO 15586—2003、 EN ISO 15586—2003	石墨炉原子吸收法	1 $\mu\text{g/L}$ （20 μl ）
			6 $\mu\text{g/L}$ ~60 $\mu\text{g/L}$

序号	标准编号	分析方法	检出限或测量范围
4	ISO 11885—2007、 EN ISO 11885—2009	电感耦合等离子发射光谱法 (ICP-AES)	径向 1 µg/L、轴向 2 µg/L (167.079 nm) 径向 100 µg/L、轴向 17 µg/L (308.215 nm) 径向 10 µg/L、轴向 6 µg/L (396.152 nm)
5	EPA Method 200.5 (2003)	轴向观测电感耦合等离子发射光谱法 (ICP-AES)	仪器 3 µg/L (308.215 nm) 方法 2.2 µg/L (308.215 nm) 报告 4.9 µg/L (308.215 nm)
6	EPA Method 200.7 (1994)	电感耦合等离子发射光谱法 (ICP-AES)	45 µg/L (308.215 nm)
7	EPA Method 200.8 (1994)	电感耦合等离子发射质谱法 (ICP-MS)	1.0 µg/L (扫描模式) 1.7 µg/L (选择性离子监控模式)
8	EPA Method 200.9 (2001)	恒温平台石墨炉原子吸收法	7.8 µg/L (20 µl)
9	EPA Method 200.15 (1994)	超声喷雾吸入电感耦合等离子发射光谱法 (ICP-AES)	检出限 1 µg/L (308.215 nm)
10	EPA Method 202.1 (1978)	笑气-乙炔火焰原子吸收法	0.1 mg/L (309.3 nm) 5 mg/L~50 mg/L
11	EPA Method 202.2 (1978)	石墨炉原子吸收法	3 µg/L (20 µl, 309.3 nm) 20 µg/L~200 µg/L
12	EPA SW—846 Method 6010B (1996)	电感耦合等离子发射光谱法 (ICP-AES)	30 µg/L (308.215 nm)
13	EPA SW—846 Method 7000B (2007)	笑气-乙炔火焰原子吸收法	0.1 mg/L (308.215 nm)
14	ASTM D857—2007	笑气-乙炔火焰原子吸收法	0.5 mg/L~50 mg/L
15	APHA 3111D (24th edition, 2023)	笑气-乙炔火焰原子吸收法	0.1 mg/L (309.3 nm) 5 mg/L~100 mg/L
16	APHA 3113B (24th edition, 2023)	石墨炉原子吸收法	3 µg/L (20 µl, 309.3 nm) 20 µg/L~200 µg/L
17	APHA 3120B (24th edition, 2023)	电感耦合等离子发射光谱法 (ICP-AES)	40 µg/L (308.22 nm)
18	APHA 3125B (24th edition, 2023)	电感耦合等离子发射质谱法 (ICP-MS)	0.03 µg/L
19	JIS K 0102 — 2016 中 58.1 部分	8-羟基喹啉和三氯甲烷萃取 后采用分光光度法	5 µg/L~50 µg/L
20	JIS K 0102 — 2016 中 58.2 部分	笑气-乙炔火焰原子吸收法	5 mg/L~100 mg/L (309.3 nm)
21	JIS K 0102 — 2016 中 58.3 部分	石墨炉原子吸收法	20 µg/L~200 µg/L (309.3 nm)
22	JIS K 0102 — 2016 中 58.4 部分	电感耦合等离子发射光谱法 (ICP-AES)	80 µg/L~4000 µg/L (309.271 nm)
23	JIS K 0102 — 2016 中 58.5 部分	电感耦合等离子发射质谱法 (ICP-MS)	0.5 µg/L~500 µg/L

3.2 国内相关分析方法研究

国内水体中铝的分析方法主要为分光光度法、石墨炉原子吸收分光光度法、间接火焰原子吸收法、电感耦合等离子发射光谱法 (ICP-AES)、电感耦合等离子发射质谱法 (ICP-MS)。

《锅炉用水和冷却水分析方法》(GB/T 12154—2008)、《火力发电厂水汽分析方法 第 9 部分: 铝的测定》(DL/T 502.9—2006)、《工业循环冷却水中铝离子的测定》(HG/T 3525—2003) 均采用邻苯二酚紫分光光度法, 铝的测量范围为 0.002 mg/L~0.500 mg/L。

《火力发电厂水汽分析方法 第 10 部分: 铝的测定》(DL/T 502.10—2006)、《煤矿水中铝离子的测定方法》(MT/T 373—2005) 和《食品安全国家标准 饮用天然矿泉水检验方法》(GB 8538—2022) 均采用铝试剂分光光度法测定铝, 测量范围为 0.02 mg/L~1.00 mg/L (取样 25 ml)。

《生活饮用水标准检验方法 第 6 部分: 金属和类金属指标》(GB/T 5750.6—2023) 和《食品安全国家标准 饮用天然矿泉水检验方法》(GB 8538—2022) 均有采用铬天青 S 分光光度法测定水中的铝, GB/T 5750.6—2023 铝最低检测质量浓度、GB 8538—2022 定量限均为 0.008 mg/L (取样 25 ml); 此外, 两个标准规定了无火焰原子吸收分光光度法 (石墨炉原子吸收光谱法) 测定水中铝的方法, GB/T 5750.6—2023 最低检测质量浓度为 0.010 mg/L (进样量为 20 μ l), GB 8538—2022 定量限为 0.0029 mg/L (进样量为 20 μ l)。

《锅炉用水和冷却水分析方法 痕量铜、铁、锌、铝的测定 石墨炉原子吸收光谱法》(HG/T 5168—2017), 其中, 利用石墨炉原子吸收分光光度法测定锅炉用水和冷却水中铝的测量范围为 0.1 μ g/L~100 μ g/L。

《工业循环冷却水中铝离子的测定 原子吸收光谱法》(GB/T 23837—2009), 利用石墨炉原子吸收分光光度法测定工业循环冷却水中铝的测量范围为 0.1 μ g/L~100 μ g/L。

《工业循环冷却水中铝离子的测定 原子吸收光谱法》(GB/T 23837—2009), 可采用 ($\text{N}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_2$) 火焰原子吸收光谱法测定工业循环冷却水中的铝, 测量范围为 5 mg/L~100 mg/L。

《电镀污染物排放标准》(GB 21900—2008) 附录 A 和《水和废水监测分析方法》(2002 年第四版, 国家环境保护总局) 采用间接火焰原子吸收法测定水中铝, 测量范围为 0.1 mg/L~0.8 mg/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) 中铝的检出限分别为 0.009 mg/L (水平观测) 和 0.07 mg/L (垂直观测); 《生活饮用水标准检验方法 金属指标 第 6 部分: 金属和类金属指标》(GB/T 5750.6—2023)、《电镀污染物排放标准》(GB 21900—2008) 附录 B、《水和废水监测分析方法》(2002 年第四版, 国家环境保护总局) 也采用电感耦合等离子发射光谱法 (ICP-AES), 铝的检出限分别为 40 μ g/L (308.22 nm)、0.1 mg/L (308.21 nm) 和 0.09 mg/L (396.15 nm)。

《水质 65 种元素的测定 电感耦合等离子体质谱法》(HJ 700—2014)、《生活饮用水标准检验方法 第 6 部分: 金属和类金属指标》(GB/T 5750.6—2023) 均采用电感耦合等离子体质谱法 (ICP-MS), 铝的检出限分别为 1.15 μ g/L 和 1.2 μ g/L。

水中铝的前处理可采用《水质 金属总量的消解 硝酸消解法》（HJ 677—2013）或者《水质 金属总量的消解 微波消解法》（HJ 678—2013）中的方法。

目前国内水体等相关介质中铝的主要分析方法见表 4。

表 4 我国现有水体等相关介质中铝分析标准比较

序号	标准名称及编号	分析方法	检出限（最低检测质量或最低检测质量浓度）、测量范围
1	生活饮用水标准检验方法 第 6 部分：金属和类金属指标（GB/T 5750.6—2023）中 4.1~4.5	铬天青 S 分光光度法	最低检测质量 0.2 μg，最低检测质量浓度 0.008 mg/L（25 ml）。
		水杨基荧光酮-氯代十六烷基吡啶分光光度法	最低检测质量 0.2 μg，最低检测质量浓度 0.02 mg/L（10 ml）。
		无火焰原子吸收分光光度法	最低检测质量 0.2 ng，最低检测质量浓度 10 μg/L（20 μl），测量范围 10 μg/L~50 μg/L。
		电感耦合等离子体发射光谱法（ICP-AES）	最低检测质量浓度 40 μg/L（308.22 nm）。
		电感耦合等离子体质谱法（ICP-MS）	最低检测质量浓度 1.2 μg/L。
2	电镀污染物排放标准（GB 21900—2008 附录 A 和附录 B）	附录 A 水质 铝的测定 间接火焰原子吸收法	测量范围 0.1 mg/L~0.8 mg/L。
		附录 B 水质 铝的测定 电感耦合等离子体发射光谱法（ICP-AES）	检出限 0.1 mg/L（308.21 nm）； 检出限 0.09 mg/L（396.15 nm）。
3	食品安全国家标准 饮用天然矿泉水检验方法（GB 8538—2022）中 31.1~31.3	铬天青 S 分光光度法	定量限 0.008 mg/L（25 ml），测量范围 0.008 mg/L~0.200 mg/L。
		铝试剂分光光度法	定量限 0.02 mg/L（25 ml），测量范围 0.02 mg/L~1.00 mg/L。
		石墨炉原子吸收光谱法	定量限 2.9 μg/L（20 μl），测量范围 20 μg/L~50 μg/L。
4	锅炉用水和冷却水分析方法（GB/T 12154—2008）	全铝的测定 邻苯二酚紫分光光度法	测量范围 0.002 mg/L~0.500 mg/L。
5	工业循环冷却水中铝离子的测定 原子吸收光谱法（GB/T 23837—2009）	（N ₂ O/C ₂ H ₂ ）火焰原子吸收光谱法	测量范围 5 mg/L~100 mg/L。
		石墨炉原子吸收光谱法	测量范围 10 μg/L~100 μg/L。
6	工业循环冷却水中铝离子的测定（HG/T 3525—2003）	邻苯二酚紫分光光度法	测量范围 0.002 mg/L~0.500 mg/L。
7	锅炉用水和冷却水分析方法 痕量铜、铁、锌、铝的测定 石墨炉原子吸收光谱法（HG/T 5168）	石墨炉原子吸收光谱法	测量范围 0.1 μg/L~100 μg/L。

序号	标准名称及编号	分析方法	检出限（最低检测质量或最低检测质量浓度）、测量范围
	—2017)		
8	尿中铝的测定 石墨炉原子吸收光谱法 (GBZ/T 304—2018)	石墨炉原子吸收光谱法	检出限为 2.50 μg/L，定量下限为 8.25 μg/L（以尿样稀释 5 倍计），测定范围为 8.25 μg/L~250.0 μg/L。
9	火力发电厂水汽分析方法 第 9 部分:铝的测定 (DL/T 502.9—2006)	邻苯二酚紫分光光度法	测量范围 0.002 mg/L~0.500 mg/L。
10	火力发电厂水汽分析方法 第 10 部分:铝的测定 (DL/T 502.10—2006)	铝试剂分光光度法	测量范围 0.02 mg/L~1.00 mg/L。
11	煤矿水中铝离子的测定方法 (MT/T 373—2005)	铝试剂比色法	测量范围 0.05 mg/L~1.00 mg/L (25 ml)。
12	水和废水监测分析方法 (第四版)国家环境保护总局 (2002 年)	电感耦合等离子发射光谱法 (ICP-AES)	检出限 0.1 mg/L (308.21 nm) ; 检出限 0.09 mg/L (396.15 nm)。
		间接火焰原子吸收法	测量范围 0.1 mg/L~0.8 mg/L
13	水中铝之检验法 (台湾) (CNS 5861—1980)	荧光分析法	测量范围 1 μg/L~5 μg/L。
14	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)	电感耦合等离子发射光谱法 (ICP-AES)	检出限 0.009 mg/L (水平观测) ; 检出限 0.07 mg/L (垂直观测)。
15	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 (ICP-MS)	检出限 1.15 μg/L。

3.3 文献资料研究

为了进一步提高测铝的灵敏度，减少和改善基体干扰，国际上主要联合运用了平台、基体改进、表面涂层、塞曼效应 (Zeeman) 扣除背景、梯度升温 and 精确的自动进样技术开展石墨炉原子吸收法测定铝的研究^[2]。Shaw 和 Ottaway^[3]用普通石墨管测定了 2 mg/L 的铝，相对标准偏差为 7%。Halls^[4]等在测定透析液中铝时研究了基体、酸度和石墨炉的影响，实验表明，硝酸的加入可使铝回收率大大增加，1%的硝酸可改善基体影响。硫酸也具有同样的作用，但对于常规分析，硝酸优于硫酸，因为硫酸粘度大，难转移。Taddia^[5]等研究了孔隙更小的热解涂层石墨管，发现其可避免试样对管内的渗透，加热时几乎只是表面蒸发，即所谓理想 S 型微粒蒸发，灰化阶段的干扰物相对减少，有利于克服共存元素的干扰。Taddia 用 L'vov 平台降低石墨炉法测定硅中铝时所遇到的干扰，并指出热解涂层石墨管与 L'vov 平台结合一起使用时，在不降低精度的同时可将基体干扰降低至最低。热解石墨管及 L'vov 平台加入基体改进剂后，不需基体分离即可直接测定铝，一方面能消除基体变化对分析信号的干扰，提高分析灵敏度，另一方面也克服了共存元素的干扰^[6]。

国内也有许多学者对石墨炉测定开展了研究。刘克克^[7]通过优化分析线、磁场、石墨炉

的升温程序等实验条件，改进石墨炉原子吸收光谱法测定食品中铝的方法。李墨^[8]选择质量分数为 0.1% 的硝酸镁为基体改进剂，筛选最佳石墨炉原子吸收分析条件对生活水中铝含量进行测定。苏燕玲^[9]分别采用铬天青 S 分光光度法及石墨炉原子吸收法对水中的金属铝进行测定方法和条件的探讨，比较分析两种方法对质控盲样的测定。杨姜^[10]选择硝酸镁作为基改剂，成功地用石墨炉原子吸收分光光度法直接测定了饮用水中的铝元素。李艳蕾^[11]使用石墨炉原子吸收标准加入法考察复方氨基酸注射液中铝元素残留量。孙敏^[12]探讨了采用石墨炉原子吸收法测定饮用水中铝含量时热解涂钨石墨管的制备方法和硝酸镁基体改进剂的用量，以及热解涂钨石墨管的原子吸收分光光度法的仪器工作条件。孙杰^[13]开展了微波消解-石墨炉原子吸收法测定水产品中铝的研究。

3.4 与本标准之间的关系

本标准是在综合考虑上述方法特点及应用情况的基础上，根据当前我国环境监测技术的发展和环境监测站技术装备水平，开展石墨炉原子吸收分光光度法测定水中铝的研究。

(1) “可溶性铝”和“总铝”的定义来源及制备方法，主要参考：GB 3838—2002 修订说明、GB/T 5750.2—2023、《国家地表水环境质量监测网监测任务作业指导书（试行）》、HJ 677—2013、HJ 678—2013、HJ 700—2014、HJ 776—2015、ISO 12020—1997、ISO 15586—2003、EPA Method 200.9 等标准。

(2) 标准溶液的保存，主要参考 ISO 15586—2003 和 EPA Method 200.9。

(3) 样品采集和保存，主要参考 HJ 493、HJ 91.1、HJ 91.2、HJ 164，经实验验证后确认样品保存时间。

(4) 消解试剂的选择，主要参考 EPA Method 7010 中 4.9 部分：“在石墨炉中进行的阴离子干扰研究表明，在非等温条件下首选硝酸盐阴离子，硝酸更适用于任何消解或溶解步骤。当需要除硝酸外的另一种酸时应使用最低量，尤其适用于盐酸，也一定程度上适用于硫酸和磷酸。”消解方法参考了 HJ 677—2013、HJ 678—2013 等标准。

(5) 仪器方法性能参数及分析测试程序，主要参考 GB/T 5750.6、EPA Method 200.2、ISO 15586—2003（仪器测量参数优化、标准溶液配制、校准曲线的绘制、进样体积、测定范围、背景校正、基体改进剂选择、升温程序等）。

(6) 基体改进剂（主要包括硝酸镁、钨盐、磷酸二氢铵、硝酸钨-硝酸镁混合液等）的选择和配制等，参考 GB/T 5750.6—2023、ISO 15586—2003 等标准。

(7) 干扰试验，参考 ISO 12020—1997 中 2.1 与 3.1 中离子干扰部分，着重做了干扰实验；借鉴 GB/T 23837—2009 增加了共存离子干扰及消除部分。

(8) 质量保证和控制，主要参考 EPA Method 200.2、EPA Method 200.9、ISO 15586—2003 等标准中关于空白、精密度、加标回收率、校准曲线中间点检查、标准加入法计算及运用等的要求。

(9) 实验室安全，主要参考 EPA Method 200.9 中 5.1 中关于实验室安全的规定：“浓硝酸和浓盐酸会强烈刺激皮肤和黏膜，试剂应该在通风橱中使用；如果眼睛和皮肤接触到，应用大量的清水清洗，工作过程中应佩戴防护眼镜、穿上防护服。”

本标准与主要参考标准的具体比较见表 5。

表 5 本标准与主要参考标准比较

方法名称 方法参数	EPA Method 202.2	EPA Method 200.9	ISO 12020—1997 中 3 GB/T 23837—2009 中 4	ISO 15586—2003 HG/T 5168—2017	GB/T 5750.6—2023 中 4.3 GB 8538—2022 中 31.3	本标准制订主要内容
术语和定义	/	定义了可溶性铝和总可回收铝	ISO 12020-1997 定义了可溶性铝和消解溶液	ISO 15586-2003 定义了金属的未过滤、可溶性、消解溶液	/	定义了可溶性铝和总铝
适用范围	/	地下水、地表水、饮用水、雨水径流、工业废水、生活污水、沉积物；也应用于沉积物、生物固体（城市污水污泥）和土壤中总可回收铝的测定	ISO 12020-1997 适用于水和废水； GB/T 23837-2009 适用于工业循环冷却水，也适用于水和废水	ISO 15586-2003 适用于地表水、地下水、饮用水、废水、沉积物； HG/T 5168-2017 适用于锅炉用水和冷却水	GB/T 5750.6-2023 适用生活饮用水及其水源水； GB 8538-2022 适用饮用天然矿泉水	地表水、地下水、生活污水、工业废水
波长	309.3 nm	309.3 nm	309.3 nm	309.3 nm（可用不同灵敏度的替代波长）	309.3 nm	实验选择 309.3 nm
特征浓度	/	/	/	ISO 15586-2003 为 10 pg	/	实验 10 pg
检出限	3 µg/L	7.8 µg/L（恒温平台）	报告数值近似到 1 µg/L	ISO 15586-2003 的检出限 1 µg/L	GB/T 5750.6-2023 中 4.3 的最低检测质量 0.2 ng，最低检测质量浓度 10 µg/L（进样量 20 µl）； GB 8538-2022 中 31.3 的的定量限 2.9 µg/L	实验检出限 2 µg/L，测定下限 8 µg/L
标准曲线（简称标曲）系列	20 µg/L~ 200 µg/L	/	10 µg/L~100 µg/L	ISO 15586-2003 标准曲线 6 µg/L~60 µg/L； HG/T 5168-2017 的测定范	10 µg/L~50 µg/L	实验推荐 5 µg/L~25 µg/L

方法名称 方法参数	EPA Method 202.2	EPA Method 200.9	ISO 12020—1997 中 3 GB/T 23837—2009 中 4	ISO 15586—2003 HG/T 5168—2017	GB/T 5750.6—2023 中 4.3 GB 8538—2022 中 31.3	本标准制订主要内容
				围 0.1 µg/L~100 µg/L		
定容酸度 (v/v)	0.5%	1%	1%	0.5%	1%	综合考虑 0.5%
样品进样量	20 µl	20 µl	/	20 µl	20 µl	综合考虑 20 µl
基体改进剂 (简称基改) 含量	/	硝酸钡+硝酸镁混合溶液 (100 ml 含 300 mg 钡和 200 mg 硝酸镁)	硝酸镁溶液 (500 mg/100 ml)	ISO 15586—2003 为硝酸镁溶液 (10 µl 含 50 µg 硝酸镁); 或硝酸钡+硝酸镁混合溶液 (10 µl 含 15 µg 钡和 10 µg 硝酸镁)	硝酸镁溶液 (5 g/100 ml)	实验结果 0.05% 硝酸镁溶液 (50 mg/100 ml) 吸光度最高
基改进样量	/	15 µg 钡+10 µg 硝酸镁	10 µl 硝酸镁溶液	ISO 15586—2003 为 10 µl 硝酸镁溶液或 10 µl 硝酸钡+硝酸镁混合溶液	10 ml 样品, 加入 0.1 ml 的硝酸镁溶液	20 µl 样品外加 5 µl 的硝酸镁基改
狭缝宽度	/	0.7 nm	/	0.7 nm	/	实验 0.5 nm
灯电流	/	/	/	/	/	实验 10 mA
干燥温度	125 °C	120 °C	/	/	120 °C	85 °C~120 °C
干燥时间	30 s	/	/	/	30 s	实验结果 50 s
灰化温度	1300 °C	1700 °C	/	ISO 1558—20036 中: 无基改 1400 °C; 硝酸钡+硝酸镁混合基改 1700 °C; 硝酸镁基改 1700 °C	硝酸镁基改 1400 °C	实验结果加硝酸镁基改为 1700 °C
灰化时间	30 s	/	/	/	30 s	实验结果 30 s。
原子化温度	2700 °C	2600 °C	/	ISO 15586—2003 中: 无基改 2500 °C; 硝酸钡+硝酸镁混合基改 2350 °C; 硝酸	硝酸镁基改 2400 °C	实验结果纵向加热石墨炉加硝酸镁基改 2700 °C (横向加热石墨炉低 200 °C~

方法名称 方法参数	EPA Method 202.2	EPA Method 200.9	ISO 12020—1997 中 3 GB/T 23837—2009 中 4	ISO 15586—2003 HG/T 5168—2017	GB/T 5750.6—2023 中 4.3 GB 8538—2022 中 31.3	本标准制订主要内容
				镁基改 2400 °C		400 °C)
原子化时间	10 s	/	/	/	5 s	实验结果 5 s
石墨管	/	/	使用热解涂层石墨管和应用平台技术具有优势	ISO 15586—2003 中：热解涂层平台更适用于高挥发性和中等挥发性元素	涂钽石墨管	常用热解涂层石墨管灵敏度高，有碳化层保护，涂钽石墨管难制备不采用
干扰离子	可能氯离子和氮气吹扫抑制铝信号，避免使用卤化物酸和氮气作为吹扫气体	主要为光谱干扰、基体干扰、记忆效应；首选硝酸消解，当使用盐酸时用适当的基体改进剂减少氯离子蒸汽态干扰	铁、铜、镍、钴、镉、铅、的阈值为 100 mg/L；钠、钾、钙、氯化物、硫酸盐、磷酸盐的阈值为 1000 mg/L；氟即使在低浓度下也会导致信号抑制	ISO 15586—2003 中：高浓度氯化物可能导致低结果，因为许多元素挥发性增加和分析物在热解步骤中可能发生损失；基质效应可通过优化温度程序、使用热解涂层管和平台、使用基体改进剂、标准添加技术和使用背景校正来部分或完全克服	GB/T 5750.6 — 2023 中 4.3 描述为水中共存离子一般不产生干扰	参考了 ISO 12020—1997 和 GB/T 5750.6 — 2023 的 4.3，通过实验筛选了钠、钾、钙、铁、锰、铜、镍、锌、钴、镉、铅、锡、铬和氯化物、硝酸盐、硫酸盐的干扰浓度
标准溶液的保存	/	/	/	ISO 15586—2003 中标准储备液保存：1000 mg/L 可保存 1 年，10 mg/L 或 1 mg/L 可保存 6 个月，低于 1 mg/l 的校准溶液使用不超过 1 个月	/	实验及参考 ISO 15586—2003
样品采集保存	/	可溶性金属，通过 0.45 μm 囊式滤器过滤，用 (1+1)	可溶性铝通过 0.45 μm 滤膜过滤，每 1000 ml 水样	ISO 1558—20036 中：加酸保存(未过滤)，在分	/	参考 HJ 493—2009，可溶性铝样品，先经 0.45 μm 微孔

方法名称 方法参数	EPA Method 202.2	EPA Method 200.9	ISO 12020—1997 中 3 GB/T 23837—2009 中 4	ISO 15586—2003 HG/T 5168—2017	GB/T 5750.6—2023 中 4.3 GB 8538—2022 中 31.3	本标准制订主要内容
		硝酸酸化至 pH<2; 总可回收金属, 不过滤直接 用 (1+1) 硝酸酸化至 pH< 2, 通常每升样品加 3 ml (1 +1) 硝酸 (pH>12 高碱样 品多加酸), 16 小时验证 pH <2 后取样处理或分析	加 1ml 硝酸; 消解样品采集后每 1000 ml 样品加入 1 ml 硝 酸, 消解处理	析之前, 应该让颗粒沉淀; 过滤器过滤(可溶性), 加硝 酸保存滤液; 被酸消化 (消解溶液), 用硝酸或王水消化保存的 样品		滤膜过滤, 加硝酸使 pH 值 为 1~2; 总铝样品, 加硝 酸使 pH 值为 1~2, 消解处 理; 保存 30 d
样品前处理方法	/	可溶性金属: 地下水和地表 水中可溶性分析物滤液移入 50 ml 聚丙烯离心管, 加 (1 +1) 硝酸使硝酸含量达 1% (v/v), 待测; 总可回收金属: 浊度为 1 NTU 的饮用水样直接分 析, 其它取 100 ml 水样加入 2 ml (1+1) 硝酸和 1 ml (1 +1) 盐酸, 85 °C 温和加热 减少至 20 ml, 用表面皿盖住 烧杯轻回流 30 分钟后冷却 定容到 50 ml, 未溶物沉淀过 夜或离心至澄清	在石英玻璃烧杯中, 向 100 ml 匀质样品中加入 1 ml 硝酸和 1 ml 过氧化 氢, 蒸发到潮湿的残留物 中, 用 1 ml 硝酸溶解潮 湿的残渣	ISO 15586—2003 中: 参照 ISO 15587-1 或 ISO 15587-2, 采用王水或硝酸 消解水样的方法	/	参考比较了 EPA Method 200.9、ISO 12020—1997、 ISO 15586—2003、HJ 677 和 HJ 678 等前处理方法制 备样品
质量保证措施	标准加入法	质量保证和控制条款 (空白、 精密度、加标回收、校准曲	质量保证和控制条款 (空 白、精密度、加标回收、	质量保证和控制条款 (空 白、精密度、加标回收、	/	参考 ISO 12020—1997 和 ISO 15586—2003, 制定质

方法名称 方法参数	EPA Method 202.2	EPA Method 200.9	ISO 12020—1997 中 3 GB/T 23837—2009 中 4	ISO 15586—2003 HG/T 5168—2017	GB/T 5750.6—2023 中 4.3 GB 8538—2022 中 31.3	本标准制订主要内容
		线检查、标准加入法等)	校准曲线中间点检查、标准加入法等)	校准曲线中间点检查、标准加入法等)		量保证和控制条款(空白、精密度、加标回收率、校准曲线中间点检查、标准加入法等)

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

本标准依据《生态环境标准管理办法》（生态环境部令〔2020〕第17号）、《国家生态环境标准制修订工作规则》（国环法规〔2020〕4号）和《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168—2020）要求，以国内外最新的标准方法和相关文献研究成果为编制基础，主要参考借鉴了 EPA Method 202.2、EPA Method 200.9、ISO 12020—1997、ISO 15586—2003、GB 5756.6—2023 中 4.3 部分。同时考虑到国内现有监测机构的技术水平、管理水平、经济条件等实际情况，石墨炉原子吸收分光光度法（GFAA）对于痕量元素分析体现出选择性强、灵敏度高、检测限优和光谱干扰少的优势，同时仪器价格相对低廉、维护费用少、分析成本低，使得 GFAA 难以被 ICP-AES 或 ICP-MS 完全替代。

本标准制订基于以下 3 个原则：

（1）方法的检出限和测定范围满足《地下水质量标准》（GB/T 14848—2017）I 类~V 类的 0.01 mg/L~0.5 mg/L 的铝含量限值要求。

（2）方法准确可靠，各项方法特性指标与 EPA Method 202.2、ISO 12020—1997、ISO 15586—2003、GB/T 5750.6—2023 中 4.3 部分，大致相当。采用有证标准物质/标准样品、实际样品分别对本标准方法进行分析验证；选取 6 家通过检验检测机构资质认定、具备验证实验条件的实验室对本标准进行验证。

（3）方法采用经典的原子吸收光谱分析技术，方法操作步骤常规，使用的试剂材料和仪器设备常见。经使用不同类型的仪器（进口和国产的仪器、进口和国产的石墨管耗材）进行验证，方法具有普遍适用性，易于推广使用。

4.2 标准的适用范围和主要技术内容

4.2.1 标准的适用范围

本标准规定了测定水中铝的石墨炉原子吸收分光光度法。

本标准适用于地表水、地下水、生活污水和工业废水中可溶性铝和总铝的测定。

本标准适用范围不建议扩展到海水，原因如下：

海水中铝含量较低。大洋中铝的浓度一般在 0.1 $\mu\text{g/L}$ ~1.5 $\mu\text{g/L}$ （平均浓度 0.7 $\mu\text{g/L}$ ^[14]~^[15]），典型区域文献显示，太平洋、北大西洋、东印度洋的可溶性铝浓度约 0.008 $\mu\text{g/L}$ ~0.9 $\mu\text{g/L}$ ，均低于本标准的方法检出限（2 $\mu\text{g/L}$ ）；中国近海区域可溶性铝浓度约 0.3 $\mu\text{g/L}$ ~4.9 $\mu\text{g/L}$ ，低于本标准的方法测定下限（8 $\mu\text{g/L}$ ），见表 6。

海水中金属分析的前处理方法体系不同。在《2024 年全国海洋生态环境监测工作实施方案》中监测的金属项目铜、铅、镉、铬、镍，其优先推荐方法为电感耦合等离子体质谱法（《海洋监测技术规程 第 1 部分海水》（HY/T 147.1—2013）或通过资质认定的在线预富集-电感耦合等离子体质谱法），其次方法为无火焰（石墨炉）原子吸收分光光度法（《海洋监测规范 第 4 部分：海水分析》（GB 17378.4—2007））。其中电感耦合等离子体质谱法为稀释后标准加入或在线预富集除盐系统法，而无火焰（石墨炉）原子吸收分光光度法需

要螯合萃取后测定。

由于海水中存在大量的 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 等盐类基体，《海洋监测规范 第 4 部分：海水分析》（GB 17378.4—2007）中测定海水中铜、铅、镉、铬、镍等元素的无火焰（石墨炉）原子吸收分光光度法，前处理为通过试剂螯合、萃取、浓缩分离等步骤繁琐的制备方法，以消除各盐类基体干扰，提高待测微量元素的浓度，然后进行测定。而本标准前处理主要采用“逆王水”开展电热板和微波消解，无富集、分离等环节，不能消除盐类基体的干扰，此外，海水中高浓度的氯化钠等对石墨炉原子吸收仪器会产生严重的背景干扰和盐分沉积阻塞进样，以致吸光度和测定结果回收率迅速下降，导致分析过程无法持续。

因此，本标准采用“逆王水”前处理的石墨炉原子吸收法分析海水中铝难以获得准确的结果。

表 6 大洋、近海区域中可溶性铝的浓度

序号	典型区域	时间	可溶性铝浓度换算		参考文献
			浓度 (nmol/dm^3)	浓度 ($\mu\text{g}/\text{L}$)	
1	太平洋	1980 年, 1983 年, 1984 年	0.3~5.0	0.008~0.1	[16]
2	北大西洋	2002 年 10 月	9~25	0.2~0.7	[17]
3	东印度洋	1996 年, 1997 年	1~34	0.03~0.9	[18]
4	渤海	1998 年 9 月~1999 年 4 月	72	1.9	[19]
5	黄海	2000 年 10 月	42	1.1	[20]
6	黄海近海（山东胶州湾）	2011 年 8 月	78~113	2.1~3.1	[21]
7	黄海近海（山东桑沟湾）	2011 年 4 月~2012 年 1 月	18.3~83.2	0.5~2.2	[22]
8	东海近海（闽浙海域）	2007 年 5 月~2008 年 5 月	11~182	0.3~4.9	[23]
9	东海近海（长江口）	2001 年 7 月	170	4.6	[24]
10	东海近海（长江口）	2006 年 6 月~10 月	34~122	0.9~3.3	[25]

4.2.2 标准主要技术内容

本标准技术内容主要包括：样品前处理技术的验证和优化、仪器参数优化、基体改进剂的筛选、仪器升温参数的优化、阴阳离子的干扰、标准加入法的计算及应用、标准曲线的建立、方法检出限、精密度的优化、正确度、质量保证与质量控制和不同实验室的方法验证。

关键内容有 2 点：（1）水体中铝元素的消解方法选择和优化；（2）石墨炉原子吸收分光光度法分析参数的选择，关键在于样品沾污、损失、干扰和记忆效应的消除，其中干扰消除主要通过石墨炉升温程序和基体改进剂优化等手段。

4.3 标准制订的技术路线

（1）本标准制订方案的选择：借鉴了 GB/T 5750.6—2023 中 4.3 方法，参考了 ISO 12020—1997、ISO 15586—2003 中干扰离子成分、采样保存方法、分析测试条件、质量控制措施等内容。

（2）本标准主要技术内容包括：样品前处理技术的验证和优化、仪器参数优化、基体

改进剂的筛选、仪器升温参数的优化、阴阳离子的干扰、标准加入法的计算及应用、标准曲线的绘制、方法检出限、精密度、正确度、质量保证与质量控制和不同实验室的方法验证。

(3) 开展方法比对：将制订后的新方法分别与现行常用的 ICP-AES (HJ 776—2015) 和 ICP-MS (HJ 700—2014) 等生态环境行业标准方法进行了实际样品的方法比对。

具体流程、技术路线见下图 1。

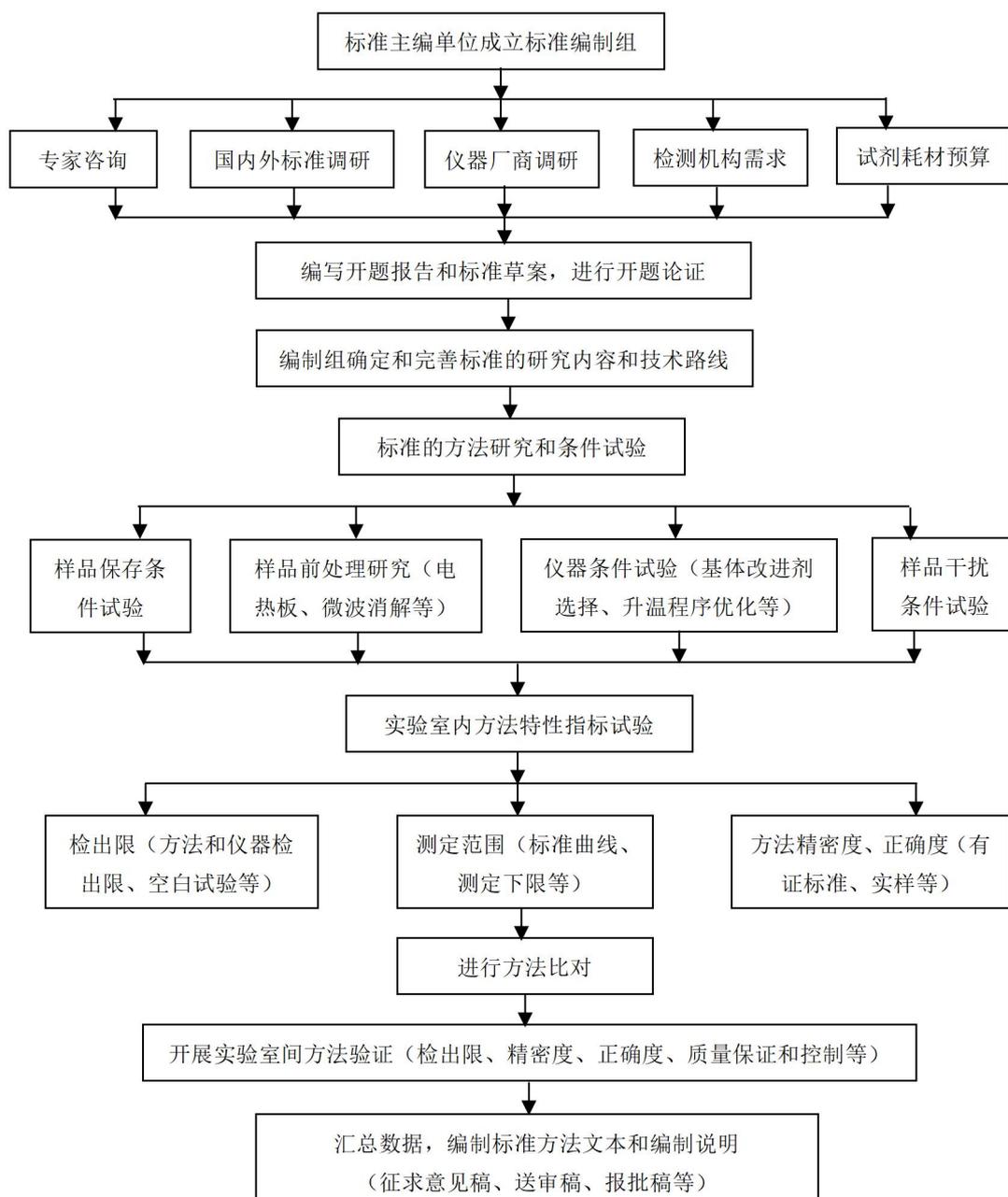


图 1 技术路线图

5 方法研究报告

5.1 方法研究的目标

本标准建立了测定水中铝的石墨炉原子吸收分光光度法。

通过检索资料 and 比较试验, 借鉴 GB/T 5750.6—2023 中 4.3 方法, 参考 EPA Method 200.9、ISO 12020—1997、ISO 15586—2003 等标准, 完善标准溶液的保存时间、样品的采集和保存方法、消解试剂的选择、仪器方法性能参数及分析测试程序的优化、最优基体改进剂的筛选、质量保证和控制措施等内容。完成 6 家实验室方法验证, 确定方法的可行性和适用性, 依据《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168—2010) 要求编写标准文本。

通过本标准的制订, 使监测方法的检出限、测定下限、精密度、正确度等满足相关环境保护标准中对可溶性铝和总铝的测定: 方法的检出限和测定范围满足《地下水质量标准》(GB/T 14848—2017) I 类~V 类的 0.01 mg/L~0.5 mg/L 的铝含量限值要求。

5.2 规范性引用文件

本标准污水样品的采集与保存(包括采样容器材质、保存剂及其用量、保存期限和采集的样品体积等)参考《污水监测技术规范》(HJ 91.1—2019)。

本标准地表水样品的采集主要参考《地表水环境监测技术规范》(HJ 91.2—2022)。即“采集溶解态金属样品时, 现场使用孔径为 0.45 μm 的滤膜过滤后, 分装入样品瓶, 立即加入保存剂。”

本标准地下水样品采集、保存、容器的洗涤和采样体积技术指标参考《地下水环境监测技术规范》(HJ 164—2020)。

《水质 金属总量的消解 微波消解法》(HJ 678—2013) 为地表水、地下水、生活污水和工业废水中 Ag、Al、As、Be、Ba、Ca、Cd、Co、Cr 等 20 种金属元素总量的微波酸消解预处理方法, 主要采用“硝酸+盐酸+过氧化氢”进行微波消解。本标准总铝样品的微波消解法可参考 HJ 678。

本标准的相关内容应与上述规范性引用文件相衔接。

5.3 术语和定义

《地表水环境监测技术规范》(HJ 91.2—2022) “4.2.4 样品采集” 中规定“采集溶解态金属水样时, 现场使用孔径为 0.45 μm 的滤膜过滤后, 分装入样品瓶, 立即加入保存剂”。

《地表水环境质量标准 (GB 3838—2002) 修订说明》 “五、对标准项目修订的说明” 中说明“铜、锌、镉、铅、铁、锰这六种金属在水质基准中的涵义是指它们在水中的可溶性金属含量, 即分别指可溶性铜、可溶性锌、可溶性镉、可溶性铅、可溶性铁、可溶性锰。也就是说水样经过 0.45 μm 的滤膜过滤后测得的金属浓度”。

《国家地表水环境监测网任务作业指导书 (试行)》 “一、术语和定义” 中规定地表水“铜、铅、锌、镉、铁和锰, 指的是溶解态含量。即采样后在现场立即用 0.45 μm 微孔滤膜过滤后, 再进行测定的含量”。

《生活饮用水标准检验方法 第 2 部分: 水样的采集和保存》 (GB/T 5750.2—2023)

“4.11 水样的过滤和离心分离”规定：“在采样时或采样后不久，必要时用滤纸、滤膜、砂芯漏斗或玻璃纤维等过滤样品或将样品离心分离除去其中的悬浮物、沉积物、藻类及其他微生物。在分析时，过滤的目的主要是区分溶解态和吸附态，在滤器的选择上要注意可能的吸附损失，如测有机项目时一般选用砂芯漏斗和玻璃纤维过滤，测定无机项目时，则常用 0.45 μm 的滤膜过滤”。

生态环境部在《重点行业企业用地土壤污染状况调查常见问题解答》（2020 年第 1 期）“第三部分 实验室分析测试相关问题”中明确答复：“地下水中金属检测的是金属可溶态。当采集的地下水样品清澈透明时，采样单位可在采样现场对水样直接加酸处理；当采集的地下水样品浑浊或有肉眼可见颗粒物时，采样单位应在采样现场对水样采用 0.45 μm 滤膜过滤然后对过滤水样加酸处理。检测实验室在收到送检样品后应按照分析测试方法标准的有关要求对样品进行消解处理后上机分析”。

中国环境监测总站在《地下水环境监测样品采集、保存和流转技术规定》（总站土字〔2022〕112 号附件 2）“5.4 地下水样品采集”规定：“金属类和类金属样品应通过 0.45 μm 滤膜过滤后进行测定”。

对于污水样品，由于其成分相对复杂，金属离子会与水中的有机物络合或者被悬浮物吸附，为进一步破坏有机物、溶解悬浮物，并将各种形态（价态）的金属氧化成单一高价态或易分离无机化合物，需要对样品进行消解处理以测定金属总量。《水质 金属总量的消解 硝酸消解法（HJ 677—2013）》和《水质 金属总量的消解 微波消解法》（HJ 678—2013）给出了金属总量定义为“未经过滤的水样经消解后测定的金属含量”。

HJ 700、HJ 776 中“3 术语和定义”均对可溶性元素和元素总量的定义及制备方法给出规定：即可溶性元素是未经酸化的样品经 0.45 μm 滤膜过滤后测得的元素含量；元素总量是未经过滤的样品经消解后测定的元素含量。

美国环境保护局 EPA Method 3005A 中“2.0 方法概要”、EPA Method 200.9 中“11.0 程序”均对可溶性金属和总可回收金属的定义及制备方法给出规定：即可溶性金属是未经酸化的样品经 0.45 μm 滤膜过滤后测得的金属含量；总可回收金属是指未经过滤的样品经消解后测定的金属含量。

美国联邦法典 40 CFR Part 136.3 (a) 中“表 I B——批准的无机测试程序列表”的注释 4 明确：“为了测定总金属（等同于总可回收金属），样品在处理前不进行过滤；消解程序后的分析结果以总金属报告”，确认了总金属等同于总可回收金属。

美国公共卫生协会 APHA 3010A 中“3. 术语”规定：“可溶性金属是未经酸化的样品经 0.45 μm 滤膜过滤后测得的金属含量；悬浮态金属是未经酸化的样品中被 0.45 μm 滤膜截留的金属含量；总金属是未过滤的样品经消解后测定的金属总浓度，是可溶性和悬浮态组分中金属浓度的总和，总金属是因经消解程序而从操作上被定义的。”

因此，标准编制组依据上述相关标准、规范等对可溶性金属和金属总量的解释与规定，给出本标准可溶性铝和总铝的定义分别为：

可溶性铝：未经酸化的样品经 0.45 μm 滤膜过滤后测定的铝；

总铝：未经过滤的样品经酸消解后测定的铝。

5.4 方法原理

样品经过滤或消解后注入石墨炉原子化器，所含铝元素在石墨管内经高温原子化，蒸发解离形成原子蒸气。铝基态原子蒸气对光源（空心阴极灯或其它光源）发射的 309.3 nm 特征谱线产生选择性吸收，在一定范围内其吸光度与铝的质量浓度成正比。将测得的试样吸光度值同标准溶液的吸光度值进行比较，可计算得到试样中可溶性铝和总铝的浓度。

5.5 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准的优级纯试剂；实验用水为电导率 ≤ 0.10 mS/m（25℃）的纯水，应满足实验室空白要求。

相关标准中试剂和实验用水要求的比较，见表 7。

表 7 相关标准中试剂和实验用水要求的比较

分类	相关标准中试剂和实验用水的要求			25℃时，实验用水电导率或电阻率值的要求
	标准编号或名称	试剂要求	实验用水要求	
国内外石墨炉原子吸收分光光度法测定水中铝	ISO 12020—1997	分析纯试剂，其铝含量较之方法最低浓度可忽略	重蒸馏水或同等纯度的水，其铝含量较之方法最低浓度可忽略	/
	ISO 15586—2003	除非另有说明，否则对于样品和溶液预处理，仅用纯度最高的化学品和溶液	ISO 3696—1987 中 1 级水（ ≤ 0.01 mS/m），或更好	电导率 ≤ 0.01 mS/m
	EPA Method 202.2 (1978)	/	/	/
	EPA Method 200.9 (2001)	符合美国化学学会规范的高纯度试剂。用酸须为超高纯度等级或同等等级，可购买或亚沸蒸馏制备	ASTM D1193 中 I 级水	电导率 ≤ 0.00555 mS/m，电阻率 ≥ 18 M Ω ·cm
	APHA 3113B (24th edition, 2023)	一般来说使用纯度最高的试剂	用无金属水制备试剂和校准标准及稀释水（单蒸馏、重蒸馏或亚沸蒸馏制取）	/
	JIS K 0102—2016 中 58.3	标准溶液配制所用硝酸为 JIS K 9901 高纯度试剂	JIS K 0557 中 A3 级水	电导率 ≤ 0.10 mS/m
	GB/T 5750.6—2023 中 4.3（生活饮用水）	/	/	/
	GB 8535—2022 中 31.3（饮用天然矿泉水）	除非另有规定，所用试剂均为分析纯	GB/T 6682 中二级水	电导率 ≤ 0.10 mS/m
	GB/T 23837—2009 中第四部分（工业循环冷却水）	除非另有规定，应使用分析纯试剂。与测定的最低浓度相比，使用的试剂中的铝含量应低到可忽略	GB/T 6682 中二级水，与测定的最低浓度相比，用水中铝含量应低到可忽略	电导率 ≤ 0.10 mS/m
ICP-AES 法测定水	HJ 776—2015	除非另有说明，分析时均	实验用水应符合 GB/T	电导率 ≤ 0.01 mS/m

分类	相关标准中试剂和实验用水的要求			25℃时，实验用水电导率或电阻率值的要求
	标准编号或名称	试剂要求	实验用水要求	
中铝		使用符合国家标准的优级纯化学试剂	6682 一级水的相关要求	
ICP-MS 法测定水中铝	HJ 700—2014	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：电阻率 $\geq 18 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ ，其余指标满足 GB/T 6682 中一级标准	电阻率 $\geq 18 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ （即电导率 $\leq 0.00555 \text{ mS/m}$ ）
近 5 年发布或征求意见的其它金属测定方法的生态环境标准	土壤和沉积物 铊的测定 石墨炉原子吸收分光光度法（HJ 1080—2019）	除非另有说明，分析时均使用符合国家标准的分析纯试剂	实验用水为超纯水	电阻率 $\geq 18 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ （也有认为电阻率 $\geq 10 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ 即可）
	水质 铋的测定 石墨炉原子吸收分光光度法（HJ 1047—2019）	除非另有说明，分析时均使用符合国家标准的分析纯试剂	实验用水为新制备的去离子水或同等纯度的水	/
	水质 铟的测定 石墨炉原子吸收分光光度法（HJ 1193—2021）	除非另有说明，分析时均使用符合国家标准的分析纯试剂	实验用水为蒸馏水或去离子水	/
	《水质 铜、铅、镉、镍、铬的测定 石墨炉原子吸收分光光度法》征求意见稿（2023）	除非另有说明，分析时均使用符合国家标准的优级纯试剂	实验用水为新制备的去离子水或同等纯度的水	/
	《水质 锑的测定 火焰原子吸收分光光度法》征求意见稿（2022）	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 $\leq 0.10 \text{ mS/m}$ （25℃）的纯水	/
	土壤和沉积物 19 种金属元素总量的测定 电感耦合等离子体质谱法（HJ 1315—2023）	除非另有说明，分析时均使用符合国家标准的优级纯试剂	实验用水为不含目标物的超纯水	电阻率 $\geq 18 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ （也有认为电阻率 $\geq 10 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ 即可）

由上表可见，大部分国外石墨炉原子吸收分析方法对试剂纯度的要求极高，同时国内 ICP-AES 和 ICP-MS 方法均要求使用优级纯试剂。而本标准为石墨炉原子吸收分光光度法，其检出限优于 ICP-AES，与 ICP-MS 法均为痕量乃至超痕量分析级别，在测定时易受试剂中残留的铝元素等影响，因此本标准分析时建议使用符合国家标准的优级纯试剂。

由上表可见，国外石墨炉原子吸收分析方法大多对实验用水要求较高，国内 ICP-AES 和 ICP-MS 方法均要求使用优于 GB/T 6682 规定的一级水，ICP-MS 法还要求电阻率 $\geq 18 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ （25℃）。国内石墨炉原子吸收分析方法中，部分要求为新制备的去离子水或同等纯度的水，也有要求达到 GB/T 6682 中二级水标准（25℃时电导率 $\leq 0.10 \text{ mS/m}$ ），还有要求实验用水为超纯水。同时铝为常量元素，在测定时易受环境和水中的铝元素等影响。因为电导率（即电阻率的倒数）易于检测，且作为实验用水核心指标，可直接反映对无机金属光谱分析影响最大的水中总离子浓度，所以本标准分析时建议实验用水最低要求为电导率 $\leq 0.10 \text{ mS/m}$ （25℃）的纯水，同时应满足实验室空白要求。

5.5.1 硝酸 (HNO₃) : $\rho=1.42$ g/ml, $w\in[65\%, 68\%]$ 。

5.5.2 盐酸 (HCl) : $\rho=1.18$ g/ml, $w\in[36\%, 38\%]$ 。

5.5.3 硝酸镁 [Mg(NO₃)₂·6H₂O]。

5.5.4 硫酸铝钾 [KAl(SO₄)₂·12H₂O]。

5.5.5 高纯金属铝: 纯度 99.99%以上的铝片或铝丝。

5.5.6 硝酸溶液。

硝酸 (5.5.1) 和水以 1:199 的体积比混合, 临用现配。

5.5.7 基体改进剂: $\rho[\text{Mg}(\text{NO}_3)_2]=0.5$ g/L。

准确称取 0.865 g 硝酸镁 (5.5.3), 置于烧杯中, 加入少量水溶解, 全量转移至 1000 ml 容量瓶中, 用水定容至标线, 摇匀, 转入聚全氟乙丙烯瓶中密封保存。

5.5.8 标准贮备溶液: $\rho(\text{Al})=1000$ mg/L。

准确称取硫酸铝钾 (5.5.4) 8.792 g, 置于烧杯中, 用少量水溶解完全后, 全量转移至 500 ml 容量瓶中, 用水定容至标线, 摇匀, 转入聚全氟乙丙烯瓶中密封保存; 或准确称取高纯金属铝 (5.5.5) 0.500 g, 于 10 ml 盐酸 (5.5.2) 中溶解完全, 全量转移至 500 ml 容量瓶中, 加水定容至标线, 转入聚全氟乙丙烯瓶中密封保存, 以上两种自配的标准贮备溶液在 4 °C 下可冷藏保存 2 a。也可使用市售有证标准溶液。

注: 使用高纯金属铝配制标准贮备溶液时, 需用硝酸溶液 (5.5.6) 清洗或者用 1000 目以上水磨砂纸去除表面的污染物, 再用无水乙醇冲洗干净。

5.5.9 标准中间溶液: $\rho(\text{Al})=10.0$ mg/L。

准确移取 1.00 ml 铝的标准贮备溶液 (5.5.8) 于 100 ml 容量瓶中, 用硝酸溶液 (5.5.6) 稀释至标线, 摇匀。转入聚全氟乙丙烯瓶中保存, 4 °C 下冷藏可保存 180 d。

ISO 15586—2003 的 5.10 和 5.11 中 10 mg/L 和 1 mg/L 标准溶液可保存 180 d。

5.5.10 铝标准使用溶液: $\rho(\text{Al})=0.500$ mg/L。

准确移取 5.00 ml 铝的标准中间溶液 (5.5.9) 于 100 ml 容量瓶中, 用硝酸溶液 (5.5.6) 稀释至标线, 摇匀。转入聚全氟乙丙烯瓶中保存, 4 °C 下冷藏可保存 30 d。

ISO 15586—2003 的 5.12 中 0.100 mg/L 标准溶液可保存 30 d。

5.5.11 滤膜: 孔径为 0.45 μm 的醋酸纤维、聚乙烯等水系微孔滤膜。

5.5.12 氩气: 纯度 $\geq 99.99\%$ 。

编制组配制金属标准溶液时, 资料调研和实验证实了金属铝在浓硝酸中易钝化不溶解, 金属铝在稀硝酸中即使加热过夜也极难溶解, 铝标准贮备溶液主要以十二水合硫酸铝钾溶解或金属铝用盐酸溶解配制而成, 铝标准贮备溶液、标准中间溶液或标准使用溶液配制方法的比较见表 8, 本标准主要参考了 GB/T 5750.6—2023 中 4.3 的配制方法。

因为玻璃中铝含量为 0.1%~2%, 若样品长时间存放在普通玻璃瓶中容易吸附金属元素, 在 APHA 3113B 的 4. (a) 中描述到消解痕量铝时建议使用聚丙烯或聚四氟乙烯等器皿, 以避免从玻璃中溶出铝。同时 ISO 15586—2003 的 6.1 部分、ISO 5667-3-2018 的表 A.1 中均明确水样采集容器为聚乙烯 (PE)、聚丙烯 (PP) 或聚全氟乙丙烯 (FEP) 瓶。经检索资料发现, FEP 的化学稳定性接近于聚四氟乙烯 (PTFE), 两者都较高。FEP 比 PE 耐高温, 比 PP 耐低温, FEP 比 PE (或 PP) 的耐磨性和抗拉强度更好。而 EPA Method 200.9 的 7.10 中

更是直接建议将金属标准贮备溶液储存在 FEP 瓶中。因此本方法将铝标准贮备溶液、标准中间溶液或标准使用溶液储存于聚全氟乙丙烯瓶中，普通水样可用聚乙烯或聚丙烯瓶采集。

表 8 相关标准中铝标准贮备溶液、标准中间溶液或标准使用溶液配制方法的比较

标准编号或名称	分析方法	标准贮备溶液的配制	标准中间溶液或标准使用溶液的配制
ISO 12020—1997 GB/T 23837—2009	石墨炉原子吸收法	$\rho(\text{Al})=1000 \text{ mg/L}$ 。 称取 1.000 g 铝（纯度 $\geq 99.9\%$ 或同级）溶解于 15 ml 盐酸中，全部转移至 1000 ml 容量瓶中，用水稀释至刻度。或用市售的含有 $(1.000 \pm 0.002) \text{ g}$ 铝的铝标准物质制备成溶液。	$\rho(\text{Al})=100 \text{ mg/L}$ 。 移取 100 ml 铝标准贮备溶液至 1000 ml 容量瓶中，加 10 ml 硝酸，用水稀释至刻度。
ISO 15586—2003 HG/T 5168—2017	石墨炉原子吸收法	$\rho(\text{Al})=1000 \text{ mg/L}$ 。 称取 1.000 g 金属铝，置于预先加有 4 ml 盐酸溶液（1+1）和 1 ml 硝酸的烧杯中，缓慢加热至全部溶解，冷却后定量转移至 1000 ml 容量瓶中，加入 10 ml 盐酸溶液（1+1），用水稀释至刻度。	1) $\rho(\text{Al})=10 \text{ mg/L}$ 溶液，100 ml 容量瓶中加 0.5 ml 硝酸； 2) $\rho(\text{Al})=1 \text{ mg/L}$ 溶液，100 ml 容量瓶中加 0.5 ml 硝酸，可存储 6 个月； 3) $\rho(\text{Al})=100 \mu\text{g/L}$ 溶液，100 ml 容量瓶中加 0.5 ml 硝酸，可存储 6 个月。
EPA Method 202.2 （1978）	石墨炉原子吸收法	/	校准标准溶液应稀释至含有 0.5%（v/v）浓硝酸。
EPA Method 200.9 （2001）	石墨炉原子吸收法	建议将标准贮备溶液储存在 FEP（聚全氟乙丙烯）瓶中。 $\rho(\text{Al})=1000 \mu\text{g/ml}$ 。 称取 1.000 g 金属铝（99.99~99.999%纯度），置于加有 4.0 ml 盐酸（1+1）和 1.0 ml 硝酸的烧杯中，缓慢加热，溶解完成后定量转移到 1 L 容量瓶中，加入 10.0 ml 盐酸（1+1），用试剂水稀释至刻度。	/
JIS K 0102—2016 中 58.3	石墨炉原子吸收法	$\rho(\text{Al})=0.1 \text{ mg/ml}$ 。 称取 JIS K8255 规定的十二水合硫酸钾铝 1.76 g，溶于盐酸（1+1）20 ml，移至 1000 ml 容量瓶，用水稀释至刻度。 或称取 JIS K 8069 规定的铝特级试剂（99.9%以上）0.100 g，加入盐酸（1+1）20 ml 加热溶解，放置冷却后，移入 1000 ml 容量瓶中，加水稀释至刻度。	$\rho(\text{Al})=1 \mu\text{g/ml}$ 。 取铝标准贮备溶液 5 ml 至 500 ml 容量瓶中，加入硝酸（1+1）10 ml，加水至刻度。
GB/T 5750.6—2023 中 4.1、4.2、4.3（生活饮用水）	铬天青 S 分光光度法、水中 4.1、4.2、4.3（生活饮用水） 杨基荧光酮-氯代十六烷基吡啶分光	$\rho(\text{Al})=1 \text{ mg/ml}$ 。 称取 8.792 g 十二水合硫酸铝钾溶于纯水中，定容至 500 ml；或称取 0.500 g 纯金属铝片溶于 10 ml 盐酸中，于 500 ml 容量瓶中加纯水定容。储存于聚四氟乙烯或聚	$\rho(\text{Al})=1 \mu\text{g/ml}$ 。 用铝标准储备溶液稀释而成，现用现配。

标准编号或名称	分析方法	标准贮备溶液的配制	标准中间溶液或标准使用溶液的配制
	光度法、无火焰原子吸收分光光度法	乙烯瓶中。或使用有证标准物质。	
GB 8535—2022 中 31.3（饮用天然矿泉水）	石墨炉原子吸收光谱法	$\rho(\text{Al})=1 \text{ mg/ml}$ 。 称取 1.759 g 十二水合硫酸铝钾溶于水，定容至 100 ml，在聚四氟乙烯或聚丙烯或聚乙烯瓶中储存。	1) $\rho(\text{Al})=50 \text{ }\mu\text{g/ml}$ 溶液，用硝酸溶液（1+99）定容至 100 ml 容量瓶； 2) $\rho(\text{Al})=1 \text{ }\mu\text{g/ml}$ ，用硝酸溶液（1+99）定容至 100 ml 容量瓶。
HJ 776—2015	ICP-AES	$\rho(\text{Al})=1000 \text{ mg/L}$ 。 称取 1.0000 g（精确到 0.0001 g）金属铝（光谱纯），用 150 ml 盐酸溶液（1+1）加热溶解，煮沸，冷却后用实验用水定容至 1 L。	移取单元素标准贮备液稀释配制。稀释时补加一定量的硝酸（1+1），使标准使用液的硝酸含量达到 1%（v/v）。
HJ 700—2014	ICP-MS	$\rho(\text{Al})=1.0 \text{ mg/ml}$ 。 可用光谱纯金属（纯度大于 99.99%）或其他标准物质配制成浓度为 1.00 mg/ml 的标准储备溶液，混合元素标准储备溶液分组推荐的保存介质为 5%硝酸。也可购买有证标准溶液。	用硝酸溶液（2+98）稀释混合元素标准储备溶液。
GB/T 12154—2008 HG/T 3525—2003	邻苯二酚紫分光光度法	$\rho(\text{Al})=1000 \text{ mg/L}$ 。 称取 100 mg±0.5 mg 高纯铝，加入少量水和 1 ml 硝酸溶液，溶解后转移至 100 ml 容量瓶中，用水稀释至刻度。	$\rho(\text{Al})=10 \text{ mg/L}$ 。 移取 1.00 ml 铝贮备溶液于 100 ml 容量瓶中，然后用酸化水稀释至刻度（其中酸化水为 1000 ml 水中加 4.0 ml 硝酸）。
DL/T 502.9—2006 DL/T 502.10—2006	邻苯二酚紫分光光度法、铝试剂分光光度法	$\rho(\text{Al})=1 \text{ mg/ml}$ 。 准确称取 0.5000 g 纯铝箔（铝含量大于 99.99%），置于烧杯中，加入 10 ml 浓盐酸，缓缓加热，待溶解后，定量转移至 500 ml 容量瓶中，用无铝的试剂水稀释至刻度。	/

表 9 参考标准或市售标准贮备溶液保存时间期限

参考标准或标准物质来源	标准溶液浓度及保存期限					
	1000 mg/L	100 mg/L	10.0 mg/L	1.00 mg/L	0.500 mg/L	0.100 mg/L
标准溶液配制参考标准 ISO 15586—2003	1 年或制造商推荐	/	6 个月	6 个月	/	1 个月
市售标准溶液来源：国家有色金属及电子材料分析测试中心	制造商推荐 2 年（铝单标）	制造商推荐 1 年（混标）	/	/	/	/

表 10 贮备液保存时间测试表

保存天数 (d)	相对误差 (%)		
	1000 mg/L 待测保存期的标准贮备溶液	10.0 mg/L 待测保存期的标准中间溶液	500 µg/L 待测保存期的标准使用溶液
0	+0.9	-2.5	+2.8
10	-2.3	+0.4	-1.6
20	+2.6	-1.2	+3.9
30	+1.8	+3.5	+4.7
60	-0.7	+2.0	/
90	+1.6	+3.1	/
180	+3.2	+4.4	/
270	+2.7	/	/
360	+3.5	/	/
540	+2.3	/	/
730	+4.5	/	/

编制组在参考标准方法及市售标准贮备溶液的推荐保存期限（见表 9）后，在实验室内对铝的 1000 mg/L 标准贮备溶液、10.0 mg/L 标准中间溶液、500 µg/L 标准使用溶液进行了保存期测定，每次测前取出放置一段时间至室温后逐级稀释到 20 µg/L 进行测定（见表 10）。结果表明：1000 mg/L 标准贮备液 2 年内的相对误差为 -2.3%~4.5%；10.0 mg/L 标准中间液 6 个月的相对误差为 -2.5%~4.4%；500 µg/L 标准使用液 1 个月的相对误差为 -1.6%~4.7%。根据试验结果并结合实际工作情况，本标准推荐铝的标准贮备溶液、标准中间溶液、标准使用溶液保存期限分别为 2 年、6 个月、1 个月。

5.6 仪器和设备

实验室常用仪器设备，为保证测量的准确度，溶液配制要求使用符合国家标准的 A 级玻璃量器。

5.6.1 样品瓶：250 ml，具盖，聚乙烯、聚丙烯、聚全氟乙丙烯等材质。

5.6.2 石墨炉原子吸收分光光度计：具有背景校正功能。

5.6.3 光源：铝元素空心阴极灯或具有 309.3 nm 波长的其它光源。

5.6.4 热解涂层石墨管。

5.6.5 温控电热板：具有温控功能，温控范围为室温~300 °C，温控精度±5 °C。

5.6.6 微波消解仪：具有可编程控制功能，输出功率≥600 W，温控精度±2.5 °C，配备具有自动泄压功能的微波消解罐。

5.6.7 离心机：转速可达到 3000 r/min 以上。

5.6.8 烧杯：150 ml，具盖，聚四氟乙烯材质。

5.6.9 一般常用实验室仪器和设备。

5.7 样品

5.7.1 样品的采集

样品按照 HJ 91.1、HJ 91.2 和 HJ 164 的相关规定采集和保存，测定可溶性铝和总铝的样品应分别采集和保存。

5.7.2 样品的保存

《水质 样品的保存和管理技术规定》（HJ 493—2009）、《地下水质量标准》（GB/T 14848—2017）、《地下水环境监测技术规范》（HJ 164—2020）、《污水监测技术规范》（HJ 91.1—2019）均规定了样品中铝的保存方法为加入硝酸将样品酸化至 pH 值为 1~2 或 pH 值<2，保质期为 1 月或 30 d。国际标准化组织 ISO 5667-3-2018、ISO 15586—2003 规定水样中铝的保存方法为用硝酸将样品酸化至 pH 值为 1~2。国际标准化组织 ISO12020—1997、美国环境保护局 EPA Method 200.9（2001）、美国联邦法规规定了硝酸酸化至 pH 值<2。

具体比较见表 11。

表 11 水质样品保存的技术指标比较表

标准编号	水质样品保存的技术指标					
	采样容器	适用范围	保存方法及保存剂用量	可保存时间	最少采样量 (ml)	容器洗涤方法
HJ 493—2009	聚乙烯瓶、硬质玻璃瓶、硼硅酸盐玻璃瓶	天然水、生活污水及工业废水等	用 HNO ₃ 酸化，pH 值 1~2	1 月	100	酸洗
GB/T 14848—2017	硬质玻璃瓶	地下水	HNO ₃ ，pH≤2	30 d	500	/
HJ 164—2020	聚乙烯瓶、硬质玻璃瓶	地下水	加 HNO ₃ ，pH 值<2	30 d	100	无磷洗涤剂洗 1 次，自来水洗 2 次，1+3 HNO ₃ 荡洗 1 次，自来水洗 3 次，去离子水洗 1 次，甲醇清洗 1 次，阴干或吹干
HJ 91.1—2019	聚乙烯瓶等材质塑料容器或硬质玻璃容器	污水	HNO ₃ ，pH 值 1~2	30 d	100	/
GB/T 5750.2—2023	洁净聚乙烯瓶（桶或袋）	生活饮用水及水源水	加入 HNO ₃ ，调至 pH≤2	14 d	500~1000	/
ISO 5667-3-2018	PE（聚丙烯）、PP（聚乙烯）、FEP（聚全氟乙丙烯）	水质	硝酸酸化 pH 值 1~2	1 月	/	/

标准编号	水质样品保存的技术指标					
	采样容器	适用范围	保存方法及保存剂用量	可保存时间	最少采样量 (ml)	容器洗涤方法
ISO 15586—2003	聚丙烯、聚乙烯、聚全氟乙丙烯 (FEP)	地表水、地下水、饮用水、污水和沉积物	硝酸酸化 pH 值 1~2	1 月	/	1 mol/L 硝酸或盐酸浸泡 1 天, 水洗 3 次
ISO 12020—1997	非聚烯烃的塑料瓶	水质	每 1000 ml 样品加 1 ml 硝酸至 pH 值 < 2, 否则加更多酸	/	/	热硝酸清洗, 水洗
EPA Method 200.9 (2001)	/	地下水、地表水、饮用水、暴雨径流、工业废水、生活污水、沉积物、生物固体 (城市污水污泥) 和土壤	加 (1+1) 硝酸酸化至 pH 值 < 2; 或两周内返回实验室加酸保存, 16 h 后验证 pH 值 < 2, 立即处理或分析	酸化得当, 可保存 6 个月	/	/
40 CFR Part 136.3	聚乙烯、聚四氟乙烯或其他含氟聚合物、玻璃瓶	水质	若 24 h 内分析则加硝酸使 pH 值 < 2; 若不加酸采集则分析前加硝酸时间 ≥ 24 h	最多 6 个月	/	/
APHA 3113B	聚丙烯、聚四氟乙烯	水质	/	/	/	1+3 HNO ₃ 荡洗, 水洗

分别在 100 ml 实验用水、地表水、地下水、海水、金属加工业酸洗废水、电镀工业废水、感光工业废水、钢铁工业废水、生活污水、饱和石灰水中加入 0.10 ml、0.20 ml、0.30 ml、0.50 ml、0.70 ml、1.0 ml、2.0 ml、5.0 ml 浓硝酸 (5.5.1) 作为固定剂, 摇匀后测试其 pH 值, 见下图 2。可知除强酸或强碱等特殊样品外的一般水质样品, 每 100 ml 样品中加入浓硝酸 (5.5.1) 0.3 ml~1.0 ml 即可满足 pH 值 1~2 的要求, 每 100 ml 样品中加入浓硝酸 (5.5.1) 2.0 ml 易使 pH 值 < 1。通过设置 “pH 值 1~2” 的条件, 可限定固定剂加入适宜的量, 同时也可保证特殊样品的 pH 值酸化要求。

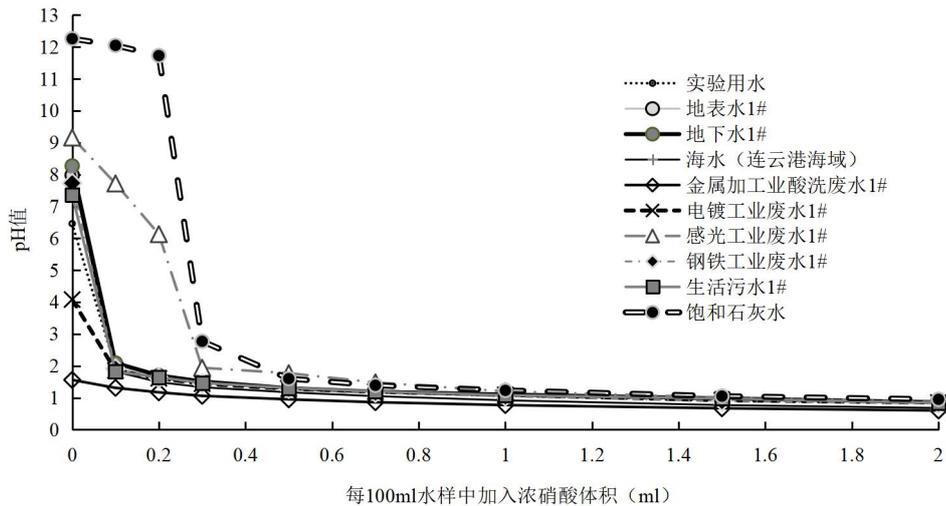


图 2 样品中硝酸加入量与 pH 值关系

5.7.2.1 样品的保质期试验

编制组综合上述标准的保存条件及保质期，通过试验以确认样品的保存条件和保质期，分别选择地下水、地表水、电镀工业废水和钢铁工业废水及生活污水开展保质期试验。地下水 1#和地表水 1#样品测定可溶性铝；电镀工业废水 1#、钢铁工业废水 1#及生活污水 1#样品测定总铝，样品加入硝酸酸化至 pH 值为 1~2。以首次测定结果为 100%进行归一化处理，结果见表 12。

表 12 样品保质期试验结果统计表

样品	测定结果 (%)								
	原始结果	1 d	3 d	7d	10 d	14 d	20 d	30 d	35 d
地下水 1# (可溶性铝)	100	101	94.2	93.8	102	95.8	108	102	106
地表水 1# (可溶性铝)	100	95.4	92.7	102	99.3	105	103	99.5	95.8
电镀工业废水 1# (总铝)	100	93.8	95.8	104	98.7	99.2	102	93.4	107
钢铁工业废水 1# (总铝)	100	97.1	105	92.8	96.4	92.9	95.7	104	103
生活污水 1# (总铝)	100	102	102	97.5	101	93.3	92.4	105	102

表 12 试验结果表明：水质样品经浓硝酸（5.5.1）酸化至 pH 值为 1~2 后，地表水和地下水中的可溶性铝可保存 30 d，生活污水、电镀工业废水及钢铁工业废水中的总铝也可保存 30 d。

5.7.2.2 确认的样品保存条件

(1) 可溶性铝

采集的样品应尽快使用滤膜（5.5.11）过滤，弃去初始滤液后，收集一定体积的滤液于样品瓶（5.6.1）中，加入适量硝酸（5.5.1），调整滤液 pH 值至 1~2，30 d 内测定。

(2) 总铝

样品采集后储存于样品瓶(5.6.1)中,加入适量硝酸(5.5.1),调整样品 pH 值至 1~2,30 d 内测定。

5.7.3 试样的制备和前处理方法

前处理消解的目的是通过试样与酸等试剂反应把待测金属元素转变成可溶性盐,成为离子状态存在于溶液中,酸等消解试剂的用量以完成反应所需量即可。目前,测定水中铝元素的前处理方法主要有温控电热板消解法和微波消解法,所用的消解试剂主要是硝酸、盐酸、过氧化氢、氢氟酸、高氯酸等(国内外测定水中铝的相关前处理方法见表 13)。

表 13 测定水中铝元素的相关前处理方法汇总

消解试剂体系	方法来源	前处理方法(序号)	测量基体(适用仪器)	取样量(ml)	消解试剂
硝酸体系或硝酸-过氧化氢体系	ASTM D4309-18 之硝酸体系	微波消解(W1)	地表废水、含盐废水、生活废水和工业废水(适用于 FLAA、GFAA、DCP-AES、ICP-AES、ICP-MS)	25	5 ml 硝酸/3 ml 硝酸+2 ml 盐酸(根据仪器选择消解试剂,除 GFAA 分析加 5 ml 硝酸外,其它仪器分析使用 3 ml 硝酸+2 ml 盐酸)。20 min 升到 170 °C,保持 10 min。
	ISO 2020—1997	电热板消解(D1)	水和废水(适用于 FLAA、GFAA)	100	1 ml 硝酸+1 ml 过氧化氢。
	HJ 677—2013	电热板消解(D2)	地表水、地下水、生活污水和工业废水(适用于 FLAA、GFAA、ICP-AES、ICP-MS)	50	加入 5 ml 硝酸+5 ml 硝酸(需要时重复加 5 ml 硝酸)+3 ml 过氧化氢(需要时重复加 1 ml 过氧化氢)。
硝酸-高氯酸体系	HJ 776—2015	电热板消解(D3)	地表水、地下水、生活污水、工业废水(适用 ICP-AES)	100	5 ml (1+1) 硝酸(冷却后加硝酸和水若干溶解残渣,基体复杂加 2~5 ml 高氯酸)。
王水或类王水体系	ISO 15587-1-2002 (ISO 15586—2003)	电热板消解(D4)	地表水、地下水、饮用水、废水、沉积物(适用于 FLAA、GFAA、ICP-AES、ICP-MS)	50	4 ml 硝酸+12 ml 盐酸把沸腾温度维持在 120 min~480 min 之间。
	EPA Method 3005A	电热板消解(D5)	地表水和地下水(适用于 FLAA、ICP-AES、ICP-MS)	100	2 ml 硝酸+5 ml 盐酸。
	ISO 15587-1-2002 (ISO 15586—2003)	微波消解(W2)	地表水、地下水、饮用水、废水、沉积物(适用于 FLAA、GFAA、ICP-AES、ICP-MS)	50	2 ml 硝酸+6 ml 盐酸;缓慢升高到 103 °C~175 °C,保持消化 10 min~480 min。

消解试剂体系	方法来源	前处理方法(序号)	测量基体(适用仪器)	取样量(ml)	消解试剂
逆王水或类逆王水体系	EPA Method 200.2 (EPA Method 200.7 / EPA Method 200.8 / EPA Method 200.9)	电热板消解(D6)	地下水、地表水、饮用水、废水、沉积物、淤泥和土壤(适用于 ICP-AES、ICP-MS、GFAA)	100	2 ml (1+1) 硝酸+1 ml (1+1) 盐酸。
	HJ 700—2014	电热板消解(D7)	地表水、地下水、生活污水、低浓度工业废水(适用于 ICP-MS)	100	2 ml (1+1) 硝酸+1 ml (1+1) 盐酸(有机物高时可加过氧化氢)。
	EPA Method 3015A 之类逆王水体系	微波消解(W3)	水样、饮用水、流动程序提取物和含悬浮物的废物(适用于 FLAA、GFAA、ICP-AES、ICP-MS)	45	4 ml 硝酸+1 ml 盐酸/5 ml 硝酸(根据元素选择消解试剂, 铝等元素添加 4 ml 硝酸+1 ml 盐酸, 砷等元素使用 5 ml 硝酸); 10 min 升到 170 °C, 保持 10 min。
	HJ 700—2014	微波消解(W4)	地表水、地下水、生活污水、低浓度工业废水(适用于 ICP-MS)	45	4 ml 硝酸+1 ml 盐酸(有机物高时可加过氧化氢); 170 °C 下微波消解 10 min。
	HJ 678—2013 之类逆王水—过氧化氢体系	微波消解(W5)	地表水、地下水、生活污水和工业废水(适用于 FLAA、GFAA、ICP-AES、ICP-MS)	25	4 ml 硝酸+1 ml 盐酸+1 ml 过氧化氢/5 ml 硝酸+1 ml 过氧化氢(根据元素选择消解试剂, 铝等元素使用 4 ml 硝酸+1 ml 盐酸+1 ml 过氧化氢, 砷等元素使用 5 ml 硝酸+1 ml 过氧化氢); 10 min 升到 180 °C, 保持 15 min。
其它硝酸—盐酸体系	EPA Method 3010A	电热板消解(D8)	水样、渗滤液和流动程序提取物、含悬浮物固废(适用于 FLAA、ICP-AES、ICP-MS)	100	6 ml 硝酸+5 ml 盐酸。
	ASTM D4309-18 之硝酸—盐酸体系	微波消解(W6)	地表废水、含盐废水、生活废水和工业废水(适用于 FLAA、GFAA、DCP-AES、ICP-AES、ICP-MS)	25	3 ml 硝酸+2 ml 盐酸/5 ml 硝酸(根据仪器选择消解试剂, 除 GFAA 分析加 5 ml 硝酸外, 其它仪器分析使用 3 ml 硝酸+2 ml 盐酸); 20 min 升到 170 °C, 保持 10 min。
注: FLAA——火焰原子吸收分光光度法; GFAA——石墨炉原子吸收分光光度法; DCP-AES——直流等离子体原子发射光谱法; ICP-AES——电感耦合等离子体发射光谱法; ICP-MS——电感耦合等离子体质谱法。					

其中，硝酸为常用消解试剂，绝大部分金属及其化合物可被硝酸氧化为易溶于水的硝酸盐，常压下硝酸与水共沸物的最高沸点为 120 ℃。EPA Method 7010 中 4.9 部分明确，在石墨炉中进行的阴离子干扰研究表明，石墨炉分析首选硝酸盐阴离子，硝酸更适用于任何消解或溶解步骤。因此本标准编制组优先选择产生干扰少的硝酸作为消解试剂主体或之一。但铝在自然界中主要以氧化铝形式稳定存在，ISO 15587-2-2002 中第 1 部分阐述了仅硝酸单试剂消解所得水中总铝回收率可能会低于王水等硝酸-盐酸消解体系，对于含氧化铝等难溶氧化物颗粒较多时不易消解完全。

而盐酸可消解多种难溶氧化物、硫酸盐、碳酸盐、氟化物、磷酸盐、硼酸盐等无机矿物质，常压下盐酸与水共沸物的最高沸点为 108 ℃。硝酸和盐酸常以体积 1: 3（或 3: 1）配成王水（或逆王水）溶解不活泼金属。《水质 金属总量的消解 微波消解法》（HJ 678-2013）中 8.2 和 8.3 部分明确铝元素的微波消解液选择为 4 ml 硝酸+1 ml 盐酸+1 ml 过氧化氢。EPA Method 3015A 中 1.1 和 1.2 部分提及，水中铝测定前的微波消解过程，在必要时需添加盐酸来获得最佳回收率，但盐酸的加入可能会限制石墨炉等分析技术或增加其定量难度，同时该标准 11.3.2 部分明确选择铝的消解液为 4 ml 硝酸+1 ml 盐酸，并且解释了在硝酸中加入浓盐酸可使某些分析物变得更稳定而有利于测试，如银、钡、铋以及溶液中高浓度的铁和铝的消解。EPA Method 3051A 和 EPA Method 3052A 在消解土壤或固废样品测定铝时也有硝酸消解中加入盐酸的要求。但是 ISO 15586—2003 中描述到高浓度的氯化物可致石墨炉分析得出结果偏低，因为氯化物可使金属元素的挥发性增加，在灰化热解步骤中可能发生损失，可尝试通过优化升温程序、使用热解涂层或平台石墨管、选择合适的基体改进剂、标准加入法和背景校正，可以部分或完全克服基质效应，减少或避免氯离子蒸汽态干扰。EPA Method 7010 中 4.9 部分描述到石墨炉分析前处理过程，当消解过程需要用到除硝酸外的盐酸时，盐酸应使用最低量。

此外，过氧化氢受热分解产生的高能态活性氧有利于破坏有机物，氧化能力随酸度增加而增加，加热到 70 ℃ 以上分解加快，90 ℃~100 ℃ 以上时急剧分解，有机物量少时一般可不用。高氯酸是能有效分解有机物的强氧化剂，高浓度或密闭环境消解极易爆炸，在常压下高氯酸与水共沸物的最高沸点为 203 ℃，高氯酸因高沸点难赶尽，常导致大量氯离子对石墨炉测定产生干扰，故石墨炉分析水中金属元素时一般不用高氯酸消解。

根据以上资料综合分析，石墨炉原子吸收分光光度法测定水中铝含量优先选择产生干扰少的硝酸作为消解试剂，加入盐酸有利于消解水中无机矿物质颗粒或络合稳定浓度较高时的铝元素，但是引入盐酸若生成氯化物过多可使铝元素挥发增加以致在石墨炉灰化热解步骤中发生损失，因此本标准编制组初步拟定以逆王水或类逆王水的硝酸-盐酸体系作为石墨炉原子吸收分光光度法测定铝的电热板和微波消解的消解试剂主体。

本标准编制组将结合铝元素的分析方法，在大量实验的基础上完善水中铝的前处理方法。地表水和地下水样品测定可溶性铝，生活污水和工业废水样品测定总铝。编制组分别采用电热板消解法（D1-D11）和微波消解法（W1-W12）进行了实际样品比对实验，实验结果见表 14 和表 15。其中，电热板消解法取样体积统一为 50 ml，微波消解法取样体积统一为 25 ml。

同时标准组参考了 EPA Method 3015A 和《水质 金属总量消解方法 微波酸消解》（征

求意见稿)编制说明中配制模拟废水样的方法,实际准确称取 0.05 g 的国家标准沉积物样品 GSD-19 (Al_2O_3 的认定值与不确定度为 $11.25\% \pm 0.08\%$), 加入 50 ml 实验用水, 配制成含较多颗粒物的废水模拟样, 先用 ICP-AES 测试再用石墨炉验证, 根据称重折算称取土样中的总铝含量来评估水中无机矿物质较多时的消解效率。

(1) 电热板消解法

对比各电热板消解方法(表 14), 地下水 2#(可溶性铝)和地表水 3#(可溶性铝)消解结果相差不大, 最大值与最小值偏差值小于 10%; 从电镀工业废水 3#、生活污水 2#以及含颗粒物废水模拟样 1#消解结果来看, 可见王水(硝酸: 盐酸=4: 12)、逆王水(硝酸: 盐酸=9: 3)、逆王水(硝酸: 盐酸=6: 2)消解效果较好, 逆王水(硝酸: 盐酸=3: 1)消解效果稍差, 从最小用酸量考虑电热板消解选择逆王水(硝酸: 盐酸=6: 2)。

表 14 电热板消解法测定结果比对（取水样体积统一为 50 ml）

单位：μg/L

消解试剂体系	硝酸或硝酸—过氧化氢体系		硝酸—高氯酸体系	王水或类王水体系		逆王水或类逆王水体系				其它硝酸—盐酸体系
序号	D1	D2	D3	D4	D5	D6/D7	D9	D10	D11	D8
方法来源	ISO 2020—1997	HJ 677-2013	HJ 776—2015	ISO 15587-1-2002（ISO 15586—2003）	EPA Method 3005A	EPA Method 200.2（EPA Method 200.8 / EPA Method 200.9 / HJ 700—2014）	/	/	/	EPA Method 3010A
消解试剂	HNO ₃ -0.5 ml H ₂ O ₂ -0.5 ml	HNO ₃ -10 ml H ₂ O ₂ -3 ml	HNO ₃ -2.5 ml HClO ₄ -1 ml	HNO ₃ -4 ml HCl-12 ml	HNO ₃ -1 ml HCl-2.5 ml	HNO ₃ -0.5 ml HCl-0.25 ml	HNO ₃ -9 ml HCl-3 ml	HNO ₃ -6 ml HCl-2 ml	HNO ₃ -3 ml HCl-1 ml	HNO ₃ -3 ml HCl-2.5 ml
地下水 2#（可溶性铝）	31.0	31.4	31.2	32.0	31.5	31.1	32.1	31.9	31.8	31.7
地表水 3#（可溶性铝）	235	244	241	247	243	239	245	248	245	242
电镀工业废水 3#（总铝）	95	110	108	128	115	110	125	122	118	122
生活污水 2#（总铝）	130	142	137	164	158	141	166	167	156	163
含颗粒物废水模拟样 1#（总铝的百分含量）	3.82%	4.86%	4.40%	5.22%	4.81%	4.13%	5.19%	5.22%	4.84%	4.98%
备注	原方法 100 ml 样+1 ml HNO ₃ +1 ml H ₂ O ₂	加入 5 ml 硝酸+5 ml 硝酸（需要时重复加 5 ml 硝酸）+3 ml 过氧化氢（需要时重复加 1 ml 过氧化氢）	原方法 100 ml 样+5 ml（1+1）硝酸，冷却后加硝酸和水若干溶解残渣，基体复杂加 2 ml~5 ml 高氯酸	/	原方法 100 ml 样+2 ml HNO ₃ +5 ml HCl	原方法 100 ml 样+2 ml（1+1）HNO ₃ +1 ml（1+1）HCl	/	/	/	原方法 100 ml 样+6 ml HNO ₃ +5 ml HCl

表 15 微波消解法测定结果比对（取水样体积统一为 25 ml）

单位：μg/L

消解试剂体系	硝酸体系	王水体系	逆王水或类逆王水体系							其它硝酸— 盐酸体系
			W3	W4	W5	W7	W8	W9	W10	
序号	W1	W2	W3	W4	W5	W7	W8	W9	W10	W6
方法来源	ASTM D4309-18	ISO 15587-1-2002 (ISO 15586-2003	EPA Method 3015A	HJ 700-2014	HJ 678-2013	/	/	/	/	ASTM D4309-18
消解试剂	HNO ₃ -5 ml	HNO ₃ -2 ml HCl-6 ml	HNO ₃ -2 ml HCl-0.5 ml	HNO ₃ -2 ml HCl-0.5 ml H ₂ O ₂ -1 ml	HNO ₃ -4 ml HCl-1 ml H ₂ O ₂ -1 ml	HNO ₃ -9 ml HCl-3 ml	HNO ₃ -6 ml HCl-2 ml	HNO ₃ -3 ml HCl-1 ml	HNO ₃ -1.5 ml HCl-0.5 ml	HNO ₃ -3 ml HCl-2 ml
地下水 2#（可溶性铝）	31.8	32.5	32.1	31.8	32.3	32.5	32.4	32.4	31.6	32.3
地表水 3#（可溶性铝）	240	243	238	240	245	242	244	243	240	242
电镀工业废水 3#（总铝）	115	132	118	119	136	134	132	135	117	133
生活污水 2#（总铝）	138	156	139	140	153	155	152	154	136	150
含颗粒物废水模拟样 1# （总铝的百分含量）	4.75%	5.30%	4.74%	4.74%	5.28%	5.29%	5.26%	5.30%	4.68%	5.28%
备注	/	/	原 45 ml 样+4 ml HNO ₃ +1 ml HCl	原 45 ml 样+4 ml HNO ₃ +1 ml HCl（有机物高 时可加过氧化 氢）	/	/	/	/	/	/

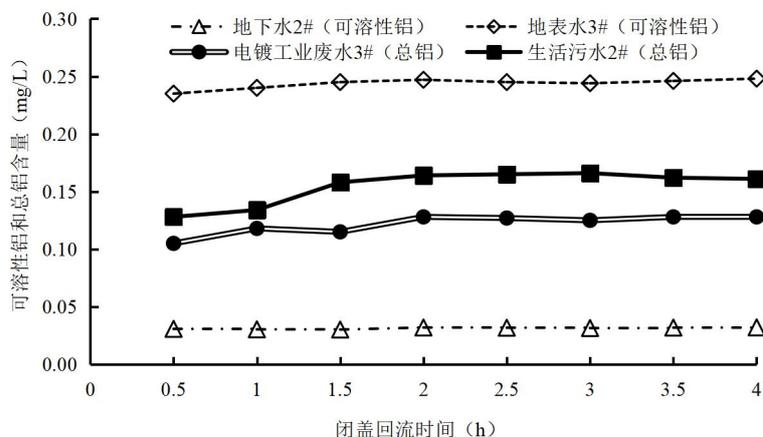


图3 电热板消解闭盖回流时间（水中可溶性铝和总铝）

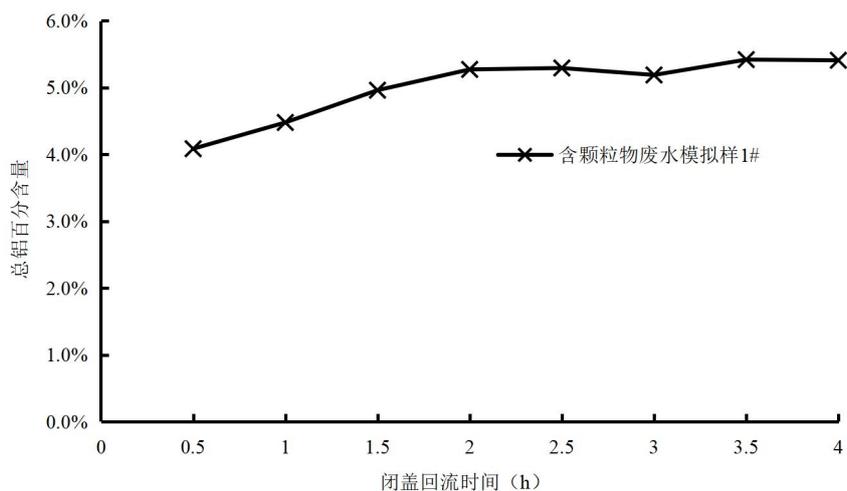


图4 电热板消解闭盖回流时间（含颗粒物的废水模拟样中总铝）

根据实际样品和含颗粒物废水模拟样的电热板消解闭盖回流时间实验（见图3和图4），闭盖回流约2 h时基本达到稳定状态。

用6种消解体系分别对电镀工业废水4#实际样品消解后测试，精密度和正确度测试结果见表16（参照逆王水电热板消解法和逆王水微波消解法的测定均值为62 μg/L，计算样品相对误差；加入含量50 μg/L的铝标准溶液，以6种消解体系实际测试结果与样品测定值计算加标回收率）。

精密度测试结果表明：逆王水（电热板）、逆王水（微波）、硝酸-盐酸-过氧化氢（微波 HJ 678—2013）体系消解较完全，相对误差低且精密度较好，尤其是逆王水（微波）体系精密度最高。

正确度测试结果表明：逆王水（电热板消解法）、逆王水（微波消解法）、硝酸-盐酸-

过氧化氢（微波消解法，HJ 678—2013）体系消解体系加标回收率较好，尤其是逆王水（电热板）和逆王水（微波）的正确度最高。

表 16 不同消解体系实际样品的精密度和正确度测试结果

平行样编号		电热板						微波					
		硝酸		硝酸-过氧化氢（HJ 677—2013）		逆王水		硝酸		硝酸-盐酸-过氧化氢（HJ 678—2013）		逆王水	
		HNO ₃ -5 ml		HNO ₃ -10 ml H ₂ O ₂ -3 ml		HNO ₃ -6 ml HCl-2 ml		HNO ₃ -2.5 ml		HNO ₃ -4 ml HCl-1 ml H ₂ O ₂ -1 ml		HNO ₃ -3 ml HCl-1 ml	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	55	108	59	99	59	121	47	103	56	124	59	115
	2	64	103	55	118	63	128	53	89	62	108	63	117
	3	52	112	56	120	65	129	53	103	62	122	61	110
	4	49	106	49	114	58	134	49	89	63	114	59	116
	5	41	82	64	91	64	134	57	105	54	110	56	118
	6	54	86	52	111	69	139	48	88	56	111	58	125
平均值 \bar{x} 、 \bar{y} ($\mu\text{g/L}$)		53	100	56	109	63	131	51	96	59	115	59	117
相对误差(%)		-15	/	-10	/	1.6	/	-17	/	-5.1	/	-4.3	/
标准偏差 S_i ($\mu\text{g/L}$)		7.6	12	5.3	11	4.0	6.2	3.8	8.3	3.9	6.6	2.4	4.9
相对标准偏差 RSD_i (%)		14	12	9.4	11	6.4	4.8	7.5	8.6	6.7	5.8	4.1	4.2
加标量 μ ($\mu\text{g/L}$)		50		50		50		50		50		50	
加标回收率 P (%)		89.5		94.9		108		87.9		95.2		98.6	
注： \bar{x} 为实际样品测试均值， \bar{y} 为加标样品测试均值。													

因此，编制组采用电热板消解方法如下：

准确量取 50.0 ml 混合均匀的样品（5.7.2.2）于烧杯（5.6.8）中，加入 6 ml 硝酸（5.5.1）和 2 ml 盐酸（5.5.2），置于温控电热板（5.6.5）上，盖上烧杯盖子，煮沸状态下加热回流至样品均匀清澈，移去烧杯盖子，蒸发至 5 ml~10 ml。取下，冷却至室温后，用少量水淋洗烧杯内壁和盖子至少 3 次，全量移入 50 ml 容量瓶中，用水稀释至标线，摇匀待测。

注 1：样品消解时，不宜蒸干，避免铝损失。

注 2：可根据实际需要等比例调整消解液的用量。

注3: 若样品成分复杂, 含有沉淀或有机质较多时, 应反复消解多次, 直至溶液澄清为止; 若样品消解后还有颗粒物, 采用离心机 (5.6.7) 在 2000 r~3000 r 的转速下离心分离 10 min 或采用滤膜 (5.5.11) 过滤, 取澄清液待测。

(2) 微波消解方法

对比各微波消解方法 (表 15), 地下水 2# (可溶性铝) 和地表水 3# (可溶性铝) 的消解结果相差不大, 最大值与最小值偏差值小于 10%; 从电镀工业废水 3#、生活污水 2# 以及含颗粒物废水模拟样 1# 消解结果看, 可见王水 (硝酸: 盐酸=2: 6)、逆王水 (硝酸: 盐酸=9: 3)、逆王水 (硝酸: 盐酸=6: 2)、逆王水 (硝酸: 盐酸=3: 1)、类逆王水 (硝酸: 盐酸: 过氧化氢=3: 1: 1) 消解效果较好, 从最小用酸量考虑微波消解选择逆王水 (硝酸: 盐酸=3: 1), 与电热板消解选择逆王水 (硝酸: 盐酸=6: 2) 的消解效果基本等效。

此外, 编制组参照《水质 金属总量的消解 微波消解法》(HJ 678—2013) 中的消解程序, 采用微波消解方法如下:

准确移取 25.0 ml 混合均匀的样品 (5.7.2.2) 于微波消解罐中, 加入 3 ml 硝酸 (5.5.1) 和 1 ml 盐酸 (5.5.2), 待反应平稳后, 加盖旋紧。将消解罐放入微波消解仪 (5.6.6) 中, 按照表 17 推荐的参考条件进行消解。消解完毕取出消解罐, 在通风橱内冷却至室温后, 缓慢泄压放气, 开盖, 将消解罐内的消解液全量转移至烧杯 (5.6.8) 中, 用少量水荡洗消解罐及盖子的内壁至少 2 次后一并移入烧杯 (5.6.8) 中, 置于温控电热板 (5.6.5) 上, 在亚沸状态 (溶液温度 $95\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$) 下蒸发至 5 ml~10 ml。取下, 冷却至室温后, 用少量水淋洗烧杯内壁至少 3 次, 全量转移至 25 ml 容量瓶中, 用水定容至标线, 摇匀待测。

注1: 微波消解也可按照 HJ 678 执行。不同型号微波仪器的最佳消解条件不同, 可根据仪器使用说明书选择适合的消解程序, 也可根据消解罐的体积适当调整取样体积和酸的加入量。

注2: 若样品消解后还有颗粒物, 按照电热板消解法的注3操作。

表 17 微波消解仪参考条件

序号	程序设置	温度 (°C)	升温时间 (min)	保持时间 (min)
1	先升温后加热保持	室温~180	10	15

5.7.4 空白试样的制备

以同批次实验用水代替样品, 按照与试样的制备 (5.7.3) 相同的步骤制备空白试样。

5.8 分析步骤

5.8.1 方法选择性实验

石墨炉原子吸收分光光度法测定水中铝的最佳条件, 包括石墨管、测定波长、通带宽度、灯电流、载气流量、升温程序的优化、最佳基体改进剂和干扰消除等。

5.8.1.1 石墨管的选择

石墨管是由高纯石墨粉通过特定工艺压制成的石墨制品, 试样通过进样孔注入石墨管内,

经管两端的电极向石墨管供电升温，试样在石墨管中原子化。石墨管是石墨炉原子吸收加热系统的核心部件和第一大耗材。

(1) 石墨管的类型

石墨管按加热方式可分为 2 类：横向加热石墨管和纵向加热石墨管。石墨管按性能可分为 4 类：普通石墨管（高密石墨管）易氧化和碳化，峰形较宽，适用于低温（ $\leq 2000\text{ }^{\circ}\text{C}$ ）原子化元素；热解涂层石墨管抑制碳化物生成，峰形尖锐，寿命长，适用于低、中温和高温（ $> 2400\text{ }^{\circ}\text{C}$ ）原子化元素；平台石墨管稳定性好，峰形较宽，信号响应较低，纵向加热的平台石墨管因高温时平台辐射大致使发射干扰大而仅适用于低、中温（ $\leq 2400\text{ }^{\circ}\text{C}$ ）原子化元素，但是横向加热的平台石墨管已经对测定高温元素进行了一定程度的改善；特殊涂层石墨管（涂钽或涂锆等石墨管）适用于易形成难融碳化物的高温（ $> 2400\text{ }^{\circ}\text{C}$ ）原子化元素。因此，铝作为高温原子化元素，建议使用热解涂层石墨管或特殊涂层石墨管。

本标准编制组对国内外石墨炉原子吸收分光光度计开展了石墨管耗材调研工作，调研的 15 家主要厂商中，3 家可提供普通石墨管，14 家可提供热解涂层石墨管，12 家可提供平台石墨管。这 15 家厂商在各分析测试机构实际使用中，14 家以热解涂层石墨管为主（其中 2 家为带平台的热解涂层石墨管，1 家测铝使用加厚涂层的 ELC 长寿命石墨管），仅 1 家使用改进后的普通石墨管（进口高纯高密），而涂钽或涂锆的特殊涂层石墨管没有统一的商业化标准产品且很少有客户自制后使用，自行制备的涂钽或涂锆等石墨管不仅步骤繁琐且测试重复性难以保障，因此推荐采用大部分厂家实际使用的热解涂层石墨管。

(2) 石墨管空烧

石墨管空烧是指更换新石墨管或高浓度样品测量后，不进样品直接启动仪器预制或自编程序对石墨管进行空烧以除去残留物，空烧温度接近仪器升温程序的最高温度或稍低，空烧时间一般控制在 3~8 秒以内，最终使石墨管多次空烧后的稳定吸光度值近似一个很小的吸收值或接近零为宜，该石墨管空烧稳定值（即石墨管空白值）反映了石墨管的纯度和好坏。

由于新石墨管在加工制作时管腔里混进了部分杂质，因此新石墨管在使用前需要空烧几次消除杂质干扰。选取不同类型的新石墨管，不进样品在多次空烧后测试其吸光度值，由表 18 可见本标准编制组所测得某 8 种不同类型新石墨管的空烧稳定吸光度均值 $\leq 0.008\text{ Abs}$ 。石墨管涂钽后石墨管空烧空白值变高，如果需要多次涂钽时则空白值更高。国产石墨管因颗粒粗、涂层厚，比同类型的进口石墨管空白值高。

同时石墨管在升温后，其体积会因膨胀产生形变。如果石墨管安装不到位或者石墨炉整体偏离光轴，而不能与光轴形成同心圆时，有可能在原子化阶段因石墨管挡光产生的“假背景”，而出现一个很大的样品峰和背景峰，而利用最高温度空烧的记录图谱可以清楚判断。

表 18 不同类型的新石墨管的空烧稳定值

新石墨管类型	进口热解涂层石墨管 A	国产热解涂层石墨管 B	国产热解涂层石墨管 C	国产热解涂层石墨管 C 涂钽	进口平台石墨管 D	国产平台石墨管 E	进口普通高密石墨管 F	进口普通高密石墨管 F 涂钽
空烧稳定吸光度均值 (A)	0.0009	0.0033	0.0072	0.0078	0.0010	0.0050	0.0044	0.0058

(3) 记忆效应

待测元素如果原子化不完全而残留在石墨管中，下一次测量信号则可能偏高，如此不断积累测量误差越来越大，由于待测元素在石墨管中的残留导致的积累干扰称之为记忆效应。尤其当石墨管使用多次或因高温、酸度等原因老化受损，以致于破坏了其内部管壁的致密度时，样品注入后容易渗透到石墨管内部孔隙深处，样品的共存物和待测元素在灰化、原子化、清除阶段时不易完全被烧出或解离，极易产生记忆效应干扰测定结果，使得测量值的可信度和重现性变差。

通常采用空烧法来检查和判断石墨管是否有记忆效应：石墨管内不进任何样品空烧，测量值应接近或小于该石墨管初始的空烧稳定值（有仪器商石墨炉使用手册认为 ≤ 0.008 Abs），否则即认为产生了记忆效应；如果多次空烧后此值过高且重现性差，则需更换新的石墨管。

消除记忆效应的方法有：使用较高的原子化温度或较长的原子化时间；增加更高原子化温度的清除程序；增加空烧次数至稳定值；更换新石墨管；使用涂层石墨管；增加酸洗次数。

另外，如果石墨管与光轴没有形成同心圆的状态，也会造成空烧值过高的假象，这时必须采用更换新的石墨管来做比对。

(4) 石墨管的使用次数

对高温原子化元素铝来说，石墨管是一种易耗品，样品在石墨管内的加热过程需要具有高度的重现性才能保证分析结果的稳定，因此石墨管性能也需要保持在最佳状态。通常情况下，石墨管的使用次数取决于原子化温度、样品特性和酸度、载气与保护气的流量及纯度、石墨管的记忆效应。结合实验和资料调研，在新石墨管刚开始空烧稳定后，重复进样数次标准溶液并记录下吸光度均值作为初始参考值；随着测量次数即原子化次数增加，造成石墨管逐渐老化受损，测量灵敏度随之降低，通过随仪器配置的视频摄像头或牙医镜观察石墨管，当发现石墨管内壁出现明显的灼烧后蜂窝状或内层爆皮或有断裂纹时（此时该标准溶液吸光度值下降到初始参考值的 20%~25% 以下），建议更换新的石墨管。

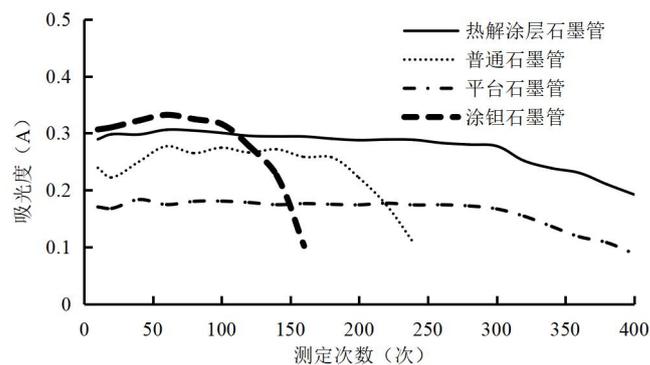


图 5 溶液吸光度值随石墨管使用次数的变化（20 $\mu\text{g/L}$ 铝标准溶液）

如图 5 考察了 4 种类型石墨管使用次数对测定 20 $\mu\text{g/L}$ 铝标准溶液吸光度的影响，由此可见新石墨管在刚开始使用时溶液吸光度值波动较大，在使用 40~60 次后趋于稳定；自制涂钽石墨管的溶液吸光度值波动较大，且使用次数较短；普通石墨管的溶液吸光度值有一定波动，在使用 180 次以后吸光度值开始明显下降 20% 以上；热解涂层石墨管和平台石墨管

的溶液吸光度值相对稳定，在使用 300 次以后吸光度值开始明显下降 20%以上；热解涂层石墨管对比平台石墨管的溶液吸光度值高出较多。因此，从使用次数和稳定性上推荐使用热解涂层石墨管来测定铝元素。

综上所述，高温元素铝从石墨管性能分类来看适合使用热解涂层石墨管或涂钽等特殊涂层石墨管，但是从分析测试机构实际使用来看主要使用热解涂层石墨管，且从石墨管空烧稳定吸光度值来看热解涂层石墨管的多次空烧后空白值低，而从使用次数和稳定性上看热解涂层石墨管寿命长、稳定性好而涂钽石墨管信号波动大。因此推荐使用主流的热解涂层石墨管。

当石墨管信号显著下降或有明显记忆效应时可考虑更换石墨管（其外观表现为石墨管内壁出现明显的灼烧后蜂窝状、内层爆皮或有断裂纹），判断方法为：相同测试条件下，标准溶液在石墨管内使用一定次数后测得吸光度值，与开始石墨管刚换上且空烧稳定后测得该溶液的初始参考值相比下降 20%以上；或石墨管空烧值始终大于该石墨管初始空白稳定值，且重现性较差。

石墨管更换后的质量保证和质量控制措施建议：新换石墨管后不进样品多次空烧稳定后测试其吸光度值记为该石墨管初始的空白稳定值，测定标准曲线中间点浓度的标准溶液吸光度值记为该标准溶液的初始参考值；同一石墨管在样品分析后，至少测定 1 个石墨管空白稳定值，测量值应接近或小于该石墨管初始的空白稳定值，否则需更换新的石墨管重新测试该批样品；样品分析后至少测定 1 个标准曲线中间浓度点标准溶液，与该溶液初始参考值的相对误差应在±20%以内，否则需更换新的石墨管重新测试该批样品。

5.8.1.2 测定波长选择

石墨炉原子吸收一般选择待测元素的最灵敏共振线作为分析线，可保证测量具有高灵敏度；但如果测量高浓度，或为了消除邻近光谱线的干扰等，也可选次灵敏线。对所选择的吸收线，应该排除谱线干扰。本标准编制组分别以铝元素的 8 个常见共振线为测定波长，测定同一铝标准溶液（20 μg/L）在不同波长下的吸光度（表 19，塞曼扣背景）。

表 19 不同波长的吸光度和背景值测定结果（塞曼扣背景）

波长 (nm)	309.3	396.2	308.2	394.4	257.5	257.4	237.3	256.8
铝空心阴极灯 (HCL) 信号强度	73.0%	53.1%	39.0%	31.9%	3.8%	3.6%	2.4%	/
吸光度 (A)	0.3530	0.3014	0.2607	0.2130	0.0534	0.0490	0.0305	0.0252
背景 (A)	0.0789	0.0652	0.1025	0.0240	0.0324	0.0282	0.0835	0.0317
背景/吸光度的比值 (%)	22.4	21.6	39.3	11.3	60.6	57.6	274	126
是否选用 (√/×)	√	×	×	×	×	×	×	×
淘汰原因	/	超氘灯范围	有钷干扰线	塞曼有偏差	信号强度低，背景很高		信号强度低，背景极高	

根据仪器实测数据和文献资料，使用塞曼扣背景方式的最灵敏线为 309.3 nm（使用氘灯

扣背景方式时的最灵敏线也为 309.3 nm，见图 6）；396.2 nm 处因波长超过氘灯扣背景极限（ ≤ 350 nm）而只能使用塞曼扣背景；308.2 nm 处有钒（V 308.2 nm）干扰线存在致干扰严重；394.4 nm 因 π 成分中心波长位移较大而无法正确使用塞曼扣背景^[26]；257.5 nm、257.4 nm、237.3 nm 和 256.8 nm 处不仅信号低而且背景很高导致测量误差大而不选用。

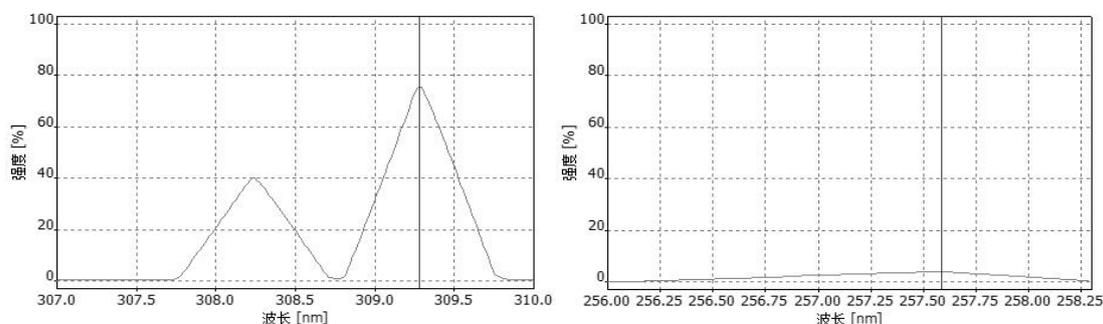


图 6 309.3 nm 扫描图谱和 257.5 nm、257.4 nm 扫描图谱

经调研《食品安全国家标准 食品中铝的测定》（GB 5009.182—2017）中“第四法 石墨炉原子吸收光谱法”采用了非特征谱线 257.4 nm 波长分析食品中的铝含量，但是本标准编制组通过实测发现 257.4 nm 和 257.5 nm 附近图谱（见图 6）的信号强度分别为 3.6% 和 3.8%，信号强度极低且测量值波动较大；同时因 257 nm 已经极其接近碱金属卤化物分子吸收干扰极大的 200 nm~250 nm 区域，背景干扰对总吸收值占比过高（见表 19），分析误差较大。

综合以上资料，本方法推荐测定波长主灵敏线为 309.3 nm。

5.8.1.3 光谱通带宽度优化

光谱通带宽度是指光谱仪器单色器出射狭缝谱面上每毫米的光谱数^[27]，代表理想单色光在光谱焦面上像宽相当的波长范围，是光谱仪器分辨率的真实体现，由狭缝宽度及分光元件的色散率决定^[28]。通带宽度的选择原则是避开光谱干扰使吸收峰与干扰峰明显分开前提下，尽可能选用较宽的光谱通带，以获得较高的信噪比和读数稳定性。本标准编制组调研的国内外石墨炉原子吸收分光光度计 15 家主要厂商中，大部分仪器的通带宽度设置为 0.1 nm~2.6 nm 之间的三到五挡可调，仅 1 家国外厂商仪器设置为 0.1 nm~2.0 nm 之间的连续可调（0.1 nm 为可调步长）。

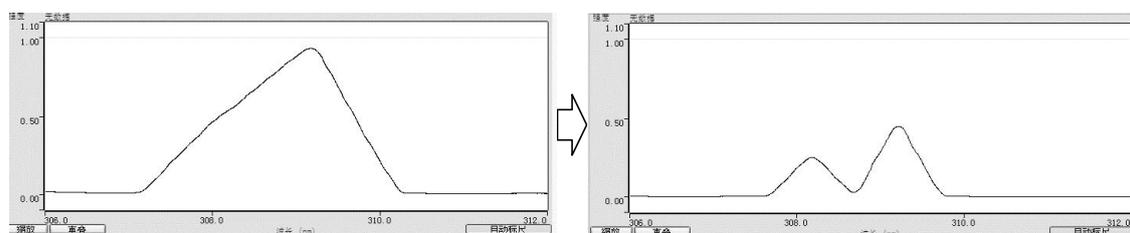


图 7 309.3 nm 扫描图谱（光谱通带从 1.0 nm 降到 0.5 nm）

从图 7 不同通带宽度的扫描图谱可见，通带宽度在 0.5 nm 时可分辨开 308.2 nm 对 309.3 nm 波长干扰。

5.8.1.4 光源和灯电流优化

原子吸收使用的激发光源有锐线光源和连续光源两种。本标准编制组调研的国内外石墨炉原子吸收分光光度计 15 家主要厂商中，大部分厂商仪器通常使用空心阴极灯（HCL）作锐线光源为主，仅有 1 家厂商仪器采用特制的高聚焦短弧氙灯（SXL）作为连续光源。

（1）锐线光源和灯电流

作为锐线光源的空心阴极灯是低压辉光放电管，空心圆柱形阴极由单元素或多元素的金属或合金制成，阴极发射待测元素基态原子所吸收的特征共振线。常用标准大八角空心阴极灯的吸光度随着灯电流的增加而逐渐下降（图 8），灯电流过小则稳定性不够，灯电流过大导致空心阴极灯寿命缩短，一般选择最大工作电流的 40%~60%，单光束型仪器需预热 15 min 以上，本方法推荐的铝元素空心阴极灯电流为图 8 平台所示 5 mA~15 mA 左右（参考中间值 10 mA）。个别仪器使用专用空心阴极灯，推荐选择最大工作电流的 40%~60%。

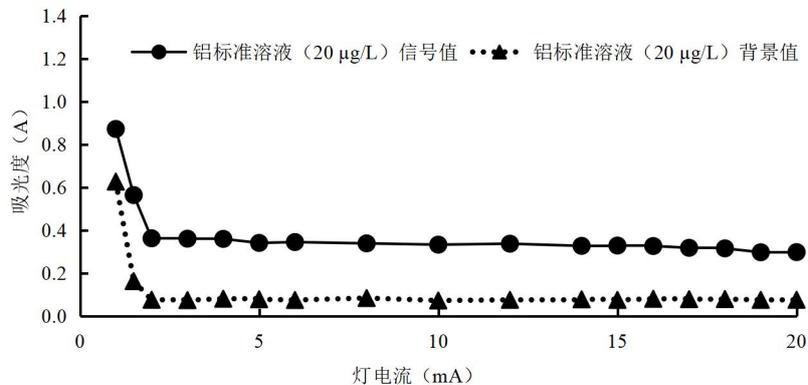


图 8 铝元素空心阴极灯不同灯电流下的吸光度值

（2）连续光源和灯电流

作为连续光源的高聚焦短弧氙灯属气体弧光放电，产生与日光相似的连续光谱，工作电流比空心阴极灯高得多。为提高电弧亮度，可增大放电电流，但易造成电极损耗和玻璃壳黑化；而工作电流过小会发生飘弧，促使电极变形。因此氙灯通常工作于额定电流的 70%~80%，有利于延长灯的使用寿命，产生连续光谱分布几乎与灯输入功率变化无关，在寿命期内光谱能量分布也几乎不变。本标准编制组调研的国内外 15 家主要厂商中仅有 1 家厂商仪器采用高聚焦短弧氙灯作为连续光源，其灯电流通常设置为 13 A 的固定工作电流（其最大安全电流 16 A）。

5.8.1.5 惰性保护气体

鉴于氮气在高温下易与石墨或金属发生反应，经调研国内外石墨炉惰性保护气体目前通常采用纯度 $\geq 99.99\%$ 的高纯氩气为主，按是否通入石墨管内部可分为内气路和外气路，两路气流单独控制。

（1）外气路（屏蔽气）

外气路又称为屏蔽气，外气路中的氩气沿石墨管外壁流动，让石墨管周围充满惰性气体，在升温及原子化过程中屏蔽大气中氧气来保护石墨管的表面不被氧化烧蚀，保护石墨管中样

品不与大气接触发生反应。外气路在整个工作期间通常是连续不断通气，流量固定（大部分厂商仪器设置为 1 L/min~3 L/min 之间的某个固定值），入口压力一般控制在 0.5 MPa 以下。

保持仪器其他条件一致，改变外气路压力使其在 0.2 MPa~0.5 MPa 之间变化时，测得 20 µg/L 铝标准溶液的吸光度和背景值基本保持不变（见表 20）。本方法外气路压力建议根据所用仪器设置，推荐入口压力一般控制在 0.2 MPa~0.5 MPa 之间。

表 20 石墨炉外气路（屏蔽气）试验

外气路入口压力表示数 (MPa)	0.10	0.20	0.30	0.40	0.50	0.60
20 µg/L 铝标准溶液吸光度 (A)	/	0.2867	0.2852	0.2882	0.2858	0.2891
20 µg/L 铝标准溶液背景值 (A)	/	0.0656	0.0662	0.0667	0.0659	0.0660
仪器其他情况	氩气压力低报警, 仪器停止	/	/	/	/	放气泄压口的放气声音明显

(2) 内气路（载气）

俗称的载气通常指载带样品蒸气的内气路，内气路中的氩气从石墨管两端流入，再从石墨管中心进样孔流出，可有效除去在干燥和灰化过程中产生的基体蒸气，防止样品在观测窗上冷凝浓缩，同时保护已经原子化了的自由原子不再被氧化。内气路相对外气路一般流量较小（大部分厂商仪器设置为 0.0 L/min~0.3 L/min 之间的三到四挡可调），且在原子化阶段时内气路通常停止通气，以延长自由原子在吸收区内的平均停留时间，避免对原子蒸气的稀释，提高吸收的灵敏度。

干燥和灰化阶段的载气试验：原子化阶段停气（氩气流量为 0.0 L/min）且保持仪器其他条件一致，改变干燥和灰化阶段的氩气流量使其在 0.1 L/min~0.3 L/min 之间变化时，测得 20 µg/L 铝标准溶液的吸光度变化不大，吸光度分别为 0.2839、0.2857、0.2845；但是干燥和灰化阶段的氩气流量为 0.0 L/min 时，注入石墨管的标准溶液样品因发生液滴飞溅现象而产生样品损失，吸光度急剧下降为 0.0850（见表 21）。由此可见干燥和灰化阶段只要通气，流量在 0.1 L/min~0.3 L/min 变化时对样品信号没有明显影响。但是为保护仪器和石墨管耗材，减少基体和背景干扰，在同等信号强度下尽量选择稍大的载气流量 0.3 L/min。

原子化阶段的载气试验：干燥和灰化阶段氩气流量维持 0.3 L/min 且保持仪器其他条件一致，原子化阶段的氩气流量从 0.0 L/min 增加到 0.3 L/min 时，测得 20 µg/L 铝标准溶液的吸光度由 0.2853 急剧下降至 0.0078。由此可见原子化阶段只要通气，氩气流量对样品信号的影响极大。根据《原子吸收光谱法通则》（GB/T 15337—2008）的 7.2.1.4 中“为减少光度测量的误差，吸光度读数一般选在 0.1~0.6 之间”，原子化阶段氩气流量即使选择最小的非零挡位（0.1 L/min）通气后产生信号 0.0625 也难以满足一般分析要求（见表 21）。故原子化阶段通常停气，以延长原子蒸气在石墨管内停留时间，进而增加信号响应值来提高灵敏度。

表 21 石墨炉内气路（载气）试验

升温过程分类试验		干燥和灰化阶段的载气试验				原子化阶段的载气试验			
氩气流量 (L/min)	干燥和 灰化	0.3	0.2	0.1	0.0	0.3	0.3	0.3	0.3
	原子化	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	0.2	0.3
20 μg/L 铝标准 溶液的吸光度 (A)		0.2839	0.2857	0.2845	0.0850	0.2853	0.0625	0.0254	0.0078

因此本方法推荐使用氩气，内气路（载气）流量为 0.3 L/min，原子化阶段停气。

5.8.1.6 进样量

石墨炉原子吸收分光光度计总进样量一般为 10 μl~30 μl（其中样品进样量 10 μl~20 μl 为宜，基体改进剂加入量 5 μl~10 μl 为宜）。石墨炉进样量大小直接影响信号的响应值、样品的蒸发和热解过程，从而影响石墨炉测试结果的准确性和可靠性。如果进样量过大，会导致样品热解不完全，信号强度超出仪器线性范围，背景吸收增加，测量灵敏度降低，延长了升温程序时间，也增加净化除残的困难；进样量过小，则会导致进样误差大，信号响应低，测试结果不准确。

通过调研相关标准和文献，基体改进剂加入量一般为 5 μl~10 μl，硝酸镁或钡等基体改进剂随进样量增加，产生的空白影响也随之增加。为使空白影响最低，本方法基体改进剂加入量选择 5 μl。

通过调研相关标准和文献，样品进样量一般为 10 μl~20 μl，本方法选用 10 μl 和 20 μl 的样品进样量，分别测定 20 μg/L 铝标准溶液的吸光度，测定精密度分别为 4.8%和 2.1%，样品进样量 20 μl 时精密度较好，故本方法推荐的进样量为 20 μl。

5.8.1.7 背景校正器

根据文献资料，在 350 nm 以下测量时，由于原子化时盐类颗粒物、分子化合物的光散射和分子吸收严重，背景校正非常重要，使用背景校正可以克服这类干扰。石墨炉原子吸收分光光度法常见背景校正方式为氘灯和塞曼背景校正，编制组分别使用氘灯和塞曼背景校正对统一实际样品和加标样品进行测定（表 22），电镀废水、地表水、地下水和生活污水的加标量分别为 10 μg/L、50 μg/L、100 μg/L 和 200 μg/L。从表中结果可知，氘灯背景校正和塞曼背景校正方式的测定结果相对偏差不大于 5%，加标回收率在 90%~110%之间，两者测定结果无明显差异，均能用于水中铝的测定。

表 22 氘灯和塞曼背景校正方式测试数据

样品	氘灯背景校正		塞曼背景校正		相对偏差 (%)
	测定值 (μg/L)	回收率 (%)	测定值 (μg/L)	回收率 (%)	
电镀废水 Y1#	13.1	105	11.9	104	4.8
地表水 Y2#	121	95.8	116	93.9	2.1
地下水 Y3#	154	97.4	146	108	2.7

样品	氘灯背景校正		塞曼背景校正		相对偏差 (%)
	测定值 (μg/L)	回收率 (%)	测定值 (μg/L)	回收率 (%)	
生活污水 Y4#	322	101	301	96.5	3.4

5.8.1.8 基体改进剂

石墨炉原子吸收分析时,为排除基体干扰,需要往石墨炉或试液中加入基体改进剂,使基体形成易挥发化合物并在原子化前驱除,从而避免待测元素的挥发;或降低待测元素的挥发性以防止灰化过程中的损失。基体改进剂主要分为三类,如铵盐等无机改进剂、抗坏血酸等有机改进剂、掺入氧或氢气的活性气体改进剂。

(1) 基体改进剂的选择

基体改进剂与铝可生成难挥发的化合物,从而提高灰化温度,使得基体成分蒸发去除,降低基体干扰,提高分析灵敏度和精密度。

根据相关标准和文献资料,选择并优化各基体改进剂用量和升温程序后,以某电镀企业总排口废水 Y5#为实际样品(进样量 20 μl),分别加入硝酸镁[0.05% Mg(NO₃)₂]、硝酸钡-硝酸镁[0.1% Pd+0.05% Mg(NO₃)₂]、硝酸钡[0.1% Pd]、磷酸二氢铵[2% NH₄H₂PO₄]、磷酸二氢铵-硝酸镁[2% NH₄H₂PO₄+0.05% Mg(NO₃)₂]、磷酸氢二铵[4% (NH₄)₂HPO₄]、硝酸铵[2% NH₄NO₃]、抗坏血酸[4% C₆H₈O₆]八种基体改进剂(其中,“%”表示“g/100 ml”,基体改进剂加入量为 5 μl),测定了电镀废水中总铝的灰化温度曲线(图 9)。

从图 9 中结果可知,使用硝酸镁、硝酸钡-硝酸镁基体改进剂灰化温度达到 1700 °C 时铝元素也无损失,并且随灰化温度升高吸光度变化小,灵敏度高,因此本方法首选硝酸镁、次选硝酸钡-硝酸镁混合溶液作为基体改进剂。

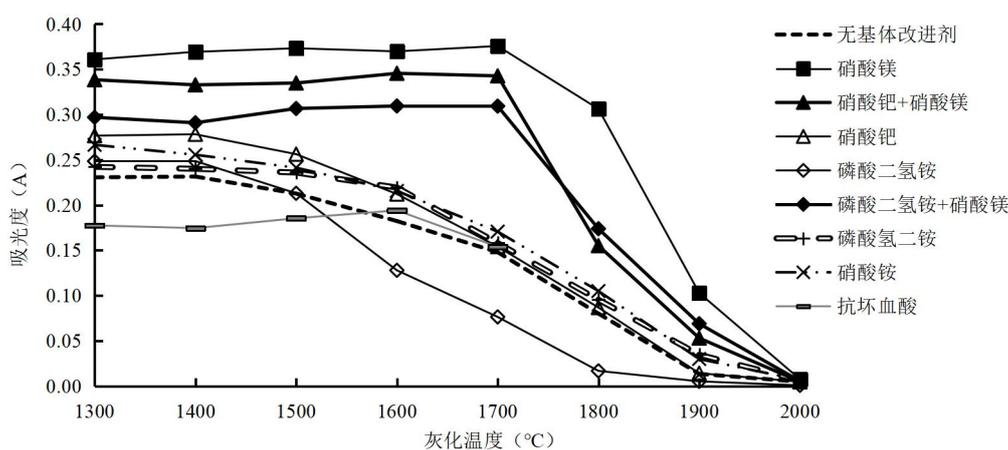


图 9 不同基体改进剂条件下的吸光度与灰化温度的关系

(2) 基体改进剂的用量

选取空白样品和电镀工业废水样品 Y5#,分别加入不同浓度的基体改进剂溶液(样品进样量 20 μl,基体改进剂加入量 5 μl),相同试验条件下测定吸光度。表 23 结果显示,当硝酸镁、钡、磷酸二氢铵溶液含量在 0.05%、0.1%、2%时,样品吸光度较大且吸收信号稳定。

本标准优先选择硝酸镁溶液作为基体改进剂，硝酸镁配制浓度为 0.5 g/L。其次，也可选常用的通用基体改进剂硝酸钡-硝酸镁混合溶液，使钡和硝酸镁配制浓度为 1 g/L 和 0.5 g/L。

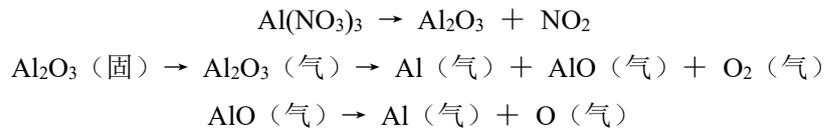
表 23 不同基体改进剂的用量优化

不同基体改进剂		基体改进剂不同用量下对应样品空白和总铝含量的吸光度							
硝酸镁	硝酸镁 (%)	0.00	0.01	0.02	0.04	0.05	0.06	0.08	0.10
	空白吸光度 (A)	0.0036	0.0040	0.0050	0.0086	0.0109	0.0131	0.0128	0.0135
	总铝吸光度 (A)	0.2162	0.2921	0.2807	0.3448	0.3711	0.3705	0.3632	0.3679
硝酸钡	钡 (%)	0.00	0.02	0.04	0.08	0.10	0.12	0.16	0.20
	空白吸光度 (A)	0.0038	0.0050	0.0052	0.0095	0.0113	0.0133	0.0185	0.0327
	总铝吸光度 (A)	0.2267	0.2641	0.2571	0.2820	0.2839	0.2812	0.2825	0.2838
硝酸钡-硝酸镁	钡 (%)	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
	硝酸镁 (%)	0.00	0.01	0.02	0.04	0.05	0.06	0.08	0.10
	空白吸光度 (A)	0.0047	0.0053	0.0061	0.0108	0.0153	0.0158	0.0187	0.0462
	总铝吸光度 (A)	0.2278	0.2543	0.2772	0.3235	0.3402	0.3367	0.3395	0.3387
磷酸二氢铵	磷酸二氢铵 (%)	0.00	0.40	0.80	1.60	2.00	2.40	3.20	4.00
	空白吸光度 (A)	0.0020	0.0022	0.0021	0.0045	0.0053	0.0061	0.0099	0.0263
	总铝吸光度 (A)	0.2083	0.2315	0.2392	0.2434	0.2557	0.2540	0.2536	0.2545
磷酸二氢铵-硝酸镁	磷酸二氢铵 (%)	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
	硝酸镁 (%)	0.00	0.01	0.02	0.04	0.05	0.06	0.08	0.10
	空白吸光度 (A)	0.0033	0.0031	0.0035	0.0065	0.0081	0.0096	0.0113	0.0199
	总铝吸光度 (A)	0.2122	0.2618	0.2599	0.2941	0.3084	0.3058	0.3065	0.3073
磷酸氢二铵	磷酸氢二铵 (%)	0.00	0.080	1.60	3.20	4.00	4.80	6.40	8.00
	空白吸光度 (A)	0.0024	0.0034	0.0053	0.0122	0.0147	0.0147	0.0209	0.0492
	总铝吸光度 (A)	0.2115	0.2291	0.2241	0.2323	0.2427	0.2394	0.2415	0.2408
硝酸铵	硝酸铵 (%)	0.00	0.40	0.80	1.60	2.00	2.40	3.20	4.00
	空白吸光度 (A)	0.0032	0.0028	0.0048	0.0072	0.0101	0.0125	0.0153	0.0367
	总铝吸光度 (A)	0.2207	0.2370	0.2507	0.2605	0.2628	0.2492	0.2476	0.2435
注：常用“%”表示“g/100 ml”，即“10 g/L”									

5.8.1.9 石墨炉升温程序的优化

目前大多数理论研究者倾向于使用化学热力学和化学动力学理论来研究和解释石

石墨炉原子化过程，普遍认为高温石墨炉内主要发生了热解反应、还原反应和碳化物生成三种反应，铝在石墨炉内主要以金属氧化物热解反应类型为主，按下面反应方式进行：



从实际使用看，石墨炉内加温程序主要包括干燥、灰化、原子化、净化等阶段，其中灰化、原子化为关键阶段。

标准编制组通过分别测定 309.3 nm 波长下工业废水 4#样品中总铝和可溶性铝含量、10 μg/L 铝标准溶液浓度，开展了灰化温度和灰化时间、原子化温度和原子化时间等加温程序优化试验(使用硝酸镁[0.05% Mg(NO₃)₂]基体改进剂进样量 5 μl，以纵向加热石墨炉为例)。

(1) 干燥阶段

干燥阶段的目的是去除试样中溶剂(包括水分)，防止试液在原子化过程中发生飞溅或在石墨炉中流散面积太大。干燥温度应根据溶剂沸点和含水情况决定，一般稍高于溶剂的沸点(110 °C~130 °C)，过高会使某些试样在石墨管内爆沸、迸溅而损失，导致测量准确度下降。干燥时间取决于进样量和石墨炉结构，一般按仪器干燥速率计算并适当增加，经验时间(s)为进样体积(μl)的 1.5 倍~2 倍。为干燥充分、避免损失，采用阶梯升温方式，逐步增加 120 °C 的干燥时间开展实验，推荐升温程序为初始温度→85 °C (5 s)→95 °C (10 s)→120 °C (35 s)。

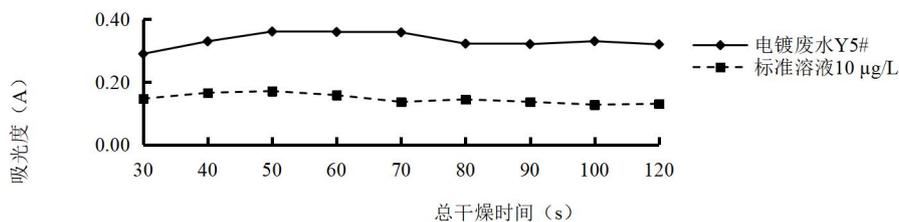


图 10 干燥时间对吸光度影响的比较

(2) 灰化阶段

灰化阶段目的是在原子化前去除有机物或低沸点无机物，从而减轻基体干扰，降低背景吸收。一般原则是在保证待测元素不挥发损失的前提下，尽量提高灰化温度。灰化温度还与基体改进剂有关。由图 11 可见，灰化温度在 1300 °C~1700 °C 时，灰化时间在 30 s 时，空白和各样品的吸光度值均较高。

(3) 原子化阶段

原子化阶段目的是使试样中待测元素化合物在高温下挥发并解离转变成气态原子蒸汽，产生原子吸收信号。原子化温度是以达到最大吸收信号的最低温度作为最佳原子化温度。温度过低则信号降低，峰形变宽，记忆增大；温度过高则原子化太快，检测系统响应跟不上原子化信号，重现性和灵敏度下降，石墨管寿命缩短。同时编制组调研的国内外石墨炉原子吸收分光光度计 15 家主要厂商产品的最高加热温度为 2600 °C~3000 °C，其中有的横向加热石墨炉最高加热温度稍低为 2600 °C。

原子化时间的选择，以保证待测元素完全蒸发和原子化为原则，时间越短越好；原子化温度过低和原子化时间不足会使吸收信号变低，可能导致一些元素被残留在石墨管中，并使“记忆”效应增大。时间过长会降低石墨管的使用寿命。由图12显示，纵向加热石墨炉的原子化温度2700℃，原子化时间5 s时，空白和各样品的吸光度较高。

(4) 净化阶段

石墨炉仪器分析过程中，如果被测物质没有完全挥发并原子化时，会产生记忆效应。因此，原子化阶段之后应通过较高的温度清洁管路。净化目的是将残存在石墨管中的基体和未完全蒸发的待测元素完全蒸发出去，并考虑石墨管的最高承受温度，本试验纵向加热石墨炉的净化清除温度选择 2800℃，一般持续 3 s 时间即可。在每次进样时清洗石墨管一次，可基本消除记忆效应。

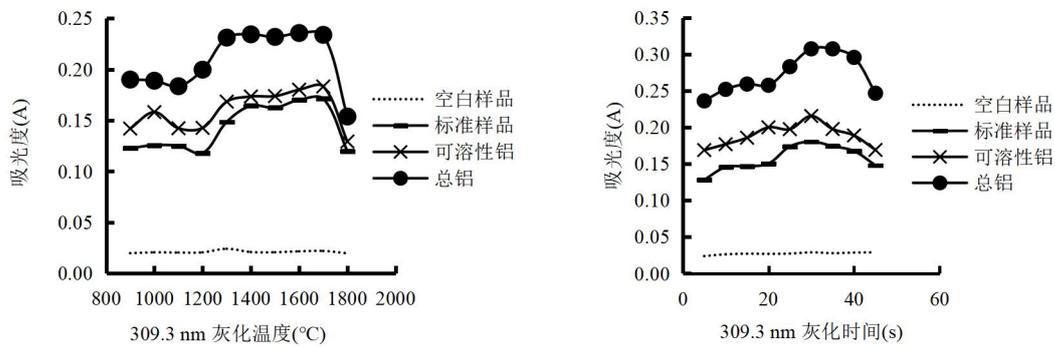


图 11 灰化温度和时间对吸光度影响比较（纵向加热，硝酸镁基体改进剂）

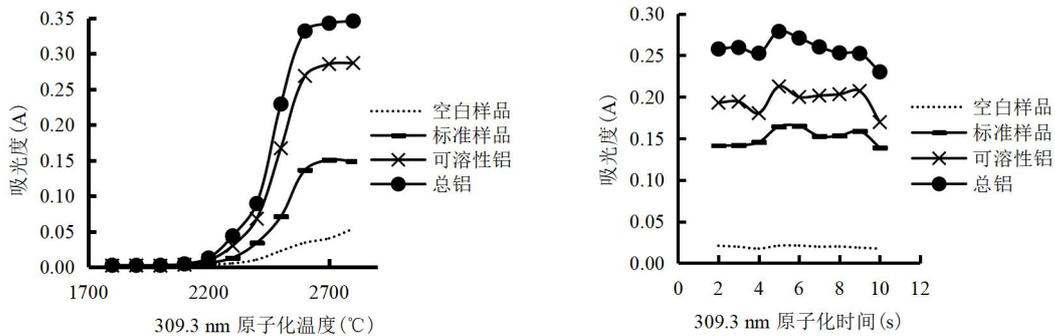


图 12 原子化温度和时间对吸光度影响比较（纵向加热，硝酸镁基体改进剂）

按照图 11 和图 12 的类似实验方法，编制组选取不同基体改进剂在各自最佳用量条件优化后，分别对纵向加热和横向加热石墨炉进行最优升温程序测试，与不加基体改进剂比较见表 24。可见，不同基体改进剂条件下两种加热方式的最优灰化温度基本接近，主要是横向加热方式在最优原子化温度方面低了 200℃~400℃。

表 24 纵向和横向加热石墨炉的最优灰化、原子化温度比较（不同基体改进剂）

基体改进剂种类 及配制浓度	纵向加热石墨炉（℃）		横向加热石墨炉（℃）		原子化温 度差（℃）
	灰化温度	原子化温度	灰化温度	原子化温度	

基体改进剂种类 及配制浓度	纵向加热石墨炉 (°C)		横向加热石墨炉 (°C)		原子化温 度差 (°C)
	灰化温度	原子化温度	灰化温度	原子化温度	
无基体改进剂	1400	2700~2800	1400	2400~2500	200~400
硝酸镁[0.05% Mg(NO ₃) ₂]	1700	2700	1600	2400	300
硝酸钯-硝酸镁 [0.1% Pd + 0.05% Mg(NO ₃) ₂]	1700	2700	1600	2500	200
磷酸二氢铵-硝酸镁 [2% NH ₄ H ₂ PO ₄ + 0.05% Mg(NO ₃) ₂]	1700	2700	1600	2400	300
硝酸钯[0.1% Pd]	1400	2700	1400	2500	200
磷酸二氢铵[2% NH ₄ H ₂ PO ₄]	1400	2700	1400	2300	400
磷酸氢二铵[4% (NH ₄) ₂ HPO ₄]	1500	2700	/	/	/
硝酸铵[2% NH ₄ H ₂ PO ₄]	1300	2700	/	/	/

不同型号仪器的最佳测定条件也有所不同，可根据仪器使用说明书调至最佳工作状态。选择纵向加热或横向加热石墨炉，响应值大体呈上述变化规律（图11、图12和表24）。因此，本方法经试验后综合考虑，采用下表25中的仪器参考条件测量铝的含量。

表 25 塞曼效应石墨炉推荐升温程序

干燥温度/时间	灰化温度/时间	原子化温度/时间	清除温度/时间
85~120 °C/50 s	1700 °C/30 s	2700 °C/5 s	2800 °C/3 s

此参考测量条件是基于纵向加热塞曼原子吸收仪器，如果使用横向加热仪器或其他仪器测定，可将原子化温度和清除温度降低200 °C~400 °C。

5.8.2 干扰和消除

按照标准方法操作步骤，在含铝20 μg/L的标准溶液中添加共存离子进行干扰试验。试验样品中存在小于下列含量的离子，不干扰铝的测定：1000 mg/L硝酸盐、硫酸盐、氯化物、钾、钠；100 mg/L钙、铁、锰、铜、镍、钴、镉、铅、锡、铬（见图13）。故对一般性的水质而言，阴、阳离子对铝的测定无显著干扰。

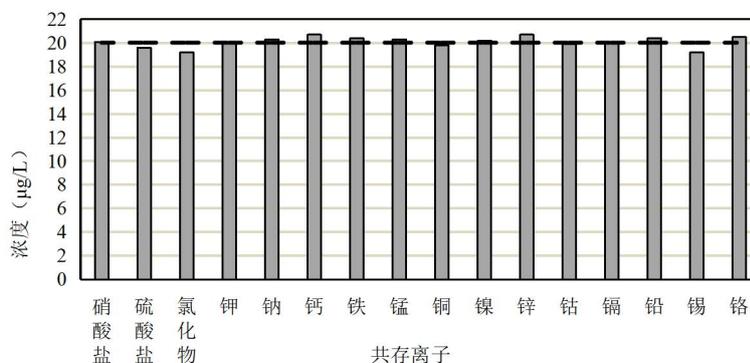


图 13 共存离子干扰试验

本方法通过在20 μg/L铝标准溶液中加入氯化钠，试验了不同浓度氯离子对铝测定结果

的影响，分别以峰面积和峰高计算的结果见表26。从表26结果可知，即使不加基体改进剂，1500 mg/L的氯离子对铝含量的测定不产生干扰。

表 26 氯离子干扰试验

氯离子浓度(mg/L)	以峰面积计算的回收率 (%)		以峰高计算的回收率 (%)	
	不加基体改进剂	加基体改进剂	不加基体改进剂	加基体改进剂
0	103	101	100	98.2
100	98.6	99.3	97.8	96.9
500	94.2	97.1	95.4	95.2
1000	99.0	97.9	93.7	94.5
1500	106	101	91.3	92.1
2000	102	99.4	89.6	90.2
3000	96.3	97.2	75.1	78.9
5000	90.4	91.8	66.4	69.4
7000	76.9	80.1	50.9	52.7
9000	64.5	64.3	43.5	41.9

5.8.3 标准加入法

对于基体复杂的样品,通过测定加标回收率来判断基体干扰的程度。如果存在基体干扰,则用标准加入法进行试样测定并计算结果。此外也可使用样品稀释法降低或排除基体干扰。

标准加入法的具体操作如下:

分别量取等量待测试样4份(浓度为 ρ_x),配制总体积相同的4份溶液。1份不加标准溶液,其余3份分别按比例加入不同浓度标准溶液,溶液浓度通常分别为: ρ_x 、 $\rho_x + \rho_0$ 、 $\rho_x + 2\rho_0$ 、 $\rho_x + 3\rho_0$;加入标准溶液 ρ_0 的浓度约等于0.5倍量的试样浓度,即 $\rho_0 \approx 0.5\rho_x$ 。

用空白溶液调零,在相同条件下依次测定4份溶液的吸光度,以吸光度为纵坐标,加入标准溶液的浓度为横坐标,绘制校准曲线,曲线反向延伸与横坐标的交点即为待测试样的浓度。待测试样浓度与对应吸光度的关系见图14。

使用标准加入法应注意以下几点:

- a) 本方法只适用于待测样品浓度与吸光度呈线性的区域。
- b) 加入标准溶液所引起的体积误差应在 $\pm 0.5\%$ 以内。
- c) 本方法只能补偿基体效应造成的影响,不能补偿背景吸收的影响。背景吸收可采用塞曼、氘灯等方式校正。
- d) 干扰效应不随待测元素与基体浓度比值的变化而变化。加入的标准溶液与待测元素在所选择的测量条件下应具有相似的化学性质和分析响应。

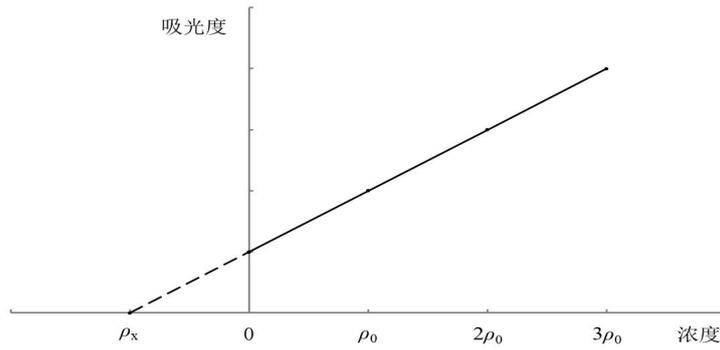


图 14 待测样品浓度与对应吸光度的关系

标准加入法的适用性判断：测定待测样品，吸光度为 A ，从校准曲线上查得浓度为 ρ_x 。向待测样品中加入标准溶液浓度为 ρ_s ，吸光度为 B ，从校准曲线上查得浓度为 ρ_y 。按照下式计算待测样品的浓度 ρ ：

$$\rho = \frac{\rho_s}{\rho_y - \rho_x} \times \rho_x \quad (1)$$

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

标准加入法结果见表 27。由表可知，标准加入法的样品测定值更接近真实值，且加标回收率较好，因此，标准加入法能有效补偿复杂基体的干扰。

表 27 标准加入法测试

样品	标准曲线法		标准加入法		
	样品测定值 ($\mu\text{g/L}$)	回收率 (%)	ρ_0 ($\mu\text{g/L}$)	样品测定值 ($\mu\text{g/L}$)	回收率 (%)
工业废水 1#	7.6	76.0	5.0	9.5	95.0
工业废水 2#	13.2	82.5	8.0	16.6	104

注：工业废水 1#为食品工业废水；工业废水 2#为稀土工业废水，稀释 2 倍测试。

5.8.4 标准曲线的建立

仪器自动配制或手动配制 $0 \mu\text{g/L} \sim 50 \mu\text{g/L}$ 铝标准系列，按照仪器参考测量条件，经调零扣空白后测定其吸光度，并建立铝浓度与吸光度关系图（图 15）。从图中可知，随铝浓度增加，其吸光度也不断增大，但浓度过高时，标准曲线呈现非线性关系。根据实验结果，在 $0 \mu\text{g/L} \sim 25 \mu\text{g/L}$ 浓度范围内铝浓度与吸光度呈现较好的线性关系。因此，本方法推荐的标准曲线浓度范围为 $0 \mu\text{g/L} \sim 25 \mu\text{g/L}$ 。

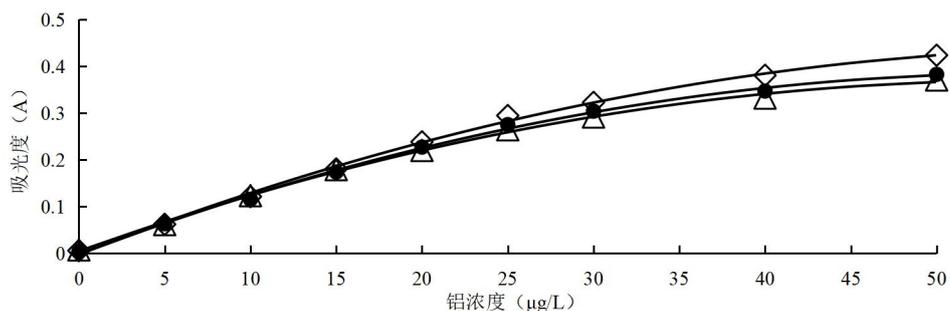


图 15 铝浓度与吸光度的关系

分别移取 0.00 ml、0.50 ml、1.00 ml、1.50 ml、2.00 ml、2.50 ml 铝的标准使用溶液 (5.5.10) 于 50 ml 容量瓶中, 用硝酸溶液 (5.5.6) 定容至标线, 摇匀, 配制成质量浓度分别为 0 μg/L、5 μg/L、10 μg/L、15 μg/L、20 μg/L 和 25 μg/L 的目标化合物标准系列 (此为参考浓度)。移取 20 μl 标准系列溶液于热解涂层石墨管 (5.6.4), 加入 5 μl 基体改进剂 (5.5.7) 按照仪器参考测量条件, 依次由低浓度到高浓度向石墨管内加入和, 测定吸光度。以铝浓度为横坐标, 吸光度为纵坐标, 建立标准曲线。参考校准曲线测定数据, 见表 28。

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

表 28 校准曲线测定数据

铝标准溶液 (μg/L)	0	5	10	15	20	25
吸光度 (A)	0.0032	0.0633	0.1155	0.1739	0.2271	0.2752
校准曲线	$y=0.0109x+0.0066$ $r=0.9994$					

5.8.5 试样的测定

按照与标准曲线的建立 (5.8.4) 相同的仪器测量条件测定试样 (5.7.3)。如果测定结果超出标准曲线范围, 应将试样用硝酸溶液 (5.5.6) 稀释后重新测定。

5.8.6 空白的测定

将制备好的空白试样 (5.7.4), 按照与建立标准曲线相同的测量条件和操作步骤 (5.8.4) 进行测定。

5.9 结果计算与表示

5.9.1 结果计算

样品中可溶性铝或总铝的浓度 (μg/L), 按照公式 (2) 进行计算。

$$\rho = (\rho_1 - \rho_0) \times D \quad (2)$$

式中： ρ ——样品中可溶性铝或总铝的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

ρ_1 ——稀释后由标准曲线计算得到的试样中可溶性铝或总铝的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

ρ_0 ——稀释后由标准曲线计算得到的空白试样中可溶性铝或总铝的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

D ——试样稀释倍数。

5.9.2 结果表示

当测定结果小于 $100 \mu\text{g/L}$ 时，保留至整数位；当测定结果大于或等于 $100 \mu\text{g/L}$ 时，结果保留 3 位有效数字。

5.10 方法检出限的确定方法

5.10.1 方法检出限的确定

按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168—2020）附录 A.1.1 中关于空白试验中未检测出目标物检出限的规定：“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 n ($n \geq 7$) 次平行测定。计算 n 次平行测定的标准偏差，按照检出限计算公式得出方法检出限”。

实验室内按照样品分析的全部步骤，根据仪器测定的最佳条件，对含铝浓度约 $4 \mu\text{g/L}$ 样品进行测定，计算 7 次平行测定的标准偏差，按照公式（3）计算方法检出限。

$$\text{MDL} = t_{(n-1,0.99)} \times S \quad (3)$$

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（单侧）（ $n=7$ 时， $t=3.143$ ）；

S —— n 次平行测定的标准偏差。

计算结果见表 29。

表 29 石墨炉原子吸收法测定水中铝的检出限数据

平行样编号		空白加标样品		
		可溶性铝	总铝 (微波消解法)	总铝 (电热板消解法)
测定 结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	4.1	4.3	4.4
	2	3.6	4.1	4.6
	3	4.0	4.0	3.9
	4	3.6	4.5	4.8
	5	4.2	4.0	4.5
	6	3.6	3.6	4.8
	7	4.0	4.6	3.9
平均值 \bar{x} ($\mu\text{g/L}$)		3.9	4.2	4.4
标准偏差 S ($\mu\text{g/L}$)		0.26	0.34	0.38

平行样编号	空白加标样品		
	可溶性铝	总铝 (微波消解法)	总铝 (电热板消解法)
<i>t</i> 值	3.143	3.143	3.143
计算的方法检出限 (μg/L)	0.9	1.1	1.2
仪器检出限 (μg/L)	0.8	0.8	0.8
检出限 (μg/L)	0.9	1.1	1.2
测定下限 (μg/L)	3.6	4.4	4.8

5.10.2 方法检出限的合理性判断

按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ 168—2020)附录 A.1.1 规定: 检出限值计算出来后, 应判断其合理性。对于单一组分的分析方法, 采用样品浓度应该在计算出的方法检出限 3~5 倍之间。

由表 29 的结果可以得出: 空白加标样品可溶性铝、总铝(微波消解法)、总铝(电热板消解法)平均测定浓度分别为 3.9 μg/L、4.2 μg/L、4.4 μg/L, 本次计算的方法检出限分别为 0.9 μg/L、1.1 μg/L 和 1.2 μg/L, 空白加标样品平均测定浓度与计算的方法检出限比值分别为 4.3、3.8、3.7, 满足《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ 168—2020)检出限合理性判别要求。

因此, 实验室空白加标浓度合适, 计算的方法检出限合理、有效。

5.10.3 方法检出限确定

按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ 168—2020)附录 A.1.1 规定: “各验证实验室确定的方法检出限为计算得到的检出限数值, 与仪器检出限进行比较, 取较大值。”由表 29 的结果可以得出: 计算出的方法检出限大于仪器检出限, 取计算的方法检出限。最终经过修约后可确定本标准可溶性铝和总铝的方法检出限为 2 μg/L。

5.11 方法测定下限

按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ 168—2020)测定下限为检出限值 4 倍的规定。由表 29 结果可知, 可溶性铝和总铝的测定下限为 8 μg/L。

5.12 准确度

5.12.1 精密度

5.12.1.1 标准溶液的测定

实验室内对可溶性铝质量浓度分别为 5 μg/L、10 μg/L、18 μg/L、20 μg/L 的统一标准溶液进行了测定, 实验室内可溶性铝的方法精密度实验结果见表 30。

表 30 精密度试验结果

平行样编号		试样			
		5 μg/L	10 μg/L	18 μg/L	20 μg/L
测定结果 (μg/L)	1	5.0	10.4	18.6	20.9
	2	4.6	9.9	17.9	20.4
	3	5.1	11.0	18.5	20.8
	4	4.9	10.5	17.3	20.9
	5	4.8	10.6	17.9	22.0
	6	4.7	10.3	18.6	20.5
平均值 \bar{x} (μg/L)		4.9	10.5	18.1	20.9
标准偏差 S (μg/L)		0.2	0.4	0.5	0.6
相对标准偏差 RSD (%)		3.9	3.5	2.9	2.7
标准溶液浓度 (μg/L)		5	10	18	20
相对误差 (%)		-3.0	4.5	0.7	4.6

5.12.1.2 实际样品的测定

实验室对地下水、地表水中可溶性铝质量浓度进行了测定，对生活污水和工业废水中的总铝质量浓度按照电热板和微波消解方法分别进行了测定：地下水取自于常州某地下井水 1#、2#、3#，合成地下水 2#为地下水 1#中加标 500 μg/L；地表水取自于常州某饮用水源地地表水 1#、2#、3#；生活污水取自于某污水处理厂排放口 1#、2#、3#；电镀工业污水取自于某电镀企业车间处理设施排放口 1#、2#、3#；钢铁工业废水取自于某钢铁企业车间处理设施排放口。

(1) 可溶性铝

实验室对低、中、高 3 种不同浓度的地下水、地表水进行 6 次重复测定可溶性铝，根据测定结果对分析方法精密度进行统计，实际样品的可溶性铝精密度见表 31。

表 31 地下水和地表水的可溶性铝精密度实验结果

平行样编号		地下水			地表水		
		地下水 1#	地下水 2#	合成地下水 2#	地表水 1#	地表水 2#	地表水 3#
测定结果 (μg/L)	1	10.3	30.4	498	59.2	134	250
	2	11.3	30.6	544	52.5	125	262
	3	10.2	29.4	467	58.2	140	234
	4	11.0	29.6	575	53.5	121	235
	5	10.2	30.8	548	56.2	132	224
	6	10.1	28.6	481	53.4	129	258
平均值 \bar{x} (μg/L)		10.5	29.9	519	55.5	130	244

平行样编号	地下水			地表水		
	地下水 1#	地下水 2#	合成地下水 2#	地表水 1#	地表水 2#	地表水 3#
标准偏差 S ($\mu\text{g/L}$)	0.50	0.85	43	2.8	6.7	15
相对标准偏差 RSD (%)	4.8	2.8	8.3	5.0	5.2	6.2

(2) 总铝 (电热板消解法)

实验室采用电热板消解法对低、中、高 3 种不同浓度的生活污水、工业废水进行 6 次重复测定总铝。根据测定结果对分析方法精密度进行统计, 实际样品的精密度见表 32。

表 32 工业废水和生活污水的总铝精密度实验结果 (电热板消解法)

平行样编号		工业废水			生活污水		
		电镀工业废水 1#	钢铁工业废水	电镀工业废水 3#	生活污水 1#	生活污水 2#	生活污水 3#
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	21.2	61.6	571	42.0	155	306
	2	19.8	60.2	579	45.8	149	348
	3	21.5	61.0	559	43.5	147	302
	4	20.7	66.4	498	45.0	162	352
	5	21.5	65.5	563	47.2	150	322
	6	22.3	59.5	484	48.5	147	314
平均值 \bar{x} ($\mu\text{g/L}$)		21.2	62.4	542	45.3	152	324
标准偏差 S ($\mu\text{g/L}$)		0.85	2.9	41	2.4	5.9	21
相对标准偏差 RSD (%)		4.0	4.6	7.5	5.2	3.9	6.6

(3) 总铝 (微波消解法)

实验室采用微波消解法对低、中、高 3 种不同浓度的生活污水、工业废水进行 6 次重复测定总铝。根据测定结果对分析方法精密度进行统计, 实际样品的精密度见表 33。

表 33 工业废水和生活污水的总铝精密度实验结果 (微波消解法)

平行样编号		工业废水			生活污水		
		电镀工业废水 1#	钢铁工业废水	电镀工业废水 3#	生活污水 1#	生活污水 2#	生活污水 3#
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	22.2	62.4	469	45.2	148	310
	2	23.1	60.5	477	47.5	140	317
	3	21.2	62.1	558	48.9	155	332
	4	22.8	63.8	548	45.7	153	312
	5	21.9	58.5	552	47.4	147	346

平行样编号		工业废水			生活污水		
		电镀工业 废水 1#	钢铁工业 废水	电镀工业 废水 3#	生活污水 1#	生活污水 2#	生活污水 3#
	6	22.5	57.0	510	44.5	154	306
平均值 \bar{x} ($\mu\text{g/L}$)		22.3	60.7	519	46.5	150	321
标准偏差 S ($\mu\text{g/L}$)		0.68	2.6	39	1.7	5.7	15
相对标准偏差 RSD (%)		3.0	4.2	7.6	3.6	3.8	4.8

5.12.2 正确度

5.12.2.1 有证标准物质测定

实验室内对有证标准物质溶液中的铝进行了测定,本次试验采用有证标准物质的编号为 BWZ6710-2016E 和 GSB 07-1375-2001 (批号: 25016), 标准值分别为 $110 \mu\text{g/L} \pm 6 \mu\text{g/L}$ 和 $486 \mu\text{g/L} \pm 32 \mu\text{g/L}$ 。

铝的方法正确度实验结果见表 34。

表 34 实验室内方法正确度实验结果

平行样编号		有证标准物质	
		BWZ6710-2016E	GSB 07-1375-2001 (批号: 25016)
测定 结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	110	465
	2	107	502
	3	105	477
	4	108	502
	5	112	499
	6	113	468
平均值 ($\mu\text{g/L}$)		109	486
相对误差 (%)		-0.76	-0.10
标准物质标准值 ($\mu\text{g/L}$)		110 ± 6	486 ± 32

5.12.2.2 实际样品加标试验

对地下水、地表水样品中加入铝标准物质,每种加标量配制 6 份,测定可溶性铝。地下水取自于常州某地下井水 1#、2#、3#,合成地下水 1#为地下水 1#中加标 $200 \mu\text{g/L}$,合成地下水 2#为地下水 1#中加标 $500 \mu\text{g/L}$;地表水取自于常州某饮用水源地地表水 1#、2#、3#。

对生活污水、工业废水样品中加入铝标准物质,每种加标量配制 6 份,电热板和微波消解后测定总铝。生活污水取自于某污水处理厂排放口 1#、2#、3#;电镀工业污水取自于某电镀企业车间处理设施排放口 1#、2#、3#;钢铁工业废水取自于某钢铁企业车间处理设施排放口。

(1) 可溶性铝

对地下水、地表水样品中加入铝标准物质，每种加标量配制 6 份，测定可溶性铝。地下水取自于常州某地下井水 1#、2#、3#，合成地下水 1#为地下水 1#中加标 200 $\mu\text{g/L}$ ，合成地下水 2#为地下水 1#中加标 500 $\mu\text{g/L}$ ；地表水取自于常州某饮用水源地地表水 1#、2#、3#。实验室内实际样品可溶性铝的加标回收率见表 35。

表 35 实验室内实际样品可溶性铝加标测试数据表

平行样编号		实际样品											
		地下水1#		合成地下水1#		合成地下水2#		地表水1#		地表水2#		地表水3#	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	10.3	19.5	199	299	498	850	59.2	112	134	233	250	478
	2	11.3	19.8	202	313	544	896	52.5	107	125	214	262	489
	3	10.2	20.1	225	337	467	819	58.2	105	140	229	234	425
	4	11.0	19.4	230	318	575	927	53.5	102	121	212	235	409
	5	10.2	18.6	218	331	548	814	56.2	107	132	221	224	454
	6	10.1	21.3	196	308	481	795	53.4	108	129	242	258	485
平均值 \bar{x} 、 \bar{y} ($\mu\text{g/L}$)		10.5	19.8	212	318	519	850	55.5	107	130	225	244	457
加标量 μ ($\mu\text{g/L}$)		10.0		100		300		50.0		100		200	
平均加标回收率 P (%)		92.7		106		110		103		95.0		106	
最小加标回收率 P (%)		84.0		88.0		88.7		93.6		89.0		87.0	
最大加标回收率 P (%)		112		113		117		109		113		115	
注： \bar{x} 为实际样品测试均值， \bar{y} 为加标样品测试均值。													

(2) 总铝（电热板消解法）

分别对电镀工业废水 1#、钢铁工业废水、电镀工业废水 3#样品进行加标试验，加标量分别为 10 $\mu\text{g/L}$ 、50 $\mu\text{g/L}$ 和 100 $\mu\text{g/L}$ ；对生活污水 1#、2#、3#样品进行加标试验，加标量分别为 50 $\mu\text{g/L}$ 、100 $\mu\text{g/L}$ 和 200 $\mu\text{g/L}$ 。每种加标量配制 6 份，采用电热板方法消解后，按照样品分析步骤测定总铝，实验室内实际样品总铝的加标试验结果见表 36。

表 36 实验室内实际样品总铝加标测试数据表（电热板消解法）

平行样编号		实际样品											
		电镀工业废水 1#		钢铁工业废水		电镀工业废水 3#		生活污水1#		生活污水2#		生活污水3#	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	21.2	30.1	61.6	110	571	909	42.0	95.1	155	242	306	518
	2	19.8	30.7	60.2	105	579	898	45.8	94.3	149	252	348	580
	3	21.5	32.2	61.0	108	559	899	43.5	87.1	147	262	302	478
	4	20.7	29.8	66.4	122	498	732	45.0	89.6	162	279	352	581
	5	21.5	32.5	65.5	113	563	911	47.2	98.2	150	264	322	553
	6	22.3	32.2	59.5	110	484	833	48.5	92.8	147	241	314	536
平均值 \bar{x} 、 \bar{y} ($\mu\text{g/L}$)		21.3	31.3	62.4	111	542	864	45.3	92.9	152	257	324	541
加标量 μ ($\mu\text{g/L}$)		10.0		50		300		50.0		100		200	
平均加标回收率 P (%)		101		98.0		107		95.0		105		109	
最小加标回收率 P (%)		89.0		89.6		78.0		87.2		87.0		88.0	
最大加标回收率 P (%)		110		111		116		106		117		116	
注： \bar{x} 为实际样品测试均值， \bar{y} 为加标样品测试均值。													

(3) 总铝（微波消解法）

分别对电镀工业废水 1#、钢铁工业废水、电镀废水 3#样品进行加标试验，加标量分别为 10 $\mu\text{g/L}$ 、50 $\mu\text{g/L}$ 和 100 $\mu\text{g/L}$ ；对生活污水 1#、2#、3#样品进行加标试验，加标量分别为 50 $\mu\text{g/L}$ 、100 $\mu\text{g/L}$ 和 200 $\mu\text{g/L}$ 。每种加标量配制 6 份，采用微波方法消解后，按照样品分析步骤测定总铝，实验室内实际样品总铝加标试验结果见表 37。

表 37 实验室内实际样品加标测试数据表（微波消解法）

平行样编号		实际样品											
		电镀工业废水 1#		钢铁工业废水		电镀工业废水 3#		生活污水1#		生活污水2#		生活污水3#	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果	1	22.2	31.0	62.4	115	469	758	45.2	92.2	148	249	310	534

平行样编号		实际样品											
		电镀工业废水 1#		钢铁工业废水		电镀工业废水 3#		生活污水1#		生活污水2#		生活污水3#	
		样品	加标 样品	样品	加标 样品	样品	加标 样品	样品	加标 样品	样品	加标 样品	样品	加标 样品
($\mu\text{g/L}$)	2	23.1	32.5	60.5	114	477	811	47.5	98.8	140	246	317	522
	3	21.2	31.4	62.1	112	558	873	48.9	95.3	155	265	332	560
	4	22.8	33.8	63.8	112	548	885	45.7	97.5	153	251	312	486
	5	21.9	32.1	58.5	104	552	876	47.4	93.7	147	258	346	577
	6	22.5	32.4	57.0	104	510	767	44.5	97.5	154	253	306	533
平均值 \bar{x} 、 \bar{y} ($\mu\text{g/L}$)		0.022	32.2	60.7	110	519	828	46.5	95.8	150	254	321	535
加标量 μ ($\mu\text{g/L}$)		10.0		50.0		300		50.0		100		200	
平均加标回收率 P (%)		99.2		98.9		103		98.6		104		107	
最小加标回收率 P (%)		88.0		91.0		85.7		92.6		98.0		87.0	
最大加标回收率 P (%)		110		107		112		106		111		116	
注： \bar{x} 为实际样品测试均值， \bar{y} 为加标样品测试均值。													

5.13 质量保证和质量控制

5.13.1 空白试验

每批样品至少分析 2 个实验室空白试样，其测定结果应低于方法检出限 $2 \mu\text{g/L}$ 。否则须查找原因，重新分析直至合格之后才能分析样品。

方法验证时 6 家实验室测得的实验室空白结果在 $0.0 \mu\text{g/L} \sim 1.5 \mu\text{g/L}$ 之间，均低于本标准方法检出限 $2 \mu\text{g/L}$ 。但高浓度样品测定后或空白值较高时，仪器进样系统即使增加硝酸溶液清洗次数和石墨管空烧次数后，有时也难以迅速消除记忆效应，此时实验空白值较高。综合考虑各地仪器和实验室的实际情况，本标准建议每批样品至少分析 2 个空白试样，空白值应低于方法检出限 $2 \mu\text{g/L}$ 。

同时，实验室内测定了不同类型的实验用水和实验用硝酸试剂的铝含量，见表 38 和表 39。建议本方法所使用的实验用水和硝酸溶液（体积比 0.5%）中铝含量均小于检出限 $2 \mu\text{g/L}$ 。

表 38 不同类型的实验用水中铝含量

分析项目	不同类型的实验用水					
	超纯水机超纯水 A	超纯水机纯水 B	纯水机纯水 C	瓶装纯净水 D	去离子水 E	去离子水 F
铝 (µg/L)	0.2	0.5	0.8	1.0	4.8	1.1

表 39 不同类型的实验用硝酸中铝含量

分析项目	不同类型的实验用硝酸（硝酸和水以 1:199 的体积比混合）					
	suprapur 级硝酸 G	trace metal 级硝酸 H	up 级硝酸 I	优级纯硝酸 J	优级纯硝酸 K	优级纯硝酸 L
铝 (µg/L)	0.2	0.2	0.3	0.7	1.3	7.4

同时，根据《国家地表水环境质量监测网任务作业指导书（试行）》中表 27-1、HJ 776—2015 中 12.3 和 HJ 700—2014 中 12.3 的质量控制要求检查空白值，汇总见表 40。

表 40 空白的质量控制要求参考表

来源	分析项目	分析方法	方法检出限	实验室空白数量	空白值要求
国家地表水环境质量监测网任务作业指导书（试行）中表 27-1	铜、铅、锌、镉	电感耦合等离子体质谱法	铜 0.08 µg/L 锌 0.7 µg/L 铅 0.09 µg/L 镉 0.05 µg/L	至少 1 个	空白值应满足其中一个条件： (1) 空白值低于方法检出限； (2) 低于标准限值的 10%；(3) 低于每一批样品最低测定值的 10%。
	锌	火焰原子吸收分光光度法	0.05 mg/L	至少 1 个	空白值应满足其中一个条件： (1) 空白值低于方法检出限； (2) 低于标准限值的 10%；(3) 低于每一批样品最低测定值的 10%。
	铜、铅、镉	石墨炉原子吸收分光光度法	铜 0.001 mg/L 铅 0.002 mg/L 镉 0.0001 mg/L	至少 2 个	2 个实验室空白测定结果偏差不大于 50%。
HJ 776—2015 中 12.3	32 种元素	电感耦合等离子体发射光谱法	HJ 776—2015 中附录 A（其中铝的检出限水平 0.009 mg/L、垂直 0.07 mg/L）	至少 2 个	空白值应低于方法测定下限。
HJ 700—2014 中 12.3	65 种元素	电感耦合等离子体质谱法	HJ 700—2014 中附录 A（其中铝 1.15 µg/L）	至少 1 个	空白值应符合下列的情况之一才能被认为是可接受的：(1) 空白值低于方法检出限；(2) 低于标准限值的 10%；(3) 低于每一批样品最低测定值的 10%。
EPA Method	锑、砷、钡、	石墨炉原子吸	18 种元素定量下限见	至少 1 个	在没有特定项目的数据质量目

来源	分析项目	分析方法	方法检出限	实验室空白数量	空白值要求
7010 中 9.5	铍、镉、铬、钴、铜、铁、铅、锰、钼、镍、硒、银、铊、钒、锌	收分光光度法	EPA Method 7010 表 1		标情况下,如果空白小于定量检查样品浓度下限的 10%, 或小于监管限值的 10%, 或小于给定制备批次中每个分析物样品最低浓度的 10%, 以较大者为准, 则该方法空白是可接受的。

5.13.2 曲线校准

每次分析样品均应绘制标准曲线, 标准曲线至少包含 6 个浓度点 (含零浓度点), 标准曲线的相关系数应 ≥ 0.995 。否则, 应重新建立标准曲线。

每 20 个或每批次样品 (少于 20 个) 应测定 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。

方法验证时 6 家实验室标准曲线相关系数在 0.9953~0.9992 之间, 均大于 0.995; 校准曲线中间浓度点测定的相对误差在 $-2.2\% \sim 6.1\%$ 之间, 实测结果均小于 $\pm 10\%$ 。见附件一方法验证报告的表 2-17。

5.13.3 平行样测定

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

方法验证时统计分析了 6 家实验室内实际样品精密度测试的相对偏差最大绝对值, 再取 6 家实验室中的最大值, 样品相对偏差最大绝对值的范围分别为 2.8%~17% (可溶性铝)、2.0%~18% (总铝, 电热板消解法)、1.6%~11% (总铝, 微波消解法)。结合各实验室和人员能力水平的实际情况, 因此本标准推荐平行双样的相对偏差不大于 20%。见附件一方法验证报告的表 2-8~表 2-9。

5.13.4 有证标准物质或基体加标

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

方法验证时 6 家实验室对铝的有证标准物质 BWZ6710-2016E ($110 \mu\text{g/L} \pm 6 \mu\text{g/L}$) 进行了 6 次重复测定, 计算相对误差为 $-1.4\% \sim 2.6\%$; 相对误差的最终值为 $0.1\% \pm 4.2\%$ 。对铝的有证标准物质 GSB 07-1375-2001 (批号 25016, $486 \mu\text{g/L} \pm 32 \mu\text{g/L}$) 进行了 6 次重复测定, 计算相对误差为 $-0.5\% \sim 5.2\%$; 相对误差的最终值为 $0.3\% \pm 5.2\%$ 。见附件一方法验证报告的表 2-10。

方法验证时统计分析了每家实验室加标回收率的范围, 取 6 家实验室中的最小值作为下限, 取 6 家实验室中的最大值为上限, 则 6 家实验室加标回收率下限和上限分别为 74.0%和 127% (可溶性铝); 75.0%和 129% (总铝, 电热板消解法); 74.3%和 128% (总铝, 微波

消解法)。结合测定结果并考虑各地仪器和实验环境、人员能力水平的实际情况,则本标准方法推荐的加标回收率范围为 70%~130%。见附件一方法验证报告的表 2-13~表 2-15。

6 方法比对

6.1 方法比对方案

6.1.1 国内现行与铝相关的标准情况

目前,测定水中铝含量的我国标准方法主要有分光光度法、无火焰(石墨炉)原子吸收分光光度法、ICP-AES 法和 ICP-MS 法。其中分光光度法(GB 8538—2022 中 31.1 和 31.2、GB/T 5750.6—2023 中 4.1 和 4.2、GB/T 12154—2008)为手工操作方法,显色稳定性差,需要控制 pH 值,共存离子干扰相对较多,生态环境监测机构几乎已不使用分光光度法测定铝。当前测定水中铝含量常用方法的是 ICP-AES 和 ICP-MS 法。

因此,本次方法比对将着重与《水质 65 种元素的测定 电感耦合等离子体质谱法》(HJ 700—2014)和《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)比较。采集常见的地表水、地下水、生活污水、电镀污水样品,经电热板消解后,使用石墨炉原子吸收分光光度计和 ICP-AES、ICP-MS 分别测定。

同时本方法进行了国内外石墨炉原子吸收分光光度计仪器和石墨管的样品测试比对。

6.1.2 方法比对原则

方法比对原则参照《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ 168—2020)中规定,见表 41。

表 41 方法比对原则

编号	方法比对原则内容
原则 1	新方法应与现行标准进行比对。具有多个现行标准的,综合考虑以下原则选择 1 个标准作为比对方法标准: a) 公认的经典方法标准; b) 相关生态环境质量标准、生态环境风险管控标准、污染物排放标准已引用的方法标准; c) 正确度高、干扰少、选择性强的环境监测分析方法标准; d) 技术原理相近的方法标准。
原则 2	新方法标准试用的环境介质多于比对方法标准的,还应再选择 1 个包含该试用环境介质的方法标准进行比对。
原则 3	应对适用的每类环境介质各至少采集一种实际样品开展方法比对,适用于工业废水的方法应至少采集 2 种不同污染源的的实际样品开展方法比对。
原则 4	对每类实际样品采集至少 7 个浓度水平接近的样品,分别采用新方法 with 比对方法标准进行测定,获得至少 7 组配对测定数据。当无法获得足够的实际样品量时,可采用实际样品基体加标的方式获得至少 7 组配对测定数据。

6.2 方法比对过程及结论

6.2.1 方法比对方案

根据现行标准的基本情况,参照《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ 168—2020)中规定的方法比对原则,来确定比对过程。参照方法比对原则 1:首选 HJ 700—2014 和 HJ 776—2015 作为比对方法。参照方法比对原则 2 和 3: 分别选择地表水、地下水、生活污水和工业废水作为比对样品。参照方法比对原则 4: 对每类实际样品采集至少 7 个浓度水平接近的样品,分别采用新方法 with 比对方法进行测定,获得至少 7 组配对测定数据。方法比对方案详见表 42。

表 42 方法比对方案

编号	前处理方法	消解液	水质类型	比对样品数量
本标准	电热板消解	硝酸+盐酸	地下水、地表水、生活污水、工业废水	每种 7 组
比对标准 HJ 776—2015	电热板消解	硝酸	地表水和生活污水	每种 7 组
比对标准 HJ 700—2014	电热板消解	硝酸+盐酸	地下水和工业废水	每种 7 组
注: 地下水和地表水测定可溶性铝; 生活污水和电镀工业废水测定总铝。				

6.2.2 方法比对过程

本方法(石墨炉)与比对方法(ICP-MS)、比对方法(ICP-AES)的测定值比对试验结果见下表 43~46。

表 43 本方法与 ICP-MS 方法比对结果(地下水 T1#) 单位: $\mu\text{g/L}$

样品	本方法(石墨炉) 测定值(A)	比对方法(ICP-MS) 测定值(B)	配对差值($d=A-B$)
1	131	124	7
2	121	130	-9
3	138	131	7
4	107	115	-8
5	135	128	7
6	126	113	13
7	119	107	12
配对差值算术平均值 \bar{d}	/	/	4
配对差值标准差 S_d	/	/	9
检验统计量 t	/	/	1.246
$t(n-1,0.95)$	/	/	2.447
P	/	/	$P > \alpha = 0.05$

表 44 本方法与 ICP-MS 方法比对结果（工业废水 T2#） 单位：μg/L

样品	新方法（石墨炉） 测定值 (A)	比对方法（ICP-MS） 测定值 (B)	配对差值 ($d=A-B$)
1	51.0	64.8	-13.8
2	66.8	67.1	-0.3
3	67.9	53.8	14.1
4	78.1	66.2	11.9
5	61.4	59.3	2.1
6	70.4	54.1	16.3
7	62.5	69.8	-7.3
配对差值算术平均值 \bar{d}	/	/	3.28
配对差值标准差 S_d	/	/	11.4
检验统计量 t	/	/	0.763
$t(n-1,0.95)$	/	/	2.447
P	/	/	$P>\alpha=0.05$

表 45 本方法与 ICP-AES 方法的比对结果（地表水 T3#） 单位：μg/L

样品	本方法（石墨炉） 测定值 (A)	比对方法（ICP-AES） 测定值 (B)	配对差值 ($d=A-B$)
1	80.0	79.5	0.5
2	76.4	68.2	8.2
3	73.6	73.1	0.5
4	78.0	76.3	1.7
5	73.9	78.9	-5.0
6	74.1	67.2	6.9
7	75.8	68.1	7.7
配对差值算术平均值 \bar{d}	/	/	2.9
配对差值标准差 S_d	/	/	4.9
检验统计量 t	/	/	1.590
$t(n-1,0.95)$	/	/	2.447
P	/	/	$P>\alpha=0.05$

表 46 本方法与 ICP-AES 方法比对结果（生活污水 T4#） 单位：μg/L

样品	本方法（石墨炉） 测定值 (A)	比对方法（ICP-AES） 测定值 (B)	配对差值 ($d=A-B$)
1	138	148	-10
2	143	142	1
3	109	121	-12

样品	本方法（石墨炉） 测定值（A）	比方法（ICP-AES） 测定值（B）	配对差值（ $d=A-B$ ）
4	164	103	61
5	139	139	0
6	144	126	18
7	152	141	11
配对差值算术平均值 \bar{d}	/	/	9.9
配对差值标准差 S_d	/	/	25
检验统计量 t	/	/	1.046
$t(n-1,0.95)$	/	/	2.447
P	/	/	$P > \alpha = 0.05$

6.2.3 国内外仪器和石墨管比对

根据专家研讨会要求，编制组使用分别使用进口仪器（使用进口石墨管，塞曼背景校正）和国产仪器（使用国产石墨管，氘灯背景校正）对统一实际样品进行测定（表 47）。

表 47 国内外仪器和石墨管比对测试数据

样品	进口仪器和石墨管（塞曼）		国产仪器和石墨管（氘灯）		相对偏差（%）
	测定值（ $\mu\text{g/L}$ ）	回收率（%）	测定值（ $\mu\text{g/L}$ ）	回收率（%）	
电镀废水	1.42×10^3	98.2	1.56×10^3	106	4.7
地下水	11.9	101	12.4	99.4	2.1
生活污水	14.8	96.3	15.5	109	2.3

6.2.4 验证结论

地下水、工业废水、地表水、生活污水样品，使用石墨炉原子吸收光谱仪和 ICP-AES、ICP-MS 分别测定，经方法比对验证结果无显著差异。

国内外石墨炉原子光谱仪器和石墨管的样品测试比对。从表 47 中结果可知，国内外进口仪器和石墨管测定结果相对偏差不大于 5%，加标回收率在 90%~110%之间，两者测定结果无明显差异，均能用于水中铝的测定。

7 方法验证

7.1 方法验证方案

7.1.1 验证实验室和验证人员

有 6 家单位参与了方法验证工作，参与验证的实验室、验证人员的基本情况见表 48。

表 48 参与石墨炉原子吸收分光光度法的方法验证的实验室和验证人员

验证实验室	姓名	性别	年龄	职称	专业	工作年限
江苏省环境监测中心	王荟	女	46	正高级工程师	环境科学	19 年
	彭英	女	33	高级工程师	环境科学	9 年
江苏省南京环境监测中心	任兰	女	54	正高级工程师	环境工程	33 年
	陆喜红	女	40	高级工程师	无机化学	14 年
	韩倩	女	33	助理工程师	应用化学	11 年
江苏省泰州环境监测中心	张宗祥	男	45	高级工程师	应用化学	23 年
	杨文武	男	42	正高级工程师	环境监测	20 年
	毛慧	女	37	高级工程师	物理化学	12 年
	吴晶	女	33	工程师	环境工程	9 年
江苏省镇江环境监测中心	董铮	男	43	高级工程师	环境化学	21 年
	黄晶	女	43	高级工程师	环境工程	14 年
	朱君	女	37	工程师	环境工程	13 年
辽宁省大连生态环境监测中心	彭晓	女	36	工程师	有机化学	11 年
	王晓雯	女	40	高级工程师	生物工程	17 年
常州市疾病预防控制中心	唐宏兵	男	50	主任技师	理化检验	25 年
	黎俊宏	男	40	副主任技师	卫生检验	13 年
	徐梦媛	女	28	技师	卫生检验	2 年
	曹毅	男	43	工程师	理化检验	20 年

7.1.2 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）对方法验证的规定，编制方法验证作业指导书，内容包括方法原理、试剂配制、测试步骤和数据统计。向 6 个验证单位统一发放实际样品，6 家实验室按作业指导书进行验证实验，统计整理测试数据，提交方法验证报告。

（1）检出限和测定下限的验证

6 家实验室按照《水质 铝的测定 石墨炉原子吸收分光光度法》样品分析的全部步骤，对浓度约为估计方法检出限 3~5 倍的样品进行测定，计算 7 次平行测定的标准偏差，按 HJ 168 中检出限计算公式得出方法检出限。最终方法检出限为各实验室所得检出限数据的最高值。测定下限为检出限值的 4 倍。

（2）精密度验证

分别选择低、中、高 3 种不同浓度的统一标准溶液测定可溶性铝，按步骤进行 6 次重复测定，计算标准溶液样品测定的实验室内相对标准偏差。

分别选择低、中、高不同浓度的地下水、地表水、工业废水、生活污水统一实际样品，地下水和地表水实际样品测定可溶性铝，工业废水和生活污水实际样品测定总铝，按步骤进行 6 次重复测定，计算实际样品测定的实验室内相对标准偏差。

标准编制组对各实验室的数据进行汇总统计分析，计算实验室间相对标准偏差、重复性限和再现性限等参数。

(3) 正确度验证

各实验室对有证标准物质测定确定正确度，按测定步骤进行 6 次重复测定，分别计算每个统一样品的相对误差。

选择低、中、高不同浓度的地下水、地表水、工业废水、生活污水统一实际样品加标分析，地下水和地表水实际样品加标测定可溶性铝，工业废水和生活污水实际样品加标测定总铝，按测定步骤进行 6 次重复测定。

标准编制组对各实验室的数据进行汇总统计分析，计算其相对误差、加标回收率的均值及变动范围。

7.2 方法验证过程

通过甄选确定验证单位和分析人员，安排技术培训，使分析人员熟悉和掌握方法原理、操作步骤及方法验证的各项要求。按照验证方案准备实验用品，确保验证过程中所用的试剂和材料、仪器及设备符合方法相关要求，确定验证时间和报告提交时间。方法验证过程中严格按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168—2020）等相关要求，验证过程中遇到问题及时沟通交流，及时请教专家，及时解决问题。

7.3 方法验证结论

本方法 309.3 nm 波长下的方法检出限为 2 $\mu\text{g/L}$ ，其检出限和测定范围满足《地下水质量标准》（GB/T 14848—2017）I 类~V 类的 0.01 mg/L~0.5 mg/L 的铝含量限值要求。该方法具有较好的重复性和再现性，方法各项特性指标达到预期。

7.3.1 方法的检出限、测定下限确定

6 家实验室参加验证的仪器检出限为 0.6 $\mu\text{g/L}$ ~0.9 $\mu\text{g/L}$ ，6 家实验室计算的方法检出限在 0.9 $\mu\text{g/L}$ ~1.2 $\mu\text{g/L}$ 之间，实验室计算的方法检出限和仪器检出限相比选取检出限较大值为各实验室确定方法检出限，各实验室采用的空白加标样品平均测定浓度与计算的方法检出限比值为 3.2~4.6，满足《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168—2020）检出限合理性判别要求。因此，6 家实验室空白加标浓度合适，计算的方法检出限合理、有效。最终方法的检出限为各实验室所得确定方法检出限数据的最高值，测定下限为方法检出限值的 4 倍。最终可确定本标准铝的方法检出限为 2 $\mu\text{g/L}$ ，测定下限为 8 $\mu\text{g/L}$ 。

7.3.2 方法精密度

7.3.2.1 标准溶液精密度

6 家实验室对可溶性铝平均测定浓度分别为 5 $\mu\text{g/L}$ 、10 $\mu\text{g/L}$ 和 21 $\mu\text{g/L}$ 的统一标准溶液进行了 6 次重复测定：实验室内相对标准偏差分别为 2.5%~6.0%、0.85%~3.5% 和 0.77%~2.6%；实验室间相对标准偏差分别为 6.6%、3.8% 和 2.2%；重复性限分别为 1 $\mu\text{g/L}$ 、1 $\mu\text{g/L}$ 和 2 $\mu\text{g/L}$ ；再现性限分别为 2 $\mu\text{g/L}$ 、2 $\mu\text{g/L}$ 和 2 $\mu\text{g/L}$ 。

7.3.2.2 实际样品精密度

6 家实验室对可溶性铝平均测定浓度为 10 $\mu\text{g/L}$ 、505 $\mu\text{g/L}$ 、245 $\mu\text{g/L}$ 的地下水、合成地下

水、地表水统一实际样品进行了6次重复测定：实验室内相对标准偏差分别为2.3%~7.3%、3.9%~10%和1.8%~6.5%；实验室间相对标准偏差分别为7.7%、10%和7.2%；重复性限分别为2 μg/L、89 μg/L和32 μg/L；再现性限分别为3 μg/L、170 μg/L和58 μg/L。

6家实验室采用电热板消解法对总铝平均测定浓度分别为22 μg/L和515 μg/L的电镀工业废水、62 μg/L的钢铁工业废水、317 μg/L的生活污水统一实际样品进行6次重复测定：实验室内相对标准偏差分别为1.5%~4.8%和5.7%~9.2%、1.7%~5.0%、2.5%~6.5%；实验室间相对标准偏差分别为4.9%和11%、5.5%、7.0%；重复性限分别为3 μg/L和120 μg/L、6 μg/L、47 μg/L；再现性限分别为4 μg/L和190 μg/L、11 μg/L、75 μg/L。

6家实验室采用微波消解法对总铝平均测定浓度分别为20 μg/L和499 μg/L的电镀工业废水、58 μg/L的钢铁工业废水、325 μg/L的生活污水统一实际样品进行6次重复测定：实验室内相对标准偏差分别为1.5%~4.7%和2.7%~8.6%、1.5%~3.8%、0.97%~5.0%；实验室间相对标准偏差分别为4.0%和9.1%、3.4%、6.2%；重复性限分别为2 μg/L和91 μg/L、5 μg/L、40 μg/L；再现性限分别为3 μg/L和160 μg/L、8 μg/L、67 μg/L。

7.3.3 方法正确度

7.3.3.1 有证标准物质

6家实验室对铝的有证标准物质 BWZ6710-2016E (110 μg/L ± 6 μg/L) 进行6次重复测定，计算相对误差为-1.4%~2.6%；相对误差的最终值为0.1% ± 4.2%；对铝的有证标准物质 GSB 07-1375-2001 (批号 25016, 486 μg/L ± 32 μg/L) 进行6次重复测定，计算相对误差为-0.5%~5.2%；相对误差的最终值为0.3% ± 5.2%。

7.3.3.2 实际样品加标试验

6家实验室分别对3种可溶性铝平均测定浓度为10 μg/L、505 μg/L、245 μg/L的地下水、合成地下水和地表水的统一实际样品进行了6次重复加标分析测定，加标浓度分别为10 μg/L、300 μg/L、200 μg/L；加标回收率分别为87.5%~108%、92.7%~116%和90.2%~108%；加标回收率最终值分别为101% ± 16%、104% ± 20%和96.1% ± 15%。

6家实验室采用电热板消解法对总铝平均测定浓度分别为22 μg/L和515 μg/L的电镀工业废水、62 μg/L的钢铁工业废水、317 μg/L的生活污水统一实际样品进行了6次重复加标分析测定，加标浓度分别为10 μg/L、300 μg/L、50 μg/L、200 μg/L；加标回收率分别为84.7%~103%和86.2%~121%、83.0%~103%、88.6%~104%；加标回收率最终值分别为97.2% ± 13%和101% ± 22%、95.8% ± 14%、97.5% ± 11%。

6家实验室采用微波消解法对总铝平均测定浓度分别为20 μg/L和499 μg/L的电镀工业废水、58 μg/L的钢铁工业废水、325 μg/L的生活污水进行了6次重复加标分析测定，加标浓度分别为10 μg/L、300 μg/L、50 μg/L、200 μg/L；加标回收率分别为91.0%~103%和82.6%~119%、95.4%~104%、89.6%~100%；加标回收率最终值分别为97.3% ± 10%和103% ± 24%、101% ± 6.6%、95.0% ± 8.6%。

统计分析每家实验室加标回收率的范围，取6家实验室中的最小值作为下限，取6家实验室中的最大值为上限，则6家实验室加标回收率下限和上限分别为74.0%和127% (可

溶性铝)；75.0%和129% (电热板消解法)；74.3%和128% (微波消解法)。结合测定结果并考虑各地仪器和实验环境、人员能力水平的实际情况，则本标准方法推荐的加标回收率范围为70%~130%。

本标准制定的具体方法验证报告见附件一。

8 与开题报告的差异说明

将原开题报告的《水质 铝的测定 火焰原子吸收分光光度法、石墨炉原子吸收分光光度法》更名为《水质 铝的测定 石墨炉原子吸收分光光度法》。

火焰原子吸收分光光度法常用的空气-乙炔火焰温度约2300℃，铝在该火焰中形成难熔难解离的氧化铝(熔点2045℃，沸点2980℃，Al-O解离能约5.2 eV)分子蒸汽。氧化物分子解离能大于5 eV的元素，解离度低，原子化效率小，一般无法直接在空气-乙炔火焰中测定。

国外采用约3000℃高温且具有还原性的笑气-乙炔火焰原子吸收分光光度法分析铝元素，但国内应用不多。该方法需要更换高温优质燃烧头，气路要求高，操作不当易回火爆炸，需要注意安全问题；使用的笑气-乙炔焰废气有毒，燃烧速度快，噪声高，极易积碳，需要间歇清理，不适用于大批量样品分析；同时国内合适的笑气气源供应点较少，成本不低，不便于推广，故在国内笑气-乙炔火焰法应用不多。

国内还有采用间接的空气-乙炔火焰原子吸收分光光度法测定铝元素，但反应条件和操作步骤较多。该方法是在缓冲剂和指示剂存在条件下利用铜络合物置换反应铝，通过水浴加热并且氯仿萃取后测定水相中剩余的铜，来间接测定空气-乙炔火焰中难于原子化的铝。标准编制组深入实验后发现，该间接火焰法使用络合剂、缓冲剂、指示剂等试剂种类较多，反应步骤中包括制备铜络合物、置换反应铝、水浴加热、氯仿萃取、测定水相中剩余铜等操作流程较长，对水浴时间与温度、萃取时间与萃取后静置时间等要求较高，对常见离子中Zn等干扰较难克服。

根据对国内生态环境监测发展较快的江、浙、沪一带监测机构的调研：市、县级生态环境监测机构基本普及了空气-乙炔火焰原子吸收分光光度计和石墨炉原子吸收分光光度计，ICP及ICP-MS在许多单位也已投入使用，使用笑气-乙炔火焰原子吸收分光光度计的单位目前几乎没有。

此外，根据对国内外主要光谱仪器供应商在其主要市场江、浙、沪一带的调研：使用空气-乙炔火焰原子吸收分光光度计和石墨炉原子吸收分光光度计的客户较多，使用ICP和ICP-MS的客户在不断增加，而使用笑气-乙炔直接火焰原子吸收仪器的客户较少，其主要应用于钢铁、地质、冶金行业，生态环境监测机构目前几乎没有应用。

2020年10月，生态环境部法规与标准司、生态环境监测司组织召开2016年及以前立项标准结题论证会，开展2016年及以前立项的在研标准清理工作，论证会专家组对该标准编制提出主要修改意见如下：标准编制单位实验室内研究及方法验证基本完成，但随着技术进步，火焰原子吸收分光光度法技术不适用，建议仅开展石墨炉原子吸收分光光度法相关研究。

2023年11月16日，生态环境部生态环境监测司组织召开标准征求意见稿技术审查会，

与会专家组听取了标准主编单位所作的标准文本和编制说明的内容介绍，经质询、讨论，专家组通过该标准征求意见稿的技术审查，同时建议标准名称修改为《水质 铝的测定 石墨炉原子吸收分光光度法》。

9 标准实施建议

本标准适用于地表水、地下水、生活污水、工业废水中可溶性铝和总铝的测定。

本标准总铝的方法检出限为 2 $\mu\text{g/L}$ ，若测定铝含量较高或者复杂基质的样品，建议采用其他方法。

10 参考文献

- [1] 栾兆坤. 水中铝的形态及其形态研究方法[J]. 环境化学, 1987, 6(1):46-56.
- [2] Persson J A, Frech W, Pohl G. Determination of aluminium in wood pulp liquors using graphite furnace atomic-absorption spectrometry[J]. Analyst, 1987, 105(1257).
- [3] Shaw F, Ottaway J M. The determination of trace amounts of aluminium and other elements in iron and steel by atomic-absorption spectrometry with carbon furnace atomization[J]. Analyst, 1975, 100(1189):217.
- [4] Halls D J, Fell G S. Determination of aluminium in dialysate fluids by atomic-absorption spectrometry with electrothermal atomization[J]. Analyst, 1985, 110(3):243.
- [5] Taddia M. Minimization of matrix interferences in the determination of aluminium in silicon by electrothermal atomic absorption spectrometry with the L'vov platform[J]. Anal Chim Acta, 1984, 158(1):131.
- [6] Gardiner P E, Stoepler M, Nurnberg H W. Optimisation of the analytical conditions for the determination of aluminium in human blood plasma or serum graphite furnace atomic-absorption spectrometry[J]. Analyst, 1985, 110(6):611.
- [7] 刘克克, 胡亚奇, 俎志平, 等. 石墨炉原子吸收光谱法测定食品中铝的方法优化[J]. 江苏预防医学, 2022, 33(03):350-352.
- [8] 李墨, 张楠, 席琦, 等. 石墨炉原子吸收法测定生活水中的铝含量[J]. 安徽化工, 2021, 47(02):128-131.
- [9] 苏燕玲. 铬天青 S 分光光度法与石墨炉原子吸收法测定水中铝的方法比较[J]. 化工管理, 2017, (15):27-28.
- [10] 杨姜, 翟婷, 张宇, 等. 石墨炉原子吸收分光光度法测定饮用水中的铝[J]. 安徽农学通报, 2016, 22(01):10-11.
- [11] 李艳蕾, 高广慧. 石墨炉原子吸收标准加入法考察复方氨基酸注射液中铝元素残留量[J]. 中国现代药物应用, 2015, 9(15):280-282.
- [12] 孙敏, 付永华, 林涛, 等. 饮用水中铝的石墨炉原子吸收测定方法优化[J]. 中国给水排水, 2010, 26(22):95-97.
- [13] 孙杰, 朱佳, 乔玲, 等. 微波消解-石墨炉原子吸收法测定水产品中铝的研究[J]. 现代食

- 品科技, 2009, 25(07):841-843.
- [14] 陈敏. 化学海洋学[M]. 北京: 海洋出版社, 2009:168.
- [15] 张正斌. 海洋化学(上卷)[M]. 济南: 山东教育出版社, 2004:85.
- [16] Oriens K J, Bruland K W. The biogeochemistry of aluminum in the Pacific Ocean[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1986, 78(1):397-410.
- [17] Kramer J, LAAN P, SARTHOU G, et al. Distribution of dissolved aluminium in the high atmospheric input region of the subtropical waters of the North Atlantic Ocean[J]. *Marine Chemistry*, 2004, 88:85-101.
- [18] Obata H, Nozaki Y, Alibo D S, et al. Dissolved Al, In, and Ce in the eastern Indian Ocean and the Southeast Asian Seas in comparison with the radionuclides ^{210}Pb and ^{210}Po [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2004, 68:1035-1048.
- [19] 冯士筭, 张经, 魏皓, 等. 渤海环境动力学导论[M]. 北京: 科学出版社, 2007:181.
- [20] LI J B, REN J L, ZHANG J, et al. The Distribution of Dissolved Aluminum in the Yellow and East China Seas[J]. *Journal of Ocean University of China*, 2008, 7(1):48-54.
- [21] XIE L, REN J L, Zhang J, et al. Preliminary study of dissolved aluminum in the JiaozhouBay[J]. *Journal of Ocean University of China*, 2007, 37(1):135-140.
- [22] 房瑞雪, 任景玲, 李磊, 等. 桑沟湾溶解态铝的分布、季节变化及影响因素[J]. *海洋科学进展*, 2017, 33(3):348.
- [23] 李发明, 任景玲, 张国玲, 等. 闽浙沿岸海域溶解态铝的分布及其影响因素[J]. *海洋学报*, 2012, 34(02):70.
- [24] REN J L, ZHANG J, LI J B, et al. Dissolved aluminum in the Yellow Sea and East China Sea-Al as a tracer of Changjiang (Yangtze River) discharge and Kuroshio incursion[J]. *Journal of Ocean University of China*, 2006, 68(1):165-174.
- [25] 闫丽, 闫丽, 任景玲, 罗建, 等. 长江口邻近海域溶解态铝的分布及季节变化[J]. *中国海洋大学学报(自然科学版)*, 2011, 41(S1):259-266.
- [26] 李超隆. 原子吸收分析理论基础(下册)[M]. 上海: 高等教育出版社, 1988:444.

方法验证报告

方法名称：水质 铝的测定 石墨炉原子吸收分光光度法

项目承担单位：江苏省常州环境监测中心

验证单位：江苏省环境监测中心、江苏省南京环境监测中心、江苏省泰州
环境监测中心、江苏省镇江环境监测中心、辽宁省大连生态环
境监测中心、常州市疾病预防控制中心

项目负责人及职称：巢文军（高级工程师）

通讯地址及电话：常州市天宁区青洋北路 47 号 24 号楼电话：0519-86902551

报告编写人及职称：巢文军（高级工程师）

报告日期：2024 年 7 月 5 日

1 原始测试数据

1.1 实验室基本情况

六家单位参加了方法验证，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至附表1-3。

其中实验室编号1——江苏省环境监测中心，编号2——江苏省南京环境监测中心，编号3——江苏省泰州环境监测中心，编号4——江苏省镇江环境监测中心，编号5——辽宁省大连生态环境监测中心，编号6——常州市疾病预防控制中心。

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	职务或职称	所学专业	从事相关分析 工作年限
1	江苏省环境监测中心	王荟	女	46	正高级工程师	环境科学	19年
		彭英	女	33	高级工程师	环境科学	9年
2	江苏省南京环境监测中心	任兰	女	54	正高级工程师	环境工程	33年
		陆喜红	女	40	高级工程师	无机化学	14年
		韩倩	女	33	助理工程师	应用化学	11年
3	江苏省泰州环境监测中心	张宗祥	男	45	高级工程师	应用化学	23年
		杨文武	男	42	正高级工程师	环境监测	20年
		毛慧	女	37	高级工程师	物理化学	12年
		吴晶	女	33	工程师	环境工程	9年
4	江苏省镇江环境监测中心	董铮	男	43	高级工程师	环境化学	21年
		黄晶	女	43	高级工程师	环境工程	14年
		朱君	女	37	工程师	环境工程	13年
5	辽宁省大连生态环境监测中心	彭晓	女	36	工程师	有机化学	11年
		王晓雯	女	40	高级工程师	生物工程	17年
6	常州市疾病预防控制中心	唐宏兵	男	50	主任技师	理化检验	25年
		黎俊宏	男	40	副主任技师	卫生检验	13年
		徐梦媛	女	28	技师	卫生检验	2年
		曹毅	男	43	工程师	理化检验	20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（计量/校准状态、 量程、灵敏度等）	验证单位
石墨炉原子吸收 分光光度计	Agilent AA240Z	AA1202M043	良好，在计量认证范围内 塞曼扣背景正常	江苏省环境监 测中心
温控电热板	北京莱伯泰科 EG37B	190228G10841	良好	
微波消解仪	上海屹尧 TOPEX	14011306031	良好	
石墨炉原子吸收 分光光度计	PerkinElmer PinAAcle 900Z	PZBS14011601	良好，在计量认证范围内 塞曼扣背景正常	江苏省南京环 境监测中心

仪器名称	规格型号	仪器出厂编号	性能状况（计量/校准状态、量程、灵敏度等）	验证单位
温控电热板	EG20B	190506G11091	良好	江苏省泰州环境监测中心
微波消解仪	Milestone ETHOS D	0509000085	良好	
石墨炉原子吸收分光光度计	PerkinElmer PinAAcle 900Z	PZAS15011901	良好，在计量认证范围内塞曼扣背景正常	江苏省泰州环境监测中心
温控电热板	EG20A plus	110316G2666	良好	
微波消解仪	CEM MARS 6	MY 1288	良好	江苏省镇江环境监测中心
石墨炉原子吸收分光光度计	Thermo ICE3400	AA04131101	良好，在计量认证范围内塞曼扣背景正常	
温控电热板	Denna II	20311	良好	
微波消解仪	Anton Paar Multiwave PRO	82193089	良好	辽宁省大连生态环境监测中心
石墨炉原子吸收分光光度计	Thermo ICE 3400	AA340017	良好，在计量认证范围内塞曼扣背景正常	
温控电热板	PH-64-269R	PH581501	良好	
微波消解仪	CEM MARS X	21XXM321S	良好	常州市疾病预防控制中心
石墨炉原子吸收分光光度计	Analytik Jena contrAA 700	161K0808	良好，在计量认证范围内氘灯扣背景正常	
温控电热板	EG35A-PLUS	91106G1738	良好	
微波消解仪	CEM MARS6	MS8381	良好	

附表 1-3 使用试剂及溶剂登记表

名称	生产厂家、规格	纯化处理方法	验证单位
硝酸	上海化学试剂一厂、500 ml、优级纯	无	江苏省环境监测中心
盐酸	国药集团化学试剂有限公司、500 ml、优级纯	无	
硝酸镁	Perkinelmer、优级纯	无	
铝标准溶液	生态环境部标准样品研究所、优级纯	/	
硝酸	上海安谱实验科技股份有限公司、2.5 L、trace metal	无	江苏省南京环境监测中心
盐酸	苏州晶瑞化学股份有限公司、4 L、up 级	无	
硝酸镁	上海安谱实验科技股份有限公司、优级纯	无	
铝标准溶液	美国 o2si 公司	/	
硝酸	联仕(昆山)化学材料有限公司、4 L、UP-S	无	江苏省泰州环境监测中心
盐酸	CNW、2.5 L、trace metal	无	
硝酸镁	Alfa Aesar Specpure 级	无	
铝标准溶液	国家有色金属及电子材料分析测试中心	/	
硝酸	国药集团化学试剂有限公司、500 ml、优级纯	无	江苏省镇江环境监测中心
盐酸	国药集团化学试剂有限公司 500 m、优级纯	无	
硝酸镁	国药集团化学试剂有限公司、优级纯	无	
铝标准溶液	国家有色金属及电子材料分析测试中心	/	
硝酸	上海化学试剂一厂、500 ml、优级纯	无	辽宁省大连生态环境监测中
盐酸	国药集团化学试剂有限公司、500 ml、优级纯	无	

名称	生产厂家、规格	纯化处理方法	验证单位
硝酸镁	国药集团化学试剂有限公司、优级纯	无	心
铝标准溶液	国家有色金属及电子材料分析测试中心	/	
硝酸	上海泰坦科技股份有限公司、500 ml、优级纯	无	常州市疾病预防控制中心
盐酸	国药集团化学试剂有限公司、500 ml、优级纯	无	
硝酸镁	默克 Sigma-Aldrich、优级纯	无	
铝标准溶液	国家钢铁材料测试中心钢铁研究总院	/	

附表 1-4 验证单位校准曲线、信号积分方式、背景校正方式、加热方式登记表

验证实验室	校准曲线方程 ($\mu\text{g/L}$)	相关系数	信号积分方式	背景校正方式	石墨炉加热方式
江苏省环境监测中心	$y = 0.0177x + 0.0320$	0.9992	峰高	塞曼	纵向
江苏省南京环境监测中心	$y = 0.00302x + 0.0038$	0.9975	峰面积	塞曼	横向
江苏省泰州环境监测中心	$y = 0.00328x + 0.0003$	0.9991	峰面积	塞曼	横向
江苏省镇江环境监测中心	$y = 0.00761x + 0.0085$	0.9953	峰高	塞曼	纵向
辽宁省大连生态环境监测中心	$y = 0.0142x + 0.0015$	0.9990	峰高	塞曼	纵向
常州市疾病预防控制中心	$y = 0.00309x + 0.0023$	0.9957	峰面积	氘灯	横向

1.2 方法检出限、测定下限测试数据

6家验证实验室按照《水质 铝的测定 石墨炉原子吸收分光光度法》中样品分析的全部步骤，对空白样品加入4 $\mu\text{g/L}$ 的铝标准溶液统一空白加标样品按照样品分析的全部步骤进行重复7次测定，计算7次平行测定的标准偏差，按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168—2020）中检出限计算公式得出方法检出限并判断其合理性；将计算得到的方法检出限数值，与仪器检出限进行比较，取较大值作为各实验室确定的方法检出限。最终方法检出限为各实验室所得确定方法检出限的最高值，测定下限为方法检出限的4倍，测试结果见附表1-5~附表1-10。

附表 1-5 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：江苏省环境监测中心

测试日期：2021年12月

平行样品编号	试样		备注
	可溶性铝	总铝	
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	3.9	4.2
	2	4.0	3.8
	3	4.3	4.3
	4	4.1	4.7
	5	3.8	4.1
	6	4.4	4.5
	7	4.5	4.3

平行样品编号	试样		备注
	可溶性铝	总铝	
平均值 \bar{x}_1 ($\mu\text{g/L}$)	4.1	4.3	
标准偏差 S_1 ($\mu\text{g/L}$)	0.26	0.29	
t 值	3.143	3.143	
计算的方法检出限 ($\mu\text{g/L}$)	0.9	1.0	
仪器检出限 ($\mu\text{g/L}$)	0.6	0.6	
方法检出限 ($\mu\text{g/L}$)	0.9	1.0	
测定下限 ($\mu\text{g/L}$)	3.6	4.0	
注：下标1为实验室编号。			

附表 1-6 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：江苏省南京环境监测中心

测试日期：2021 年 12 月

平行样品编号	试样		备注	
	可溶性铝	总铝		
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	3.9	3.8	
	2	3.8	3.9	
	3	3.5	3.5	
	4	4.3	4.5	
	5	3.7	3.6	
	6	3.4	3.6	
	7	4.0	4.1	
平均值 \bar{x}_2 ($\mu\text{g/L}$)	3.8	3.9		
标准偏差 S_2 ($\mu\text{g/L}$)	0.31	0.35		
t 值	3.143	3.143		
计算的方法检出限 ($\mu\text{g/L}$)	1.0	1.2		
仪器检出限 ($\mu\text{g/L}$)	0.9	0.9		
方法检出限 ($\mu\text{g/L}$)	1.0	1.2		
测定下限 ($\mu\text{g/L}$)	4.0	4.8		
注：下标2为实验室编号。				

附表 1-7 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：江苏省泰州环境监测中心

测试日期：2021 年 12 月

平行样品编号	试样		备注	
	可溶性铝	总铝		
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	4.2	4.0	
	2	4.0	3.8	

平行样品编号		试样		备注
		可溶性铝	总铝	
	3	3.7	3.9	
	4	3.6	3.7	
	5	3.3	3.2	
	6	3.5	3.4	
	7	4.0	4.3	
平均值 \bar{x}_3 ($\mu\text{g/L}$)		3.8	3.8	
标准偏差 S_3 ($\mu\text{g/L}$)		0.32	0.37	
t 值		3.143	3.143	
计算的方法检出限 ($\mu\text{g/L}$)		1.1	1.2	
仪器检出限 ($\mu\text{g/L}$)		0.9	0.9	
方法检出限 ($\mu\text{g/L}$)		1.1	1.2	
测定下限 ($\mu\text{g/L}$)		4.4	4.8	
注：下标3为实验室编号。				

附表 1-8 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：江苏省镇江环境监测中心

测试日期：2021 年 12 月

平行样品编号		试样		备注
		可溶性铝	总铝	
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	3.5	3.5	
	2	4.1	3.8	
	3	3.6	4.2	
	4	3.2	3.5	
	5	3.6	3.4	
	6	4.2	3.9	
	7	3.8	4.2	
平均值 \bar{x}_4 ($\mu\text{g/L}$)		3.7	3.8	
标准偏差 S_4 ($\mu\text{g/L}$)		0.35	0.34	
t 值		3.143	3.143	
计算的方法检出限 ($\mu\text{g/L}$)		1.1	1.1	
仪器检出限 ($\mu\text{g/L}$)		0.9	0.9	
方法检出限 ($\mu\text{g/L}$)		1.1	1.1	
测定下限 ($\mu\text{g/L}$)		4.4	4.4	
注：下标4为实验室编号。				

附表 1-9 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：辽宁省大连生态环境监测中心

测试日期：2022 年 1 月~2 月

平行样品编号		试样		备注
		可溶性铝	总铝	
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	3.4	3.3	
	2	3.8	3.6	
	3	3.6	3.9	
	4	3.5	3.8	
	5	3.4	3.4	
	6	2.9	3.9	
	7	3.3	3.2	
平均值 \bar{x}_5 ($\mu\text{g/L}$)		3.4	3.6	
标准偏差 S_5 ($\mu\text{g/L}$)		0.28	0.29	
t 值		3.143	3.143	
计算的方法检出限 ($\mu\text{g/L}$)		0.9	1.0	
仪器检出限 ($\mu\text{g/L}$)		0.7	0.7	
方法检出限 ($\mu\text{g/L}$)		0.9	1.0	
测定下限 ($\mu\text{g/L}$)		3.6	4.0	
注：下标5为实验室编号。				

附表 1-10 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：常州市疾病预防控制中心

测试日期：2022 年 1 月

平行样品编号		试样		备注
		可溶性铝	总铝	
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	3.6	3.7	
	2	3.3	3.3	
	3	4.1	4.3	
	4	3.5	3.8	
	5	4.0	3.9	
	6	4.0	3.3	
	7	3.4	4.1	
平均值 \bar{x}_6 ($\mu\text{g/L}$)		3.7	3.8	
标准偏差 S_6 ($\mu\text{g/L}$)		0.33	0.38	
t 值		3.143	3.143	
计算的方法检出限 ($\mu\text{g/L}$)		1.1	1.2	
仪器检出限 ($\mu\text{g/L}$)		0.9	0.9	
方法检出限 ($\mu\text{g/L}$)		1.1	1.2	
测定下限 ($\mu\text{g/L}$)		4.4	4.8	

平行样品编号	试样		备注
	可溶性铝	总铝	
注：下标6为实验室编号。			

1.3 方法精密度测试数据

1.3.1 统一标准溶液的精密度测试数据

6家实验室分别对含铝质量浓度为 5.0 μg/L、10.0 μg/L、20.0 μg/L 的统一标准溶液进行测定，测试结果见附表 1-11~附表 1-16。

附表 1-11 标准溶液精密度测试数据

验证单位：江苏省环境监测中心

测试日期：2021年12月

平行样编号		试样			备注
		5.0 μg/L	10.0 μg/L	20.0 μg/L	
测定结果 (μg/L)	1	5.0	10.5	21.1	
	2	5.3	10.1	21.5	
	3	5.2	10.3	21.3	
	4	5.2	10.1	21.2	
	5	4.7	10.2	21.4	
	6	4.7	10.1	21.5	
平均值 \bar{x}_1 (μg/L)		5.0	10.2	21.3	
标准偏差 S_1 (μg/L)		0.26	0.16	0.16	
相对标准偏差 RSD_1 (%)		5.3	1.6	0.77	
注：下标1为实验室编号。					

附表 1-12 标准溶液精密度测试数据

验证单位：江苏省南京环境监测中心

测试日期：2021年12月

平行样编号		试样			备注
		5.0 μg/L	10.0 μg/L	20.0 μg/L	
测定结果 (μg/L)	1	4.9	10.6	21.3	
	2	5.0	10.4	21.5	
	3	4.7	10.5	21.4	
	4	4.9	10.6	20.7	
	5	4.9	10.4	20.6	
	6	4.7	10.5	21.4	
平均值 \bar{x}_2 (μg/L)		4.9	10.5	21.2	
标准偏差 S_2 (μg/L)		0.12	0.09	0.39	

相对标准偏差 RSD ₂ (%)	2.5	0.85	1.9	
注：下标2为实验室编号。				

附表 1-13 标准溶液精密度测试数据

验证单位：江苏省泰州环境监测中心

测试日期：2021年12月

平行样编号		试样			备注
		5.0 µg/L	10.0 µg/L	20.0 µg/L	
测定结果 (µg/L)	1	5.7	9.4	20.1	
	2	5.3	9.5	20.6	
	3	5.0	9.4	19.9	
	4	5.0	9.6	21.1	
	5	5.5	9.6	19.8	
	6	5.7	9.8	20.8	
平均值 \bar{x}_3 (µg/L)		5.4	9.6	20.4	
标准偏差 S_3 (µg/L)		0.32	0.15	0.53	
相对标准偏差 RSD ₃ (%)		6.0	1.6	2.6	
注：下标3为实验室编号。					

附表 1-14 标准溶液精密度测试数据

验证单位：江苏省镇江环境监测中心

测试日期：2021年12月

平行样编号		试样			备注
		5.0 µg/L	10.0 µg/L	20.0 µg/L	
测定结果 (µg/L)	1	4.3	9.4	21.2	
	2	4.9	9.9	20.3	
	3	4.8	10.3	19.9	
	4	4.3	9.6	21.0	
	5	4.5	9.9	21.1	
	6	4.8	10.2	20.4	
平均值 \bar{x}_4 (µg/L)		4.6	9.9	20.7	
标准偏差 S_4 (µg/L)		0.27	0.34	0.52	
相对标准偏差 RSD ₄ (%)		5.8	3.5	2.5	
注：下标4为实验室编号。					

附表 1-15 标准溶液精密度测试数据

验证单位：辽宁省大连生态环境监测中心

测试日期：2022 年 1 月~2 月

平行样编号		试样			备注
		5.0 μg/L	10.0 μg/L	20.0 μg/L	
测定结果 (μg/L)	1	5.4	9.5	20.1	
	2	5.8	9.9	20.3	
	3	5.3	9.3	20.2	
	4	5.5	9.7	19.6	
	5	5.1	9.8	20.3	
	6	5.6	9.2	21.1	
平均值 \bar{x}_5 (μg/L)		5.5	9.6	20.3	
标准偏差 S_5 (μg/L)		0.24	0.28	0.48	
相对标准偏差 RSD_5 (%)		4.5	2.9	2.4	
注：下标5为实验室编号。					

附表 1-16 标准溶液精密度测试数据

验证单位：常州市疾病预防控制中心

测试日期：2022 年 1 月

平行样编号		试样			备注
		5.0 μg/L	10.0 μg/L	20.0 μg/L	
测定结果 (μg/L)	1	4.5	10.3	20.3	
	2	4.8	10.4	20.1	
	3	4.9	10.5	20.6	
	4	5.0	9.8	20.3	
	5	5.1	9.9	20.7	
	6	4.6	9.7	19.9	
平均值 \bar{x}_6 (μg/L)		4.8	10.1	20.3	
标准偏差 S_6 (μg/L)		0.23	0.34	0.30	
相对标准偏差 RSD_6 (%)		4.8	3.4	1.5	
注：下标6为实验室编号。					

1.3.2 实际样品的精密度测试数据

1.3.2.1 地下水、地表水的可溶性铝精密度

6 家实验室对可溶性铝平均测定浓度为 10.0 μg/L、505 μg/L、245 μg/L 的地下水 A、合成地下水 C、地表水 D 的统一实际样品分别进行 6 次重复测定。根据试样测试结果，分别对分析方法精密度进行统计。测试结果见附表 1-17~附表 1-22。

附表 1-17 实际样品精密度测试数据（可溶性铝）

验证单位：江苏省环境监测中心

测试日期：2021 年 12 月

平行样编号		试样			备注
		地下水A	合成地下水C	地表水D	
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	10.0	546	253	
	2	8.7	578	253	
	3	8.7	545	264	
	4	8.9	552	261	
	5	9.9	548	256	
	6	10.1	512	254	
平均值 \bar{x}_1 ($\mu\text{g/L}$)		9.4	547	257	
标准偏差 S_1 ($\mu\text{g/L}$)		0.68	21	4.6	
相对标准偏差 RSD_1 (%)		7.3	3.9	1.8	
相对偏差最大绝对值 (%)		7.6	6.4	2.8	
注：下标 1 为实验室编号。					

附表 1-18 实际样品精密度测试数据（可溶性铝）

验证单位：江苏省南京环境监测中心

测试日期：2021 年 12 月

平行样编号		试样			备注
		地下水A	合成地下水C	地表水D	
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	11.3	586	259	
	2	11.6	501	252	
	3	10.3	552	279	
	4	11.2	535	274	
	5	10.2	554	258	
	6	10.2	579	251	
平均值 \bar{x}_2 ($\mu\text{g/L}$)		10.8	551	262	
标准偏差 S_2 ($\mu\text{g/L}$)		0.64	31	12	
相对标准偏差 RSD_2 (%)		5.9	5.6	4.4	
相对偏差最大绝对值 (%)		7.4	9.1	6.4	
注：下标 2 为实验室编号。					

附表 1-19 实际样品精密度测试数据（可溶性铝）

验证单位：江苏省泰州环境监测中心

测试日期：2021 年 12 月

平行样编号		试样			备注
		地下水A	合成地下水C	地表水D	
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	9.9	512	217	
	2	8.7	462	238	
	3	9.3	463	212	
	4	9.6	468	231	
	5	9.1	422	244	
	6	8.9	457	209	
平均值 \bar{x}_3 ($\mu\text{g/L}$)		9.3	464	225	
标准偏差 S_3 ($\mu\text{g/L}$)		0.45	29	15	
相对标准偏差 RSD_3 (%)		4.8	6.2	6.5	
相对偏差最大绝对值 (%)		7.0	10	8.4	
注：下标3为实验室编号。					

附表 1-20 实际样品精密度测试数据（可溶性铝）

验证单位：江苏省镇江环境监测中心

测试日期：2021 年 12 月

平行样编号		试样			备注
		地下水A	合成地下水C	地表水D	
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	9.9	432	253	
	2	9.1	454	224	
	3	9.0	447	233	
	4	8.7	492	235	
	5	8.5	469	237	
	6	8.4	418	257	
平均值 \bar{x}_4 ($\mu\text{g/L}$)		8.9	452	240	
标准偏差 S_4 ($\mu\text{g/L}$)		0.55	26	13	
相对标准偏差 RSD_4 (%)		6.1	5.8	5.3	
相对偏差最大绝对值 (%)		11	8.8	7.2	
注：下标4为实验室编号。					

附表 1-21 实际样品精密度测试数据（可溶性铝）

验证单位：辽宁省大连生态环境监测中心

测试日期：2022 年 1 月~2 月

平行样编号		试样			备注
		地下水A	合成地下水C	地表水D	
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	10.1	567	249	
	2	9.9	545	254	
	3	10.1	580	272	
	4	10.4	598	268	
	5	10.1	554	255	
	6	9.7	515	268	
平均值 \bar{x}_5 ($\mu\text{g/L}$)		10.1	560	261	
标准偏差 S_5 ($\mu\text{g/L}$)		0.23	29	9.5	
相对标准偏差 RSD_5 (%)		2.3	5.2	3.6	
相对偏差最大绝对值 (%)		3.5	8.0	4.6	
注：下标5为实验室编号。					

附表 1-22 实际样品精密度测试数据（可溶性铝）

验证单位：常州市疾病预防控制中心

测试日期：2022 年 1 月

平行样编号		试样			备注
		地下水A	合成地下水C	地表水D	
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	10.1	524	215	
	2	10.6	477	224	
	3	10.7	451	211	
	4	10.3	379	227	
	5	11.4	458	246	
	6	10.4	449	219	
平均值 \bar{x}_6 ($\mu\text{g/L}$)		10.6	456	224	
标准偏差 S_6 ($\mu\text{g/L}$)		0.45	47	1.2	
相对标准偏差 RSD_6 (%)		4.3	10	5.5	
相对偏差最大绝对值 (%)		7.7	17	10	
注：下标6为实验室编号。					

1.3.2.2 工业废水、生活污水的总铝精密度

6 家实验室采用电热板消解法对总铝平均测定浓度为 22 $\mu\text{g/L}$ 、515 $\mu\text{g/L}$ 、62 $\mu\text{g/L}$ 、317 $\mu\text{g/L}$ 的电镀工业废水 E、电镀工业废水 F、钢铁工业废水 G、生活污水 H 的统一实际样品分别进行 6 次重复测定；6 家实验室采用微波消解法对总铝平均测定浓度为 20 $\mu\text{g/L}$ 、499 $\mu\text{g/L}$ 、

58 µg/L、325 µg/L 的电镀工业废水 E、电镀工业废水 F、钢铁工业废水 G、生活污水 H 的统一实际样品分别进行 6 次重复测定。根据试样测试结果分别对分析方法精密度进行统计，见附表 1-23~附表 1-28。

附表 1-23 实际样品精密度测试数据

验证单位：江苏省环境监测中心

测试日期：2021 年 12 月

平行样编号		试样（电热板消解法）				试样（微波消解法）			
		电镀工业 废水E	电镀工业 废水F	钢铁工业 废水G	生活污水 H	电镀工业 废水E	电镀工业 废水F	钢铁工业 废水G	生活污水 H
测定结果 (µg/L)	1	21.4	593	63.4	365	21.6	541	59.7	318
	2	22.7	598	62.8	313	21.4	482	61.5	314
	3	22.5	592	58.2	349	21.1	472	60.4	318
	4	22.1	578	59.4	328	20.9	521	58.2	317
	5	21.2	503	60.7	354	21.4	481	59.7	319
	6	21.2	506	57.5	316	21.8	484	62.4	311
平均值 \bar{x}_1 (µg/L)		21.9	562	60.3	338	21.4	497	60.3	316
标准偏差 S_1 (µg/L)		0.67	45	2.4	22	0.33	28	1.5	3.1
相对标准偏差 RSD_1 (%)		3.1	8.0	4.0	6.4	1.5	5.5	2.5	0.97
相对偏差最大绝对值 (%)		3.9	10	5.1	8.1	2.2	8.9	3.5	1.6
注：下标1为实验室编号。									

附表 1-24 实际样品精密度测试数据

验证单位：江苏省南京环境监测中心

测试日期：2021 年 12 月

平行样编号		试样（电热板消解法）				试样（微波消解法）			
		电镀工业 废水E	电镀工业 废水F	钢铁工业 废水G	生活污水 H	电镀工业 废水E	电镀工业 废水F	钢铁工业 废水G	生活污水 H
测定结果 (µg/L)	1	20.8	593	66.5	307	21.2	511	60.5	305
	2	20.4	608	66.3	330	20.8	591	60.9	295
	3	20.6	602	68.2	352	21.5	504	59.7	327
	4	21.0	507	68.8	328	22.8	592	62.1	339
	5	21.3	503	68.4	315	21.2	570	59.9	312
	6	21.0	602	66.5	329	21.5	515	61.3	312
平均值 \bar{x}_2 (µg/L)		20.9	569	67.5	327	21.5	547	60.7	315
标准偏差 S_2 (µg/L)		0.32	50	1.1	15	0.69	42	0.90	16
相对标准偏差 RSD_2 (%)		1.5	8.8	1.7	4.7	3.2	7.6	1.5	5.0

平行样编号	试样（电热板消解法）				试样（微波消解法）			
	电镀工业 废水E	电镀工业 废水F	钢铁工业 废水G	生活污水 H	电镀工业 废水E	电镀工业 废水F	钢铁工业 废水G	生活污水 H
相对偏差最大绝对值 (%)	2.2	12	2.0	7.7	6.0	8.2	2.3	7.6
注：下标2为实验室编号。								

附表 1-25 实际样品精密度测试数据

验证单位：江苏省泰州环境监测中心

测试日期：2021年12月

平行样编号		试样（电热板消解法）				试样（微波消解法）			
		电镀工业 废水E	电镀工业 废水F	钢铁工业 废水G	生活污水 H	电镀工业 废水E	电镀工业 废水F	钢铁工业 废水G	生活污水 H
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	22.3	446	59.5	314	19.5	474	59.3	352
	2	22.8	473	58.7	346	20.9	422	57.4	371
	3	20.9	541	62.0	319	19.2	431	57.2	375
	4	20.6	428	58.2	317	19.3	446	61.4	338
	5	23.1	446	63.3	289	21.5	458	59.8	371
	6	22.2	432	61.5	342	19.8	417	60.9	336
平均值 \bar{x}_3 ($\mu\text{g/L}$)		22.0	461	60.5	321	20.0	441	59.3	357
标准偏差 S_3 ($\mu\text{g/L}$)		1.0	42	2.0	21	0.95	22	1.7	18
相对标准偏差 RSD_3 (%)		4.6	9.2	3.4	6.5	4.7	5.0	2.9	4.9
相对偏差最大绝对值 (%)		6.3	17	4.6	10	7.3	7.4	3.6	5.9
注：下标3为实验室编号。									

附表 1-26 实际样品精密度测试数据

验证单位：江苏省镇江环境监测中心

测试日期：2021年12月

平行样编号		试样（电热板消解法）				试样（微波消解法）			
		电镀工业 废水E	电镀工业 废水F	钢铁工业 废水G	生活污水 H	电镀工业 废水E	电镀工业 废水F	钢铁工业 废水G	生活污水 H
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	21.7	437	61.8	294	18.8	546	58.9	282
	2	23.2	443	64.5	286	19.4	505	56.8	304
	3	21.7	458	65.1	270	20.5	454	54.7	317
	4	22.5	501	60.7	302	19.2	462	55.4	291
	5	22.8	548	64.8	306	18.9	561	57.3	315
	6	23.2	456	61.2	267	20.6	498	54.9	293

平行样编号	试样（电热板消解法）				试样（微波消解法）			
	电镀工业 废水E	电镀工业 废水F	钢铁工业 废水G	生活污水 H	电镀工业 废水E	电镀工业 废水F	钢铁工业 废水G	生活污水 H
平均值 \bar{x}_4 ($\mu\text{g/L}$)	22.5	474	63.0	288	19.6	504	56.3	300
标准偏差 S_4 ($\mu\text{g/L}$)	0.69	43	2.0	16	0.79	43	1.6	14
相对标准偏差 RSD_4 (%)	3.0	9.0	3.2	5.7	4.0	8.6	2.9	4.7
相对偏差最大绝对值 (%)	3.6	16	3.7	7.1	5.3	11	4.6	6.1
注：下标4为实验室编号。								

附表 1-27 实际样品精密度测试数据

验证单位：辽宁省大连生态环境监测中心

测试日期：2022年1月~2月

平行样编号		试样（电热板消解法）				试样（微波消解法）			
		电镀工业 废水E	电镀工业 废水F	钢铁工业 废水G	生活污水 H	电镀工业 废水E	电镀工业 废水F	钢铁工业 废水G	生活污水 H
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	24.4	578	65.2	334	20.2	533	58.4	356
	2	23.8	529	63.8	341	19.7	556	59.9	348
	3	22.5	515	60.8	341	20.8	565	57.5	329
	4	21.7	582	60.3	334	20.4	534	56.8	325
	5	22.4	588	59.7	321	19.7	566	55.8	323
	6	24.2	586	62.3	345	20.3	558	60.3	352
平均值 \bar{x}_5 ($\mu\text{g/L}$)		23.2	563	62.0	336	20.2	552	58.1	339
标准偏差 S_5 ($\mu\text{g/L}$)		1.1	32	2.2	8.5	0.43	15	1.8	15
相对标准偏差 RSD_5 (%)		4.8	5.7	3.5	2.5	2.1	2.7	3.0	4.4
相对偏差最大绝对值 (%)		6.3	8.5	5.1	4.5	3.1	3.4	4.0	5.1
注：下标5为实验室编号。									

附表 1-28 实际样品精密度测试数据

验证单位：常州市疾病预防控制中心

测试日期：2022年1月

平行样编号		试样（电热板消解法）				试样（微波消解法）			
		电镀工业 废水E	电镀工业 废水F	钢铁工业 废水G	生活污水 H	电镀工业 废水E	电镀工业 废水F	钢铁工业 废水G	生活污水 H
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	20.5	436	55.1	292	19.8	516	56.8	338
	2	20.1	442	59.1	304	19.5	423	54.4	334

平行样编号		试样（电热板消解法）				试样（微波消解法）			
		电镀工业 废水E	电镀工业 废水F	钢铁工业 废水G	生活污水 H	电镀工业 废水E	电镀工业 废水F	钢铁工业 废水G	生活污水 H
	3	20.9	433	53.7	302	20.5	432	53.3	304
	4	21.1	440	55.4	291	19.5	451	55.8	312
	5	19.9	461	59.3	293	20.7	437	56.4	335
	6	19.2	541	60.9	265	18.9	471	59.5	325
平均值 \bar{x}_6 ($\mu\text{g/L}$)		20.3	459	57.3	291	19.8	455	56.0	325
标准偏差 S_6 ($\mu\text{g/L}$)		0.70	41	2.9	14	0.68	34	2.1	14
相对标准偏差 RSD_6 (%)		3.4	9.0	5.0	4.8	3.4	7.5	3.8	4.3
相对偏差最大绝对值 (%)		5.3	18	6.4	9.0	4.6	13	6.2	6.4
注：下标6为实验室编号。									

1.4 方法正确度测试数据

1.4.1 有证标准物质正确度测试数据

参与验证的6家实验室对铝质量浓度为 $110 \mu\text{g/L} \pm 6 \mu\text{g/L}$ 的有证标准物质 BWZ6710-2016E、铝质量浓度为 $486 \mu\text{g/L} \pm 32 \mu\text{g/L}$ 的有证标准物质 GSB 07-1375-2001（批号：25016），分别逐级稀释后进行测定，计算相对误差。结果见附表 1-29~附表 1-34。

附表 1-29 有证标准物质正确度测试数据表

验证单位：江苏省环境监测中心

测试日期：2021年12月

平行样编号		有证标准物质	
		BWZ6710-2016E	GSB 07-1375-2001（批号：25016）
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	108	468
	2	110	515
	3	114	488
	4	115	482
	5	108	510
	6	113	512
平均值 \bar{x}_1 ($\mu\text{g/L}$)		111	496
有证标准物质浓度 μ^0 ($\mu\text{g/L}$)		110 ± 6	486 ± 32
相对误差 RE_1 (%)		+1.2	+2.0
注：下标1为实验室编号。			
μ^0 ：国家有证标准物质/标准样品的标准值 \pm 不确定度。			

附表 1-30 有证标准物质正确度测试数据表

验证单位：江苏省南京环境监测中心

测试日期：2021 年 12 月

平行样编号		有证标准物质	
		BWZ6710-2016E	GSB 07-1375-2001 (批号: 25016)
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	112	512
	2	108	491
	3	105	506
	4	107	463
	5	109	489
	6	115	487
平均值 \bar{x}_2 ($\mu\text{g/L}$)		109	491
有证标准物质浓度 μ^o ($\mu\text{g/L}$)		110 ± 6	486 ± 32
相对误差 RE_2 (%)		-0.61	+1.1
注：下标2为实验室编号。			
μ^o ：国家有证标准物质/标准样品的标准值 \pm 不确定度。			

附表 1-31 有证标准物质正确度测试数据表

验证单位：江苏省泰州环境监测中心

测试日期：2021 年 12 月

平行样编号		有证标准物质	
		BWZ6710-2016E	GSB 07-1375-2001 (批号: 25016)
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	105	499
	2	109	489
	3	115	503
	4	106	476
	5	107	472
	6	109	461
平均值 \bar{x}_3 ($\mu\text{g/L}$)		109	483
有证标准物质浓度 μ^o ($\mu\text{g/L}$)		110 ± 6	486 ± 32
相对误差 RE_3 (%)		-1.4	-0.55
注：下标3为实验室编号。			
μ^o ：国家有证标准物质/标准样品的标准值 \pm 不确定度。			

附表 1-32 有证标准物质正确度测试数据表

验证单位：江苏省镇江环境监测中心

测试日期：2021 年 12 月

平行样编号		有证标准物质	
		BWZ6710-2016E	GSB 07-1375-2001 (批号: 25016)
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	106	498
	2	114	512
	3	115	515
	4	115	513
	5	114	515
	6	113	514
平均值 \bar{x}_4 ($\mu\text{g/L}$)		113	511
有证标准物质浓度 μ^g ($\mu\text{g/L}$)		110 ± 6	486 ± 32
相对误差 RE_4 (%)		+2.6	+5.2
注：下标4为实验室编号。			
μ^g ：国家有证标准物质/标准样品的标准值 \pm 不确定度。			

附表 1-33 有证标准物质正确度测试数据表

验证单位：辽宁省大连生态环境监测中心

测试日期：2022 年 1 月~2 月

平行样编号		有证标准物质	
		BWZ6710-2016E	GSB 07-1375-2001 (批号: 25016)
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	112	476
	2	115	505
	3	115	514
	4	113	505
	5	114	516
	6	108	509
平均值 \bar{x}_5 ($\mu\text{g/L}$)		113	504
有证标准物质浓度 μ^g ($\mu\text{g/L}$)		110 ± 6	486 ± 32
相对误差 RE_5 (%)		+2.6	+3.7
注：下标5为实验室编号。			
μ^g ：国家有证标准物质/标准样品的标准值 \pm 不确定度。			

附表 1-34 有证标准物质正确度测试数据表

验证单位：常州市疾病预防控制中心

测试日期：2022 年 1 月

平行样编号		有证标准物质	
		BWZ6710-2016E	GSB 07-1375-2001 (批号: 25016)
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	108	479
	2	115	464
	3	106	495
	4	105	476
	5	105	487
	6	106	462
平均值 \bar{x}_6 ($\mu\text{g/L}$)		108	477
有证标准物质浓度 μ^0 ($\mu\text{g/L}$)		110 \pm 6	486 \pm 32
相对误差 RE ₆ (%)		-2.3	-1.8
注：下标6为实验室编号。			
μ^0 ：国家有证标准物质/标准样品的标准值 \pm 不确定度。			

1.4.2 实际样品加标正确度测试数据

1.4.2.1 地下水、地表水的可溶性铝加标正确度

6家实验室对3种可溶性铝平均测定浓度为10 $\mu\text{g/L}$ 、505 $\mu\text{g/L}$ 、245 $\mu\text{g/L}$ 的地下水A、合成地下水C和地表水D的统一实际加标样品分别进行了6次重复加标分析测定，加标浓度分别为10 $\mu\text{g/L}$ 、300 $\mu\text{g/L}$ 、200 $\mu\text{g/L}$ 。测试数据见表1-35~表1-40。

附表 1-35 实际样品加标测试数据表（可溶性铝）

验证单位：江苏省环境监测中心

测试日期：2021 年 12 月

平行样编号		实际样品					
		地下水A		合成地下水C		地表水D	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	10.0	20.9	546	865	253	432
	2	8.7	19.3	578	842	253	424
	3	8.7	17.8	545	891	264	455
	4	8.9	20.2	552	848	261	435
	5	9.9	21.0	548	843	256	448
	6	10.1	21.3	512	775	254	429
平均值 \bar{x}_1 、 \bar{y}_1 ($\mu\text{g/L}$)		9.4	20.1	547	844	257	437
加标量 μ ($\mu\text{g/L}$)		10.0		300		200	
平均加标回收率 P_1 (%)		107		99.1		90.2	
最小加标回收率 P (%)		91.0		87.7		85.5	

平行样编号	实际样品					
	地下水A		合成地下水C		地表水D	
	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
最大加标回收率 P (%)	113		115		96.0	
注1: x_1 为实际样品测试均值, \bar{y}_1 为加标样品测试均值。 注2: 下标1为实验室编号。						

附表 1-36 实际样品加标测试数据表 (可溶性铝)

验证单位: 江苏省南京环境监测中心

测试日期: 2021年12月

平行样编号	实际样品						
	地下水A		合成地下水C		地表水D		
	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	11.3	21.7	586	854	259	445
	2	11.6	20.8	501	757	252	421
	3	10.3	21.1	552	825	279	456
	4	11.2	20.5	535	838	274	468
	5	10.2	18.6	554	807	258	437
	6	10.2	20.7	579	903	251	432
平均值 \bar{x}_2 、 \bar{y}_2 ($\mu\text{g/L}$)	10.8	20.6	551	831	262	443	
加标量 μ ($\mu\text{g/L}$)	10.0		300		200		
平均加标回收率 P_2 (%)	97.7		93.2		90.5		
最小加标回收率 P (%)	84.0		84.3		84.5		
最大加标回收率 P (%)	108		108		97.0		
注1: \bar{x}_2 为实际样品测试均值, \bar{y}_2 为加标样品测试均值。 注2: 下标2为实验室编号。							

附表 1-37 实际样品加标测试数据表 (可溶性铝)

验证单位: 江苏省泰州环境监测中心

测试日期: 2021年12月

平行样编号	实际样品						
	地下水A		合成地下水C		地表水D		
	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	9.9	18.9	512	854	217	386
	2	8.7	19.7	462	762	238	462
	3	9.3	20.1	463	816	212	397
	4	9.6	21.5	468	801	231	399
	5	9.1	19.2	422	705	244	418
	6	8.9	19.8	457	808	209	399

平行样编号	实际样品					
	地下水A		合成地下水C		地表水D	
	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
平均值 \bar{x}_3 、 \bar{y}_3 ($\mu\text{g/L}$)	9.3	19.9	464	791	225	410
加标量 μ ($\mu\text{g/L}$)	10.0		300		200	
平均加标回收率 P_3 (%)	106		109		92.5	
最小加标回收率 P (%)	90.0		94.3		84.0	
最大加标回收率 P (%)	119		118		112	
注1: \bar{x}_3 为实际样品测试均值, \bar{y}_3 为加标样品测试均值。						
注2: 下标3为实验室编号。						

附表 1-38 实际样品加标测试数据表 (可溶性铝)

验证单位: 江苏省镇江环境监测中心

测试日期: 2021年12月

平行样编号	实际样品 (309.3 nm)						
	地下水A		合成地下水C		地表水D		
	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	9.9	19.1	432	805	253	442
	2	9.1	18.3	454	722	224	415
	3	9.0	17.2	447	829	233	448
	4	8.7	16.9	492	833	235	472
	5	8.5	18.4	469	835	237	467
	6	8.4	16.2	418	774	257	485
平均值 \bar{x}_4 、 \bar{y}_4 ($\mu\text{g/L}$)	8.9	17.7	452	800	240	455	
加标量 μ ($\mu\text{g/L}$)	10.0		300		200		
平均加标回收率 P_4 (%)	87.5		116		108		
最小加标回收率 P (%)	78.0		89.3		94.5		
最大加标回收率 P (%)	99.0		127		119		
注1: \bar{x}_4 为实际样品测试均值, \bar{y}_4 为加标样品测试均值。							
注2: 下标4为实验室编号。							

附表 1-39 实际样品加标测试数据表 (可溶性铝)

验证单位: 辽宁省大连生态环境监测中心

测试日期: 2022年1月~2月

平行样编号	实际样品 (309.3 nm)						
	地下水A		合成地下水C		地表水D		
	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	10.1	20.7	567	834	249	455
	2	9.9	20.2	545	847	254	426

平行样编号		实际样品 (309.3 nm)					
		地下水A		合成地下水C		地表水D	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
	3	10.1	21.2	580	842	272	477
	4	10.4	21.6	598	914	268	459
	5	10.1	22.1	554	802	255	426
	6	9.7	19.4	515	786	268	449
平均值 \bar{x}_5 、 \bar{y}_5 ($\mu\text{g/L}$)		10.1	20.9	560	838	261	449
加标量 μ ($\mu\text{g/L}$)		10.0		300		200	
平均加标回收率 P_5 (%)		108		92.6		93.8	
最小加标回收率 P (%)		97.0		82.7		85.5	
最大加标回收率 P (%)		120		105		103	
注1: \bar{x}_5 为实际样品测试均值, \bar{y}_5 为加标样品测试均值。							
注2: 下标5为实验室编号。							

附表 1-40 实际样品加标测试数据表 (可溶性铝)

验证单位: 常州市疾病预防控制中心

测试日期: 2022 年 1 月

平行样编号		实际样品 (309.3 nm)					
		地下水A		合成地下水C		地表水D	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	10.1	17.5	524	866	215	422
	2	10.6	21.2	477	851	224	426
	3	10.7	21.9	451	763	211	384
	4	10.3	19.3	379	664	227	432
	5	11.4	21.7	458	829	246	445
	6	10.4	21.2	449	827	219	457
平均值 \bar{x}_6 、 \bar{y}_6 ($\mu\text{g/L}$)		10.6	20.5	456	800	224	428
加标量 μ ($\mu\text{g/L}$)		10.0		300		200	
平均加标回收率 P_6 (%)		98.8		115		102	
最小加标回收率 P (%)		74.0		95.0		86.5	
最大加标回收率 P (%)		112		126		119	
注1: \bar{x}_6 为实际样品测试均值, \bar{y}_6 为加标样品测试均值。							
注2: 下标6为实验室编号。							

1.4.2.2 工业废水、生活污水的总铝加标正确度

6 家实验室采用电热板消解法分别对 4 种总铝平均测定浓度 22 $\mu\text{g/L}$ 、515 $\mu\text{g/L}$ 、62 $\mu\text{g/L}$ 、317 $\mu\text{g/L}$ 的电镀工业废水 E、电镀工业废水 F、钢铁工业废水 G 和生活污水 H 统一实际样品进行了 6 次重复加标分析测定, 加标浓度分别为 10 $\mu\text{g/L}$ 、300 $\mu\text{g/L}$ 、50 $\mu\text{g/L}$ 、200 $\mu\text{g/L}$ 。测试数据见表 1-41~表 1-46。

6家实验室采用微波消解法分别对4种总铝平均测定浓度20 μg/L、499 μg/L、58 μg/L、325 μg/L的电镀工业废水E、电镀工业废水F、钢铁工业废水G和生活污水H的统一实际样品进行了6次重复加标分析测定，加标浓度分别为10 μg/L、300 μg/L、50 μg/L、200 μg/L。测试数据见表1-47~表1-52。

附表1-41 实际样品加标测试数据表（电热板消解法）

验证单位：江苏省环境监测中心

测试日期：2021年12月

平行样编号		实际样品（电热板消解法）							
		电镀工业废水E		电镀工业废水F		钢铁工业废水G		生活污水H	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果 (μg/L)	1	21.4	31.2	593	866	63.4	108	365	546
	2	22.7	33.1	598	845	62.8	114	313	498
	3	22.5	31.8	592	952	58.2	113	349	525
	4	22.1	32.6	578	875	59.4	106	328	516
	5	21.2	31.2	503	846	60.7	114	354	579
	6	21.2	30.5	506	763	57.5	115	316	531
平均值 \bar{x}_1 、 \bar{y}_1 (μg/L)		21.9	31.7	562	858	60.3	112	338	533
加标量 μ (μg/L)		10.0		300		50.0		200	
平均加标回收率 P_1 (%)		98.8		98.7		103		97.5	
最小加标回收率 P (%)		93.0		82.3		89.2		88.0	
最大加标回收率 P (%)		105		120		115		113	
注1： \bar{x}_1 为实际样品测试均值， \bar{y}_1 为加标样品测试均值。									
注2：下标1为实验室编号。									

附表1-42 实际样品加标测试数据表（电热板消解法）

验证单位：江苏省南京环境监测中心

测试日期：2021年12月

平行样编号		实际样品（电热板消解法）							
		电镀工业废水E		电镀工业废水F		钢铁工业废水G		生活污水H	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果 (μg/L)	1	20.8	29.4	593	933	66.5	113	307	481
	2	20.4	31.2	608	906	66.3	113	330	508
	3	20.6	30.8	602	902	68.2	115	352	563
	4	21.0	31.5	507	756	68.8	116	328	515
	5	21.3	31.4	503	814	68.4	124	315	497
	6	21.0	30.5	602	949	66.5	115	329	531
平均值 \bar{x}_2 、 \bar{y}_2 (μg/L)		20.9	30.8	569	877	67.5	116	327	516

平行样编号	实际样品（电热板消解法）							
	电镀工业废水E		电镀工业废水F		钢铁工业废水G		生活污水H	
	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
加标量 μ ($\mu\text{g/L}$)	10.0		300		50.0		200	
平均加标回收率 P_2 (%)	99.5		103		97.1		94.5	
最小加标回收率 P (%)	86.0		83.0		93.0		87.0	
最大加标回收率 P (%)	108		116		111		106	
注1: \bar{x}_2 为实际样品测试均值, \bar{y}_2 为加标样品测试均值。 注2: 下标2为实验室编号。								

附表 1-43 实际样品加标测试数据表（电热板消解法）

验证单位：江苏省泰州环境监测中心

测试日期：2021年12月

平行样编号	实际样品（电热板消解法）								
	电镀工业废水E		电镀工业废水F		钢铁工业废水G		生活污水H		
	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	22.3	31.8	446	739	59.5	105	314	497
	2	22.8	33.7	473	747	58.7	106	346	537
	3	20.9	29.4	541	904	62.0	112	319	549
	4	20.6	30.1	428	725	58.2	105	317	496
	5	23.1	33.4	446	709	63.3	119	289	465
	6	22.2	32.9	432	787	61.5	114	342	562
平均值 \bar{x}_3 、 \bar{y}_3 ($\mu\text{g/L}$)	22.0	31.9	461	769	60.5	110	321	518	
加标量 μ ($\mu\text{g/L}$)	10.0		300		50.0		200		
平均加标回收率 P_3 (%)	105		103		94.5		105		
最小加标回收率 P (%)	92.0		87.7		83.0		88.0		
最大加标回收率 P (%)	116		121		111		118		
注1: \bar{x}_3 为实际样品测试均值, \bar{y}_3 为加标样品测试均值。 注2: 下标3为实验室编号。									

附表 1-44 实际样品加标测试数据表（电热板消解法）

验证单位：江苏省镇江环境监测中心

测试日期：2021年12月

平行样编号	实际样品（电热板消解法）							
	电镀工业废水E		电镀工业废水F		钢铁工业废水G		生活污水H	
	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品

测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	21.7	31.6	437	815	61.8	107	294	512
	2	23.2	30.8	443	705	64.5	112	286	452
	3	21.7	30.1	458	834	65.1	113	270	427
	4	22.5	31.2	501	888	60.7	117	302	466
	5	22.8	31.5	548	935	64.8	109	306	475
	6	23.2	30.7	456	840	61.2	106	267	456
平均值 \bar{x}_4 、 \bar{y}_4 ($\mu\text{g/L}$)		22.5	31.0	474	836	63.0	111	288	465
加标量 μ ($\mu\text{g/L}$)		10.0		300		50.0		200	
平均加标回收率 P_4 (%)		84.7		121		95.4		88.6	
最小加标回收率 P (%)		75.0		87.3		88.8		78.5	
最大加标回收率 P (%)		99.0		129		113		109	
注1: \bar{x}_4 为实际样品测试均值, \bar{y}_4 为加标样品测试均值。									
注2: 下标4为实验室编号。									

附表 1-45 实际样品加标测试数据表 (电热板消解法)

验证单位: 辽宁省大连生态环境监测中心

测试日期: 2022年1月~2月

平行样编号		实际样品 (电热板消解法)							
		电镀工业废水E		电镀工业废水F		钢铁工业废水G		生活污水H	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	24.4	34.5	578	865	65.2	103	334	534
	2	23.8	33.9	529	895	63.8	112	341	548
	3	22.5	31.8	515	773	60.8	102	341	549
	4	21.7	30.8	582	862	60.3	102	334	537
	5	22.4	31.9	588	861	59.7	98.0	321	554
	6	24.2	34.7	586	869	62.3	104	345	520
平均值 \bar{x}_5 、 \bar{y}_5 ($\mu\text{g/L}$)		23.2	32.9	563	854	62.0	104	336	540
加标量 μ ($\mu\text{g/L}$)		10.0		300		50.0		200	
平均加标回收率 P_5 (%)		97.7		97.1		83.0		102	
最小加标回收率 P (%)		91.0		86.0		75.6		87.5	
最大加标回收率 P (%)		105		122		96.4		117	
注1: \bar{x}_5 为实际样品测试均值, \bar{y}_5 为加标样品测试均值。									
注2: 下标5为实验室编号。									

附表 1-46 实际样品加标测试数据表 (电热板消解法)

验证单位: 常州市疾病预防控制中心

测试日期: 2022年1月

平行样编号	实际样品 (电热板消解法)
-------	---------------

		电镀工业废水E		电镀工业废水F		钢铁工业废水G		生活污水H	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	20.5	32.1	436	681	55.1	109	292	529
	2	20.1	30.2	442	669	59.1	108	304	524
	3	20.9	32.4	433	683	53.7	104	302	526
	4	21.1	32.5	440	675	55.4	101	291	467
	5	19.9	28.1	461	742	59.3	105	293	529
	6	19.2	28.4	541	855	60.9	109	265	423
平均值 \bar{x}_6 、 \bar{y}_6 ($\mu\text{g/L}$)		20.3	30.6	459	718	57.3	106	291	500
加标量 μ ($\mu\text{g/L}$)		10.0		300		50.0		200	
平均加标回收率 P_6 (%)		103		86.2		97.5		104	
最小加标回收率 P (%)		82.0		75.7		91.2		79.0	
最大加标回收率 P (%)		116		105		108		119	
注1: \bar{x}_6 为实际样品测试均值, \bar{y}_6 为加标样品测试均值。 注2: 下标6为实验室编号。									

附表 1-47 实际样品加标测试数据表 (微波消解法)

验证单位: 江苏省环境监测中心

测试日期: 2021年12月

平行样编号		实际样品 (微波消解法)							
		电镀工业废水E		电镀工业废水F		钢铁工业废水G		生活污水H	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	21.6	31.4	541	911	59.7	113	318	513
	2	21.4	31.8	482	802	61.5	104	314	492
	3	21.1	30.3	472	724	60.4	115	318	501
	4	20.9	30.5	521	851	58.2	105	317	537
	5	21.4	32.1	481	813	59.7	104	319	549
	6	21.8	31.7	484	742	62.4	107	311	495
平均值 \bar{x}_1 、 \bar{y}_1 ($\mu\text{g/L}$)		21.4	31.3	497	807	60.3	108	316	515
加标量 μ ($\mu\text{g/L}$)		10.0		300		50.0		200	
平均加标回收率 P_1 (%)		99.3		103		95.4		99.2	
最小加标回收率 P (%)		92.0		84.0		85.0		89.0	
最大加标回收率 P (%)		107		123		109		115	
注1: \bar{x}_1 为实际样品测试均值, \bar{y}_1 为加标样品测试均值。 注2: 下标1为实验室编号。									

附表 1-48 实际样品加标测试数据表 (微波消解法)

验证单位: 江苏省南京环境监测中心

测试日期： 2021 年 12 月

平行样编号		实际样品（微波消解法）							
		电镀工业废水E		电镀工业废水F		钢铁工业废水G		生活污水H	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	21.2	31.7	511	804	60.5	109	305	494
	2	20.8	32.5	591	925	60.9	114	295	517
	3	21.5	31.4	504	763	59.7	121	327	505
	4	22.8	31.9	592	847	62.1	116	339	528
	5	21.2	30.8	570	845	59.9	99.0	312	491
	6	21.5	32.6	515	841	61.3	118	312	478
平均值 \bar{x}_2 、 \bar{y}_2 ($\mu\text{g/L}$)		21.5	31.8	547	838	60.7	113	315	502
加标量 μ ($\mu\text{g/L}$)		10.0		300		50.0		200	
平均加标回收率 P_2 (%)		103		96.8		104		93.6	
最小加标回收率 P (%)		91.0		85.0		78.2		83.0	
最大加标回收率 P (%)		117		111		123		111	
注1: \bar{x}_2 为实际样品测试均值, \bar{y}_2 为加标样品测试均值。 注2: 下标2为实验室编号。									

附表 1-49 实际样品加标测试数据表（微波消解法）

验证单位：江苏省泰州环境监测中心

测试日期： 2021 年 12 月

平行样编号		实际样品（微波消解法）							
		电镀工业废水E		电镀工业废水F		钢铁工业废水G		生活污水H	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	19.5	29.4	474	846	59.3	104	352	522
	2	20.9	30.7	422	803	57.4	102	371	589
	3	19.2	27.8	431	752	57.2	111	375	544
	4	19.3	28.2	446	828	61.4	116	338	568
	5	21.5	30.8	458	841	59.8	115	371	542
	6	19.8	29.4	417	715	60.9	105	336	521
平均值 \bar{x}_3 、 \bar{y}_3 ($\mu\text{g/L}$)		20.0	29.4	441	798	59.3	109	357	548
加标量 μ ($\mu\text{g/L}$)		10.0		300		50.0		200	
平均加标回收率 P_3 (%)		93.5		119		99.0		95.3	
最小加标回收率 P (%)		86.0		99.3		88.2		84.5	
最大加标回收率 P (%)		99.0		128		110		115	
注1: \bar{x}_3 为实际样品测试均值, \bar{y}_3 为加标样品测试均值。 注2: 下标3为实验室编号。									

附表 1-50 实际样品加标测试数据表（微波消解法）

验证单位：江苏省镇江环境监测中心

测试日期：2021 年 12 月

平行样编号		实际样品（微波消解法）							
		电镀工业废水E		电镀工业废水F		钢铁工业废水G		生活污水H	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	18.8	29.2	546	892	58.9	112	282	473
	2	19.4	28.0	505	841	56.8	111	304	518
	3	20.5	30.9	454	755	54.7	106	317	525
	4	19.2	29.7	462	743	55.4	108	291	504
	5	18.9	30.1	561	906	57.3	108	315	509
	6	20.6	30.8	498	811	54.9	101	293	473
平均值 \bar{x}_4 、 \bar{y}_4 ($\mu\text{g/L}$)		19.6	29.8	504	825	56.3	108	300	500
加标量 μ ($\mu\text{g/L}$)		10.0		300		50.0		200	
平均加标回收率 P_4 (%)		102		107		103		100	
最小加标回收率 P (%)		86.0		93.7		92.2		90.0	
最大加标回收率 P (%)		112		115		108		107	
注1: \bar{x}_4 为实际样品测试均值, \bar{y}_4 为加标样品测试均值。 注2: 下标4为实验室编号。									

附表 1-51 实际样品加标测试数据表（微波消解法）

验证单位：辽宁省大连生态环境监测中心

测试日期：2022 年 1 月~2 月

平行样编号		实际样品（微波消解法）							
		电镀工业废水E		电镀工业废水F		钢铁工业废水G		生活污水H	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	20.2	30.8	533	768	58.4	111	356	538
	2	19.7	30.8	556	779	59.9	109	348	529
	3	20.8	28.3	565	789	57.5	108	329	513
	4	20.4	29.6	534	805	56.8	107	325	524
	5	19.7	27.9	566	857	55.8	106	323	501
	6	20.3	30.5	558	801	60.3	118	352	534
平均值 \bar{x}_5 、 \bar{y}_5 ($\mu\text{g/L}$)		20.2	29.7	552	800	58.1	110	339	523
加标量 μ ($\mu\text{g/L}$)		10.0		300		50.0		200	
平均加标回收率 P_5 (%)		94.7		82.6		103		92.2	
最小加标回收率 P (%)		75.0		74.3		98.2		89.0	
最大加标回收率 P (%)		111		97.0		115		99.5	
注1: \bar{x}_5 为实际样品测试均值, \bar{y}_5 为加标样品测试均值。									

平行样编号	实际样品（微波消解法）							
	电镀工业废水E		电镀工业废水F		钢铁工业废水G		生活污水H	
	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
注2：下标5为实验室编号。								

附表 1-52 实际样品加标测试数据表（微波消解法）

验证单位：常州市疾病预防控制中心

测试日期：2022年1月

平行样编号		实际样品（微波消解法）							
		电镀工业废水E		电镀工业废水F		生活污水H		生活污水H	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	19.8	28.4	516	836	56.8	116	338	513
	2	19.5	29.1	423	705	54.4	103	334	548
	3	20.5	29.5	432	779	53.3	104	304	467
	4	19.5	29.2	451	731	55.8	105	312	482
	5	20.7	27.7	437	817	56.4	108	335	501
	6	18.9	28.6	471	815	59.5	104	325	512
平均值 \bar{x}_6 、 \bar{y}_6 ($\mu\text{g/L}$)		19.8	28.8	455	781	56.0	107	325	504
加标量 μ ($\mu\text{g/L}$)		10.0		300		50.0		200	
平均加标回收率 P_6 (%)		89.3		109		101		89.6	
最小加标回收率 P (%)		70.0		93.3		89.0		81.5	
最大加标回收率 P (%)		97.0		127		118		107	
注1： \bar{x}_6 为实际样品测试均值， \bar{y}_6 为加标样品测试均值。									
注2：下标6为实验室编号。									

2 方法验证数据汇总

2.1 方法检出限、测定下限汇总

方法检出限汇总见附表 2-1 和附表 2-2。

附表 2-1 检出限测试数据汇总表

实验室 编号	可溶性铝				总铝				确定方法 检出限 ($\mu\text{g/L}$)	测定下限 ($\mu\text{g/L}$)
	仪器 检出限 ($\mu\text{g/L}$)	计算的方 法检出限 ($\mu\text{g/L}$)	方法检出 限 ($\mu\text{g/L}$)	比值 (测定均 值/方法 检出限)	仪器 检出限 ($\mu\text{g/L}$)	计算的方 法检出限 ($\mu\text{g/L}$)	方法检出 限 ($\mu\text{g/L}$)	比值 (测定均 值/方法 检出限)		
1	0.6	0.9	0.9	4.6	0.6	1.0	1.0	4.3	1.0	4.0

实验室 编号	可溶性铝				总铝				确定方法 检出限 ($\mu\text{g/L}$)	测定下限 ($\mu\text{g/L}$)
	仪器 检出限 ($\mu\text{g/L}$)	计算的方 法检出限 ($\mu\text{g/L}$)	方法检出 限 ($\mu\text{g/L}$)	比值 (测定均 值/方法 检出限)	仪器 检出限 ($\mu\text{g/L}$)	计算的方 法检出限 ($\mu\text{g/L}$)	方法检出 限 ($\mu\text{g/L}$)	比值 (测定均 值/方法 检出限)		
2	0.9	1.0	1.0	3.8	0.9	1.2	1.2	3.2	1.2	4.8
3	0.9	1.1	1.1	3.5	0.9	1.2	1.2	3.2	1.2	4.8
4	0.9	1.1	1.1	3.4	0.9	1.1	1.1	3.5	1.1	4.4
5	0.7	0.9	0.9	3.8	0.7	1.0	1.0	3.6	1.0	4.0
6	0.9	1.1	1.1	3.4	0.9	1.2	1.2	3.2	1.2	4.8

结论：按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168—2020）附录 A.1.1 空白试验中未检出目标物的检出限合理性判断规定：对于单一组分的分析方法，采用样品浓度应该在计算出的方法检出限 3 倍~5 倍。

由附表 2-1 可知 6 家实验室参加验证的仪器检出限为 0.6 $\mu\text{g/L}$ ~0.9 $\mu\text{g/L}$ ，6 家实验室计算的方法检出限在 0.9 $\mu\text{g/L}$ ~1.2 $\mu\text{g/L}$ 之间，实验室计算的方法检出限和仪器检出限相比选取检出限较大值为各实验室确定方法检出限，各实验室采用的空白加标样品平均测定浓度与计算的方法检出限比值为 3.2~4.6，满足《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168—2020）检出限合理性判别要求。因此，6 家实验室空白加标浓度合适，计算的方法检出限合理、有效。最终方法的检出限为各实验室所得确定方法检出限数据的最高值，测定下限为方法检出限值的 4 倍。按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168—2020）附录 A.6 有效数字的要求（检出限一般保留 1 位有效数字且只入不舍），故最终可确定本标准铝的方法检出限为 2 $\mu\text{g/L}$ ，测定下限为 8 $\mu\text{g/L}$ 。

2.2 方法精密度汇总

2.2.1 标准溶液的可溶性铝精密度汇总

统一标准溶液的精密度结果汇总见附表 2-2。

附表 2-2 统一标准溶液精密度测试数据汇总表

实验室编号	浓度 (5.0 $\mu\text{g/L}$)			浓度 (10.0 $\mu\text{g/L}$)			浓度 (20.0 $\mu\text{g/L}$)		
	\bar{x}_i ($\mu\text{g/L}$)	S_i ($\mu\text{g/L}$)	RSD_i (%)	\bar{x}_i ($\mu\text{g/L}$)	S_i ($\mu\text{g/L}$)	RSD_i (%)	\bar{x}_i ($\mu\text{g/L}$)	S_i ($\mu\text{g/L}$)	RSD_i (%)
1	5.0	0.26	5.3	10.2	0.16	1.6	21.3	0.16	0.77
2	4.9	0.12	2.5	10.5	0.089	0.85	21.2	0.39	1.9
3	5.4	0.32	6.0	9.6	0.15	1.6	20.4	0.53	2.6
4	4.6	0.27	5.8	9.9	0.34	3.5	20.7	0.52	2.5
5	5.5	0.24	4.5	9.6	0.28	2.9	20.3	0.48	2.4
6	4.8	0.23	4.8	10.1	0.34	3.4	20.3	0.30	1.5
\bar{x} ($\mu\text{g/L}$)	5.0			10.0			20.7		
S' ($\mu\text{g/L}$)	0.33			0.38			0.46		

实验室编号	浓度 (5.0 μg/L)			浓度 (10.0 μg/L)			浓度 (20.0 μg/L)		
	\bar{x}_i (μg/L)	S_i (μg/L)	RSD_i (%)	\bar{x}_i (μg/L)	S_i (μg/L)	RSD_i (%)	\bar{x}_i (μg/L)	S_i (μg/L)	RSD_i (%)
RSD' (%)	6.6			3.8			2.2		
重复性限 r (μg/L)	1			1			2		
再现性限 R (μg/L)	2			2			2		

结论：6家实验室对可溶性铝平均测定浓度分别为5.0 μg/L、10.0 μg/L和20.7 μg/L的统一标准溶液进行了6次重复测定：实验室内相对标准偏差分别为2.5%~6.0%、0.85%~3.5%和0.77%~2.6%；实验室间相对标准偏差分别为6.6%、3.8%和2.2%；重复性限分别为1 μg/L、1 μg/L和2 μg/L；再现性限分别为2 μg/L、2 μg/L和2 μg/L。

2.2.2 实际样品的精密度汇总

实际样品的精密度结果汇总见附表 2-3~附表 2-7。

附表 2-3 实际样品的可溶性铝精密度测试数据汇总表

实验室编号	地下水A			合成地下水C			地表水D		
	\bar{x}_i (μg/L)	S_i (μg/L)	RSD_i (%)	\bar{x}_i (μg/L)	S_i (μg/L)	RSD_i (%)	\bar{x}_i (μg/L)	S_i (μg/L)	RSD_i (%)
1	9.4	0.68	7.3	547	21	3.9	257	4.6	1.8
2	10.8	0.64	5.9	551	31	5.6	262	12	4.4
3	9.3	0.45	4.8	464	29	6.2	225	15	6.5
4	8.9	0.55	6.1	452	26	5.8	240	13	5.3
5	10.1	0.23	2.3	560	29	5.2	261	9.5	3.6
6	10.6	0.45	4.3	456	47	10	224	12	5.5
$\bar{\bar{x}}$ (μg/L)	9.8			505			245		
S' (μg/L)	0.76			52			18		
RSD' (%)	7.7			10			7.2		
重复性限 r (μg/L)	2			89			32		
再现性限 R (μg/L)	3			170			58		

附表 2-4 实际样品的总铝精密度测试数据汇总表（电热板消解法）

实验室编号	电镀工业废水E			电镀工业废水F		
	\bar{x}_i (μg/L)	S_i (μg/L)	RSD_i (%)	\bar{x}_i (μg/L)	S_i (μg/L)	RSD_i (%)
1	21.9	0.67	3.1	562	45	8.0
2	20.9	0.32	1.5	569	50	8.8
3	22.0	1.0	4.6	461	42	9.2
4	22.5	0.69	3.0	474	43	9.0
5	23.2	1.1	4.8	563	32	5.7
6	20.3	0.70	3.4	459	41	9.0

\bar{x} ($\mu\text{g/L}$)	21.8	515
S' ($\mu\text{g/L}$)	1.1	55
RSD' (%)	4.9	11
重复性限 r ($\mu\text{g/L}$)	3	120
再现性限 R ($\mu\text{g/L}$)	4	190

附表 2-5 实际样品的总铝精密度测试数据汇总表（电热板消解法）

实验室编号	钢铁工业废水G			生活污水H		
	\bar{x}_i ($\mu\text{g/L}$)	S_i ($\mu\text{g/L}$)	RSD $_i$ (%)	\bar{x}_i ($\mu\text{g/L}$)	S_i ($\mu\text{g/L}$)	RSD $_i$ (%)
1	60.3	2.0	4.0	338	22	6.4
2	67.5	1.1	1.7	327	15	4.7
3	60.5	2.0	3.4	321	21	6.5
4	63.0	2.0	3.2	288	16	5.7
5	62.0	2.2	3.5	336	8.5	2.5
6	57.3	2.9	5.0	291	14	4.8
\bar{x} ($\mu\text{g/L}$)	61.8			317		
S' ($\mu\text{g/L}$)	3.4			22		
RSD' (%)	5.5			7.0		
重复性限 r ($\mu\text{g/L}$)	6			47		
再现性限 R ($\mu\text{g/L}$)	11			75		

附表 2-6 实际样品的总铝精密度测试数据汇总表（微波消解法）

实验室编号	电镀工业废水E			电镀工业废水F		
	\bar{x}_i ($\mu\text{g/L}$)	S_i ($\mu\text{g/L}$)	RSD $_i$ (%)	\bar{x}_i ($\mu\text{g/L}$)	S_i ($\mu\text{g/L}$)	RSD $_i$ (%)
1	21.4	0.33	1.5	497	28	5.5
2	21.5	0.69	3.2	547	44	7.6
3	20.0	0.95	4.7	441	25	5.0
4	19.6	0.79	4.0	504	43	8.6
5	20.2	0.43	2.1	552	15	2.7
6	19.8	0.68	3.4	455	34	7.5
\bar{x} ($\mu\text{g/L}$)	20.4			499		
S' ($\mu\text{g/L}$)	0.82			46		
RSD' (%)	4.0			9.1		
重复性限 r ($\mu\text{g/L}$)	2			91		
再现性限 R ($\mu\text{g/L}$)	3			160		

附表 2-7 实际样品的总铝精密度测试数据汇总表（微波消解法）

实验室编号	钢铁工业废水G			生活污水H		
	\bar{x}_i ($\mu\text{g/L}$)	S_i ($\mu\text{g/L}$)	RSD_i (%)	\bar{x}_i ($\mu\text{g/L}$)	S_i ($\mu\text{g/L}$)	RSD_i (%)
1	60.3	1.7	2.5	316	3.1	0.97
2	60.7	0.90	1.5	315	16	5.0
3	59.3	1.7	2.9	357	18	4.9
4	56.3	1.6	2.9	300	14	4.7
5	58.1	1.8	3.0	339	15	4.4
6	56.0	2.1	3.8	325	14	4.3
$\bar{\bar{x}}$ ($\mu\text{g/L}$)	58.5			325		
S' ($\mu\text{g/L}$)	2.0			20		
RSD' (%)	3.4			6.2		
重复性限 r ($\mu\text{g/L}$)	5			40		
再现性限 R ($\mu\text{g/L}$)	8			67		

由附表2-3可得结论：6家实验室对可溶性铝平均测定浓度为10 $\mu\text{g/L}$ 的地下水、505 $\mu\text{g/L}$ 的合成地下水、245 $\mu\text{g/L}$ 的地表水统一实际样品进行了6次重复测定：实验室内相对标准偏差分别为2.3%~7.3%、3.9%~10%、1.8%~6.5%；实验室间相对标准偏差分别为7.7%、10%、7.2%；重复性限分别为2 $\mu\text{g/L}$ 、89 $\mu\text{g/L}$ 、32 $\mu\text{g/L}$ ；再现性限分别为3 $\mu\text{g/L}$ 、170 $\mu\text{g/L}$ 、58 $\mu\text{g/L}$ 。

由附表2-4~附表2-5可得结论：6家实验室采用电热板消解法对总铝平均测定浓度分别为22 $\mu\text{g/L}$ 和515 $\mu\text{g/L}$ 的电镀工业废水、62 $\mu\text{g/L}$ 的钢铁工业废水、317 $\mu\text{g/L}$ 的生活污水统一实际样品进行6次重复测定：实验室内相对标准偏差分别为1.5%~4.8%和5.7%~9.2%、1.7%~5.0%、2.5%~6.5%；实验室间相对标准偏差分别为4.9%和11%、5.5%、7.0%；重复性限分别为3 $\mu\text{g/L}$ 和120 $\mu\text{g/L}$ 、6 $\mu\text{g/L}$ 、47 $\mu\text{g/L}$ ；再现性限分别为4 $\mu\text{g/L}$ 和190 $\mu\text{g/L}$ 、11 $\mu\text{g/L}$ 、75 $\mu\text{g/L}$ 。

由附表2-6~附表2-7可得结论：6家实验室采用微波消解法对总铝平均测定浓度分别为20 $\mu\text{g/L}$ 和499 $\mu\text{g/L}$ 的电镀工业废水、58 $\mu\text{g/L}$ 的钢铁工业废水、325 $\mu\text{g/L}$ 的生活污水统一实际样品进行6次重复测定：实验室内相对标准偏差分别为1.5%~4.7%和2.7%~8.6%、1.5%~3.8%、0.97%~5.0%；实验室间相对标准偏差分别为4.0%和9.1%、3.4%、6.2%；重复性限分别为2 $\mu\text{g/L}$ 和91 $\mu\text{g/L}$ 、5 $\mu\text{g/L}$ 、40 $\mu\text{g/L}$ ；再现性限分别为3 $\mu\text{g/L}$ 和160 $\mu\text{g/L}$ 、8 $\mu\text{g/L}$ 和67 $\mu\text{g/L}$ 。

2.2.3 平行双样相对偏差的最大绝对值汇总

平行双样相对偏差的最大绝对值汇总见附表2-8~附表2-9。

附表 2-8 平行双样相对偏差最大绝对值汇总表（可溶性铝）

实验室编号	平行双样相对偏差最大值 (%)		
	地下水A	合成地下水C	地表水D
1	7.6	6.4	2.8
2	7.4	9.1	6.4
3	7.0	10	8.4
4	11	8.8	7.2
5	3.5	8.0	4.6

6	7.7	17	10
相对偏差 Max (%)	11	17	10

附表 2-9 平行双样相对偏差最大绝对值汇总表（总铝）

实验室编号	平行双样相对偏差最大值 (%)							
	电热板消解法				微波消解法			
	电镀工业 废水E	电镀工业 废水F	钢铁工业 废水G	生活污水 H	电镀工业 废水E	电镀工业 废水F	钢铁工业 废水G	生活污水 H
1	3.9	10	5.1	8.1	2.2	8.9	3.5	1.6
2	2.2	12	2.0	7.7	6.0	9.9	2.3	7.6
3	6.3	17	4.6	10	7.3	7.5	3.6	5.9
4	3.6	16	3.7	7.1	5.3	11	4.6	6.1
5	6.3	8.5	5.1	4.5	3.1	3.4	4.0	5.1
6	5.3	18	6.4	9.0	4.6	11	6.2	6.4
相对偏差 Max (%)	6.3	18	6.4	10	7.3	11	6.2	7.6

结论：统计分析了 6 家实验室内实际样品精密度测试的相对偏差最大绝对值，再取 6 家实验室中的最大值，样品相对偏差最大绝对值的范围分别为 2.8%~17%（可溶性铝）、2.0%~18%（总铝，电热板消解法）、1.6%~11%（总铝，微波消解法）。结合各实验室和人员能力水平的实际情况，因此本标准推荐平行双样的相对偏差不大于 20%。

2.3 方法正确度汇总

2.3.1 有证标准物质测定结果汇总

有证标物测试结果汇总见附表2-10。

附表 2-10 有证标准物质测试数据汇总表

实验室编号	BWZ6710-2016E (110 μg/L ± 6 μg/L)		GSB 07-1375-2001 (批号25016) (486 μg/L ± 32 μg/L)	
	\bar{x}_i (μg/L)	RE_i (%)	\bar{x}_i (μg/L)	RE_i (%)
1	111	+1.2	496	+2.0
2	109	-0.6	491	+1.1
3	109	-1.4	503	-0.5
4	113	+2.6	511	+5.2
5	113	+2.6	504	+3.7
6	108	-2.3	477	-1.8
\overline{RE} (%)	-0.1		+0.3	
$S_{\overline{RE}}$ (%)	2.1		2.6	

结论：6家实验室对铝的有证标准物质 BWZ6710-2016E (110 µg/L ± 6 µg/L) 进行6次重复测定，计算相对误差为-1.4%~2.6%；相对误差的最终值为-0.1% ± 4.2%；对铝的有证标准物质 GSB 07-1375-2001 (批号 25016, 486 µg/L ± 32 µg/L) 进行6次重复测定，计算相对误差为-0.5%~5.2%；相对误差的最终值为 0.3% ± 5.2%。

2.3.2 实际样品加标测试汇总

2.3.2.1 实际样品的可溶性铝加标测试

6家实验室分别对3种平均测定浓度为10 µg/L、505 µg/L、245 µg/L的地下水A、合成地下水C和地表水D的统一实际样品进行了6次重复加标分析测定，加标浓度分别为10 µg/L、300 µg/L、200 µg/L，测试数据汇总见附表 2-11。

附表 2-11 实际样品的可溶性铝加标测试数据汇总表

实验室编号	地下水A	合成地下水C	地表水D
	P_i (%)	P_i (%)	P_i (%)
1	107	99.1	90.2
2	97.7	93.2	90.5
3	106	109	92.5
4	87.5	116	108
5	108	92.7	93.8
6	98.8	115	102
\bar{P} (%)	101	104	96.1
$S_{\bar{P}}$ (%)	7.8	10	7.4

结论：6家实验室分别对3种可溶性铝平均测定浓度为10 µg/L、505 µg/L、245 µg/L的地下水A、合成地下水C和地表水D的统一实际样品进行了6次重复加标分析测定，加标浓度分别为10 µg/L、300 µg/L、200 µg/L；加标回收率分别为87.5%~108%、92.7%~116%和90.2%~108%；加标回收率最终值分别为101% ± 16%、104% ± 20%和96.1% ± 15%。

2.3.2.2 实际样品的总铝加标测试

6家实验室采用电热板消解法分别对总铝平均测定浓度22 µg/L、515 µg/L、62 µg/L、317 µg/L的电镀工业废水E、电镀工业废水F、钢铁工业废水G和生活污水H统一实际样品进行了6次重复加标分析测定，加标浓度分别为10 µg/L、300 µg/L、50 µg/L、200 µg/L；6家实验室采用微波消解法分别对总铝平均测定浓度20 µg/L、499 µg/L、58 µg/L、325 µg/L的电镀工业废水E、电镀工业废水F、钢铁工业废水G和生活污水H统一实际样品进行了6次重复加标分析测定，加标浓度分别为10 µg/L、300 µg/L、50 µg/L、200 µg/L。加标测试数据汇总见附表 2-12。

附表 2-12 实际样品的总铝加标测试数据汇总表

实验室编号	电热板消解法	微波消解法
-------	--------	-------

	电镀工业废	电镀工业废	钢铁工业废	生活污水H	电镀工业废	电镀工业废	钢铁工业废	生活污水H
	水E	水F	水G		水E	水F	水G	
	P_i (%)							
1	98.8	98.7	103	97.5	99.3	103	95.4	99.2
2	99.5	103	97.1	94.5	103	97	104	93.6
3	99.0	103	99.3	98.3	93.5	119	99.0	95.3
4	84.7	121	95.3	88.6	102	107	103	100
5	97.7	97.1	83.0	102	94.7	82.6	103	92.2
6	103	86.2	97.5	104	91.0	109	101	89.6
\bar{P} (%)	97.2	101	95.8	97.5	97.3	103	101	95.0
$S_{\bar{P}}$ (%)	6.6	11	7.1	5.7	5.1	12	3.3	4.3

结论：6家实验室采用电热板消解法对总铝平均测定浓度分别为22 $\mu\text{g/L}$ 和515 $\mu\text{g/L}$ 的电镀工业废水、62 $\mu\text{g/L}$ 的钢铁工业废水、317 $\mu\text{g/L}$ 的生活污水统一实际样品进行了6次重复加标分析测定，加标浓度分别为10 $\mu\text{g/L}$ 、300 $\mu\text{g/L}$ 、50 $\mu\text{g/L}$ 、200 $\mu\text{g/L}$ ；加标回收率分别为84.7%~103%和86.2%~121%、83.0%~103%、88.6%~104%；加标回收率最终值分别为97.2% \pm 13%和101% \pm 22%、95.8% \pm 14%、97.5% \pm 11%。

6家实验室采用微波消解法对总铝平均测定浓度分别为20 $\mu\text{g/L}$ 和499 $\mu\text{g/L}$ 的电镀工业废水、58 $\mu\text{g/L}$ 的钢铁工业废水、325 $\mu\text{g/L}$ 的生活污水进行了6次重复加标分析测定，加标浓度分别为10 $\mu\text{g/L}$ 、300 $\mu\text{g/L}$ 、50 $\mu\text{g/L}$ 、200 $\mu\text{g/L}$ ；加标回收率分别为91.0%~103%和82.6%~119%、95.4%~104%、89.6%~100%；加标回收率最终值分别为97.3% \pm 10%和103% \pm 24%、101% \pm 6.6%、95.0% \pm 8.6%。

2.3.2.3 方法验证时加标回收率的上限和下限范围统计

方法验证时实际样品加标回收率的极值范围统计见附表2-13~附表2-15。

附表 2-13 实际样品的可溶性铝加标回收率极值范围汇总表

实验室编号	可溶性铝					
	地下水A		合成地下水C		地表水D	
	P_{Min} (%)	P_{Max} (%)	P_{Min} (%)	P_{Max} (%)	P_{Min} (%)	P_{Max} (%)
1	91.0	113	87.7	115	85.5	96.0
2	84.0	108	84.3	108	84.5	97.0
3	90.0	119	94.3	118	84.0	112
4	78.0	99.0	89.3	127	94.5	118
5	97.0	120	82.7	105	85.5	103
6	74.0	112	95.0	126	86.5	119
最小值	74.0	/	82.7	/	84.0	/
最大值	/	120	/	127	/	119

附表 2-14 实际样品的总铝加标测试数据汇总表（电热板消解法）

实验室编号	总铝（电热板消解法）							
	电镀工业废水E		电镀工业废水F		钢铁工业废水G		生活污水H	
	P_{Min} (%)	P_{Max} (%)	P_{Min} (%)	P_{Max} (%)	P_{Min} (%)	P_{Max} (%)	P_{Min} (%)	P_{Max} (%)
1	93.0	105	82.3	120	89.2	115	88.0	112
2	86.0	108	83.0	116	93.0	111	87.0	106
3	85.0	109	87.7	121	91.0	111	88.0	115
4	75.0	99.0	87.3	129	88.8	113	78.5	109
5	91.0	105	86.0	122	75.6	96.4	87.5	116
6	82.0	116	75.7	105	91.2	108	79.0	118
最小值	75.0	/	75.7	/	75.6	/	78.5	/
最大值	/	116	/	129	/	115	/	118

附表 2-15 实际样品的总铝加标测试数据汇总表（微波消解法）

实验室编号	总铝（微波消解法）							
	电镀工业废水E		电镀工业废水F		钢铁工业废水G		生活污水H	
	P_{Min} (%)	P_{Max} (%)	P_{Min} (%)	P_{Max} (%)	P_{Min} (%)	P_{Max} (%)	P_{Min} (%)	P_{Max} (%)
1	92.0	107	84.0	123	85.0	109	89.0	115
2	91.0	117	85.0	111	78.2	123	83.0	111
3	86.0	99.0	99.3	128	88.2	110	84.5	115
4	86.0	112	93.7	115	92.2	108	90.0	107
5	75.0	111	74.3	97.0	98.2	115	89.0	99.5
6	80.0	97.0	93.3	127	89.0	118	81.5	107
最小值	75.0	/	74.3	/	78.2	/	83.0	/
最大值	/	117	/	128	/	123	/	115

结论：根据上述附表 2-13~附表 2-15 统计分析了每家实验室加标回收率的范围，取 6 家实验室中的最小值作为下限，取 6 家实验室中的最大值为上限，则 6 家实验室加标回收率下限和上限分别为 74.0%和 127%（可溶性铝）；75.0%和 129%（总铝，电热板消解法）；74.3%和 128%（总铝，微波消解法）。结合测定结果并考虑各地仪器和实验环境、人员能力水平的实际情况，则本标准方法推荐的加标回收率范围为 70%~130%。

2.3.3 实验室空白数据汇总

实验室空白测定结果见附表 2-16。

附表 2-16 实验室空白测定结果汇总表

实验室编号	空白测定结果 ($\mu\text{g/L}$)
1	0.2~1.4

2	0.0~0.9
3	0.0~1.5
4	0.0~0.8
5	0.2~1.2
6	0.8~1.5

结论：6家实验室测得的实验室空白结果在0.0 μg/L~1.5 μg/L之间，均低于本标准方法检出限2 μg/L。

2.3.4 校准控制指标数据汇总

实验室校准控制指标数据见附表2-17。

附表2-17 校准控制指标数据汇总表

实验室编号	波长 (nm)	校准曲线相关系数	标准曲线中间浓度点相对误差 (%)
1	309.3	0.9957~0.9992	1.0~3.9
2	309.3	0.9975	0.65~2.7
3	309.3	0.9991	1.2~3.6
4	309.3	0.9953~0.9971	-1.5~4.8
5	309.3	0.9976~0.9990	0.86~3.7
6	309.3	0.9957	-2.2~6.1

结论：6家实验室标准曲线相关系数均大于0.995，校准曲线中间浓度点测定的相对误差在-2.2%~6.1%之间，实测结果均小于±10%。

3 方法验证结论

(1) 本编制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，数据归纳总结时，对部分数据有效位数进行了修约。

(2) 从方法验证结果可以看出，309.3 nm波长下的方法检出限为2 μg/L，其检出限和测定范围满足《地下水质量标准》(GB/T 14848—2017) I类~V类的0.01 mg/L~0.5 mg/L的铝含量限值要求。

(3) 从方法验证结果可以看出，6家实验室实际质控指标范围，基本满足方法各项特性指标的预期要求。

3.1 方法的检出限、测定下限确定

6家实验室参加验证的仪器检出限为0.6 μg/L~0.9 μg/L，6家实验室计算的方法检出限在0.9 μg/L~1.2 μg/L之间，实验室计算的方法检出限和仪器检出限相比选取检出限较大值为各实验室确定方法检出限，各实验室采用的空白加标样品平均测定浓度与计算的方法检出限比值为3.2~4.6，满足《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ 168-2020)检出限合理性判别要求。因此，6家实验室空白加标浓度合适，计算的方法检出限合理、有效。最终

方法的检出限为各实验室所得确定方法检出限数据的最高值，测定下限为方法检出限值的4倍。故最终可确定当进样体积为20 μl时，本标准波长309.3 nm下铝的方法检出限为2 μg/L，测定下限为8 μg/L。

3.2 方法精密度

3.2.1 标准溶液精密度

6家实验室对可溶性铝平均测定浓度分别为5 μg/L、10 μg/L和21 μg/L的统一标准溶液进行了6次重复测定：实验室内相对标准偏差分别为2.5%~6.0%、0.85%~3.5%和0.77%~2.6%；实验室间相对标准偏差分别为6.6%、3.8%和2.2%；重复性限分别为1 μg/L、1 μg/L和2 μg/L；再现性限分别为2 μg/L、2 μg/L和2 μg/L。

3.2.2 实际样品精密度

6家实验室对可溶性铝平均测定浓度为10 μg/L、505 μg/L、245 μg/L的地下水、合成地下水、地表水统一实际样品进行了6次重复测定：实验室内相对标准偏差分别为2.3%~7.3%、3.9%~10%和1.8%~6.5%；实验室间相对标准偏差分别为7.7%、10%和7.2%；重复性限分别为2 μg/L、89 μg/L和32 μg/L；再现性限分别为3 μg/L、170 μg/L和58 μg/L。

6家实验室采用电热板消解法对总铝平均测定浓度分别为22 μg/L和515 μg/L的电镀工业废水、62 μg/L的钢铁工业废水、317 μg/L的生活污水统一实际样品进行6次重复测定：实验室内相对标准偏差分别为1.5%~4.8%和5.7%~9.2%、1.7%~5.0%、2.5%~6.5%；实验室间相对标准偏差分别为4.9%和11%、5.5%、7.0%；重复性限分别为3 μg/L和120 μg/L、6 μg/L、47 μg/L；再现性限分别为4 μg/L和190 μg/L、11 μg/L、75 μg/L。

6家实验室采用微波消解法对总铝平均测定浓度分别为20 μg/L和499 μg/L的电镀工业废水、58 μg/L的钢铁工业废水、325 μg/L的生活污水统一实际样品进行6次重复测定：实验室内相对标准偏差分别为1.5%~4.7%和2.7%~8.6%、1.5%~3.8%、0.97%~5.0%；实验室间相对标准偏差分别为4.0%和9.1%、3.4%、6.2%；重复性限分别为2 μg/L和91 μg/L、5 μg/L、40 μg/L；再现性限分别为3 μg/L和160 μg/L、8 μg/L、67 μg/L。

3.2.3 平行双样相对偏差

统计分析了6家实验室内实际样品精密度测试的相对偏差最大绝对值，再取6家实验室中的最大值，样品相对偏差最大绝对值的范围分别为2.8%~17%（可溶性铝）、2.0%~18%（总铝，电热板消解法）、1.6%~11%（总铝，微波消解法）。结合各实验室和人员能力水平的实际情况，因此本标准推荐平行双样的相对偏差不大于20%。

3.3 方法正确度

3.3.1 有证标准物质

6家实验室对铝的有证标准物质BWZ6710-2016E（110 μg/L±6 μg/L）进行了6次重复测定，计算相对误差为-1.4%~2.6%；相对误差的最终值为0.1%±4.2%；对铝的有证标准物质GSB 07-1375-2001（批号25016，486 μg/L±32 μg/L）进行了6次重复测定，计算相对

误差为-0.5%~5.2%；相对误差的最终值为0.3%±5.2%。

3.3.2 实际样品加标回收率

6家实验室分别对3种可溶性铝平均测定浓度为10 µg/L、505 µg/L、245 µg/L的地下水、合成地下水和地表水的统一实际样品进行了6次重复加标分析测定，加标浓度分别为10 µg/L、300 µg/L、200 µg/L；加标回收率分别为87.5%~108%、92.7%~116%和90.2%~108%；加标回收率最终值分别为101%±16%、104%±20%和96.1%±15%。

6家实验室采用电热板消解法对总铝平均测定浓度分别为22 µg/L和515 µg/L的电镀工业废水、62 µg/L的钢铁工业废水、317 µg/L的生活污水统一实际样品进行了6次重复加标分析测定，加标浓度分别为10 µg/L、300 µg/L、50 µg/L、200 µg/L；加标回收率分别为84.7%~103%和86.2%~121%、83.0%~103%、88.6%~104%；加标回收率最终值分别为97.2%±13%和101%±22%、95.8%±14%、97.5%±11%。

6家实验室采用微波消解法对总铝平均测定浓度分别为20 µg/L和499 µg/L的电镀工业废水、58 µg/L的钢铁工业废水、325 µg/L的生活污水进行了6次重复加标分析测定，加标浓度分别为10 µg/L、300 µg/L、50 µg/L、200 µg/L；加标回收率分别为91.0%~103%和82.6%~119%、95.4%~104%、89.6%~100%；加标回收率最终值分别为97.3%±10%和103%±24%、101%±6.6%、95.0%±8.6%。

统计分析每家实验室加标回收率的范围，取6家实验室中的最小值作为下限，取6家实验室中的最大值为上限，则6家实验室加标回收率下限和上限分别为74.0%和127%（可溶性铝）；75.0%和129%（电热板消解法）；74.3%和128%（微波消解法）。结合测定结果并考虑各地仪器和实验环境、人员能力水平的实际情况，则本标准方法推荐的加标回收率范围为70%~130%。

验证结果表明：本方法具有较好的重复性和再现性，方法检出限、精密度和正确度各项特性指标达到预期要求。6家实验室达到的方法精密度测试数据汇总结论见附表2-18，方法正确度测试数据汇总结论见附表2-19和附表2-20。

附表2-18 方法正确度（有证标准物质样品测试）数据汇总结论

分析项目	样品类型	平均测定浓度 (µg/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 (µg/L)	再现性限 (µg/L)
可溶性铝	标准溶液（5 µg/L）	5	2.5~6.0	6.6	1	2
	标准溶液（10 µg/L）	10	0.85~3.5	3.8	1	2
	标准溶液（20 µg/L）	21	0.77~2.6	2.2	2	2
	地下水	10	2.3~7.3	7.7	2	3
	合成地下水	505	3.9~10	10	89	170
	地表水	245	1.8~6.5	7.2	32	58
总铝（电热板消解法）	电镀工业废水	22	1.5~4.8	4.9	3	4
		515	5.7~9.2	11	120	190
	钢铁工业废水	62	1.7~5.0	5.5	6	11
	生活污水	317	2.5~6.5	7.0	47	75

总铝（微波消解法）	电镀工业废水	20	1.5~4.7	4.0	2	3
		499	2.7~8.6	9.1	91	160
	钢铁工业废水	58	1.5~3.8	3.4	5	8
	生活污水	325	0.97~5.0	6.2	40	67

附表 2-19 方法正确度（有证标准物质样品测试）数据汇总结论

有证标准物质	平均测定浓度 ($\mu\text{g/L}$)	计算相对误差 (%)	相对误差最终值 (%)
样品 1 ($110 \mu\text{g/L} \pm 6 \mu\text{g/L}$)	110	-1.4~2.6	0.1 ± 4.2
样品 2 ($486 \mu\text{g/L} \pm 32 \mu\text{g/L}$)	497	-0.5~5.2	0.3 ± 5.2

附表 2-20 方法正确度（实际样品加标回收率测试）数据汇总结论

分析项目	样品类型	平均测定浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标回收率 (%)	加标回收率最 终值 (%)
可溶性铝	地下水	10	10	87.5~108	101 ± 16
	合成地下水	505	300	92.7~116	104 ± 20
	地表水	245	200	90.2~108	96.1 ± 15
总铝（电热板消解法）	电镀工业废水	22	10	84.7~103	97.2 ± 13
		515	300	86.2~121	101 ± 22
	钢铁工业废水	62	50	83.0~103	95.8 ± 14
	生活污水	317	200	88.6~104	97.5 ± 11
总铝（微波消解法）	电镀工业废水	20	10	91.0~103	97.3 ± 10
		499	300	82.6~119	103 ± 24
	钢铁工业废水	58	50	95.4~104	101 ± 6.6
	生活污水	325	200	89.6~100	95.0 ± 8.6