

附件7

《水质 银的测定 石墨炉原子吸收分光光度法
(征求意见稿)》编制说明

《水质 银的测定 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 银的测定 石墨炉原子吸收分光光度法

项目统一编号：943-2

项目承担单位：江苏省常州环境监测中心

编制组主要成员：段雪梅、巢文军、潘 晨、章霖之、王倩、孙 燕、
曾俊源、程 钟、张燕波

环境标准研究所技术管理人员：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	标准制修订的必要性.....	7
2.1	银的环境危害.....	7
2.2	相关生态环境标准和生态环境管理工作的需要.....	8
2.3	现行环境监测分析方法标准的实施情况及存在问题.....	9
3	污染物分析方法的最新研究进展.....	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	国内主要分析方法、特点及应用.....	15
3.3	石墨炉原子吸收分光光度法测定银的相关研究.....	17
3.4	与本标准之间的关系.....	19
4	标准制修订的基本原则和技术路线.....	20
4.1	标准制修订的基本原则.....	20
4.2	标准的适用范围和主要技术内容.....	20
4.3	标准制订的技术路线.....	21
5	方法研究报告.....	23
5.1	方法研究目标.....	23
5.2	规范性引用文件.....	23
5.3	术语和定义.....	23
5.4	方法原理.....	25
5.5	试剂和材料.....	25
5.6	仪器和设备.....	27
5.7	样品.....	27
5.8	分析步骤.....	34
5.9	结果计算与表示.....	48
5.10	方法检出限的确定方法.....	49
5.11	方法测定下限.....	50
5.12	准确度.....	50
5.13	质量保证和质量控制.....	58
6	方法比对.....	59
6.1	方法比对方案.....	59
6.2	方法比对过程及结论.....	60
7	方法验证.....	62
7.1	方法验证方案.....	62
7.2	方法验证过程.....	63

7.3 方法验证结论	65
8 与开题报告的差异说明	66
9 标准实施建议	66
10 参考文献	68
附件一： 方法验证报告	72

《水质 银的测定 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3月16日,原环境保护部办公厅发布《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《水质 银的测定 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。该项目由江苏省常州环境监测中心(原常州市环境监测中心站)承担,项目统一编号:943。

1.2 工作过程

1.2.1 成立标准编制组

2009年5月,接到本标准编制任务后,江苏省常州环境监测中心成立标准方法编制组(以下简称“标准编制组”)。

1.2.2 文献调研及前期准备

2009年6月~2010年9月,标准编制组根据《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168-2010)的要求,开展了国内外相关文献调研,在充分了解国内外相关环境监测分析方法标准的最新研究成果基础上,针对我国现行环境监测分析标准的实施情况及存在问题予以分析,拟定出标准制订的基本原则和技术路线,开展初期实验。于2010年9月编写完成《水质 银的测定 火焰原子吸收分光光度法 石墨炉原子吸收分光光度法》标准草案和开题论证报告。

1.2.3 开题论证

2010年10月26日,原环境保护部科技标准司在北京组织召开了标准开题论证会,明确了标准制订的技术路线,形成以下修改意见和建议:

(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)的要求开展试验、验证和标准草案的编制工作;

(2)注意与相关质量标准、排放标准等相关环保标准的衔接;

(3)标准名称修改为《水质 银的测定 原子吸收分光光度法》,标准文本包含石墨炉和火焰两种测定方法;

(4)增加“溶解态银”和“总银”的定义及相应的前处理方法;

(5)要求通过实验确定标准溶液和实际样品的保存条件及保存期限;

(6)通过实验确定干扰物质的种类和含量及消除方法;

- (7) 在注意事项里增加背景扣除的控制方法及原因；
- (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。

1.2.4 方法试验研究

2010年11月至2011年6月，标准编制组按照计划任务书的要求和开题论证会的专家意见，结合《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）^[1]，针对样品前处理技术、仪器参数优化、阴阳离子及酸度的干扰、方法检出限、精密度、准确度、质量保证与质量控制要求等方面开展了深入的研究。

1.2.5 开展第一次方法验证

2011年6月至2012年6月，标准编制组组织了6家有资质的实验室进行方法验证，统一派发样品。2012年6月，标准编制组收回全部的验证报告。2012年6月至2015年3月，标准编制组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，编写方法验证报告、方法标准初稿及编制说明初稿。

1.2.6 召开第一次开展专家研讨会

2015年4月1日，在北京组织召开了《水质 卤代醚的测定 气相色谱法》等四项国家环境保护标准研讨会，其中包括了《水质 银的测定 石墨炉原子吸收分光光度法》。与会专家经质询、讨论，给出以下意见和建议：

- (1) 补充国内外分析方法详细内容，修改技术路线相关内容；
- (2) 选择代表性行业，如感光冲洗行业或印刷制版行业等（种类、浓度水平）样品开展实验室内和实验室间方法验证；
- (3) 补充方法验证的样品信息，详细描述方法验证方案，补充多家实验室验证原始数据及结论；
- (4) 按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）的要求修改完善编制说明及方法验证报告。

2015年4月至2020年12月期间，标准编制组按照与会专家提出的具体修改意见和建议，开展以下工作：

- (1) 补充和完善了国内外分析方法详细内容；对标准制订的技术路线进行了修改和完善；
- (2) 补充样品前处理和方法建立过程中涉及的关键技术、干扰离子种类及含量、酸度的干扰、基体改进剂推荐及用量选择等内容的描述；
- (3) 增加了实验室内关于“地表水、地下水、生活污水、电镀工业废水”的精密度和正确度验证数据和相关内容的描述；
- (4) 选择了电镀工业废水和地下水作为代表性样品并开展了实验室内和实验室间验证工作；补充了实验室内和实验室间验证的样品来源等详细信息，并对方法验证方案进一步细化，补充多家实验室验证的原始数据并对验证结果进行了总结。

同时，标准编制组按照《环境监测分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2020）^[2]的要求对《水质 银的测定 石墨炉原子吸收分光光度法》的标准文本和编制说明作进一步修改

和完善。

1.2.7 召开第二次专家研讨会

2021年1月14日，江苏省常州环境监测中心组织召开了包括《水质 银的测定 火焰原子吸收分光光度法》和《水质 银的测定 石墨炉原子吸收分光光度法》在内的三项国家生态环境标准研讨会。

与会专家经质询、讨论，给出以下意见和建议：

(1) 标准编制组补充逆王水等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；完善干扰及消除章节的描述；

(3) 完善质量保证和质量控制相关内容；

(4) 标准编制组补充火焰法与现有标准《水质 银的测定 火焰原子吸收分光光度法》(GB 11907-89)的方法比对数据；增加国产仪器和进口仪器的方法比对数据；

(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》(HJ 565-2010)^[3]对标准文本和编制说明作进一步的编辑性修改。

2021年1月~2021年12月，标准编制组按照与会专家提出的具体修改意见和建议，开展了以下工作：

(1) 补充了逆王水等多种消解方法的实验数据，优化确定消解方法；

(2) 补充完善仪器条件参数的技术要求；

(3) 补充了石墨炉原子吸收分光光度法测定银的实验室间验证；

(4) 完善质量保证和质量控制相关内容；

(5) 对干扰及消除的描述进行了修改；

(6) 补充了石墨炉原子吸收分光光度法与现有标准《水质 银的测定 火焰原子吸收分光光度法》(GB 11907-89)和《水质 65种元素的测定 电感耦合等离子体质谱法》(HJ 700-2014)方法比对数据；

(7) 增加了实验室内关于进口仪器和国产仪器的方法比对数据；

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。

1.2.8 开展第二次方法验证

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2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分析工作，编制完成《水质 银的测定 石墨炉原子吸收分光光度法》的方法验证报告。

1.2.9 编写标准征求意见稿和编制说明

2022年2月~2022年4月，标准编制组编写完成《水质 银的测定 石墨炉原子吸收分光光度法》征求意见稿和编制说明(含验证报告)。

1.2.10 召开第三次专家研讨会

2022年4月29日，江苏省常州环境监测中心组织开展了包括《水质 银的测定 火焰原子吸收分光光度法》和《水质 银的测定 石墨炉原子吸收分光光度法》在内的三项国家生态环境标准研讨会。与会专家经质询、讨论，给出以下意见和建议：

(1) 进一步完善编制说明，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~2023年11月，标准编制组按照与会专家提出的具体修改意见和建议，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。

1.2.11 召开标准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，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 银的测定 火焰原子吸收分光光度法》和《水质 银的测定 石墨炉原子吸收分光光度法》；

(2) 增加火焰法与 GB 11907-89 标准内容的比对表和内容修改的依据；

(3) 火焰法中的干扰和消除章节应补充完善干扰消除方法；

(4) 试样制备章节补充对不稳定样品加入稳定剂（氢氧化氨和碘化氰）的说明；

(5) 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；

按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）和《环境保护标准编制出版技术指南》（HJ 565-2010）对标准文本和编制说明进行编辑性修改。

2023年11月~2024年7月，标准编制组按照与会专家提出的具体修改意见和建议，开展了以下工作：

(1) 将标准名称修改为《水质 银的测定 火焰原子吸收分光光度法》和《水质 银的测定 石墨炉原子吸收分光光度法》，本标准名称为《水质 银的测定 石墨炉原子吸收分光光度法》；

(2) 增加了《水质 银的测定 火焰原子吸收分光光度法》与 GB 11907-89 标准内容的比对表和内容修改的依据；

(3) 补充完善了《水质 银的测定 火焰原子吸收分光光度法》干扰消除方法；

(4) 增加了关于感光行业排放废水样品制备的参考标准《摄影 加工废液 银含量的测

定》（GB/T 24793-2009）。试样制备章节补充对不稳定样品加入稳定剂（氢氧化氨和碘化氰）的说明；

（5）完善了样品消解的相关内容，增加消解后试样的处理要求，包括微波消解后定容体积的确定和消解后样品（含有颗粒物样品）的处理；

按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）和《环境保护标准编制出版技术指南》（HJ 565-2010）对标准文本和编制说明进行编辑性修改。

2 标准制修订的必要性

2.1 银的环境危害

2.1.1 银的基本理化性质

银是一种化学元素，化学符号 Ag，原子序数 47，原子量 107.9，是一种银白色的过渡金属。银在自然界中主要以含银化合物矿石存在，少量以游离态单质存在。银的化学性质稳定，活跃性低，导热、导电性很好，不易受化学药品腐蚀，质软、富延展性。其反光率极高，可达 99%以上。

银的化学稳定性较好，在常温下不易氧化。但在所有贵金属中，银的化学性质最活泼，它能溶于硝酸生成硝酸银；易溶于热的浓硫酸，微溶于热的稀硫酸；在盐酸和王水中表面生成氯化银薄膜；与硫化物接触时，会生成黑色硫化银。此外，银能与任何比例的金或铜形成合金，与铜、锌共熔时极易形成合金，与汞接触可生成银汞齐。银可用于制合金、焊药、银箔、银盐、化学仪器等，也用于装饰业、银币、感光材料、电器及医疗等领域。

表 1 金属银的主要物理性质

物理性质	数值	单位
密度（20 °C）	10.5	g/cm ³
熔点	961.93	°C
沸点	2212	°C
熔化热	10.30	kJ/mol
汽化热	250.580	kJ/mol
热导率（0 °C~100 °C）	238	W/(m·K)

2.1.2 银在环境中的含量

银在自然界有2个稳定同位素，即银107和银109。银在地壳中的丰度为0.08 mg/kg，土壤中银的含量为0.01 mg/kg~0.05 mg/kg，天然水体中银含量很低，其范围为0.01 µg/L~3.5 µg/L，一般河流中银的含量为0.3 µg/L，海水中银含量约为0.03 µg/L~2.7 µg/L，美国饮用水中银的含量为0.23 µg/L^[4]，受银污染的水体中银含量相对较高。

2.1.3 银的环境危害

银是人体组织内的微量元素之一，微量的银对人体是无害的。我国《生活饮用水卫生标准》（GB/T 5749-2022）^[5]规定了饮用水中银的标准限值为0.05 mg/L，美国《饮用水水质标准》国家二级饮用水规程中规定了银的标准限值为0.1 mg/L^[6]。人体摄入或长期接触银或银盐后，银可在局部皮肤上由于光的作用转变为蛋白银，在一定组织上遇硫化氢转变为硫化银，从而在真皮的弹力纤维中形成蓝灰色斑点色素沉着，进而形成由细微的银颗粒构成放射状网，即所谓“职业性斑点症”。银质沉着症如果发生在呼吸道，还可能伴有支气管炎，甚至可能导致癌变。如果大量咽下可溶性银盐，由于局部收敛作用，在口腔内有刺激、疼痛感。甚至有呕吐、强烈胃痛、出血性胃炎等症状，最终导致急性死亡。浓度范围在0.4 mg/L~1 mg/L的银能使老鼠的肾、肝和脾发生病变。

2.2 相关生态环境标准和生态环境管理工作的需要

由于银离子属于重金属离子，具有很强的生物毒性，在《污水综合排放标准》（GB 8978-1996）^[7]中银与总汞、烷基汞、总镉、总铬、六价铬等 13 种物质被列为“第一类污染物”。该标准 4.2.1.1 规定“第一类污染物：不分行业和污水排放方式，不分受纳水体的功能类别，一律在车间或车间处理设施排放口采样，其最高允许排放浓度必须达到本标准的要求”。强调了“第一类污染物”危害严重，易对环境和人类健康等造成严重影响，必须严格控制。

目前我国与银相关的生态环境标准主要有《污水综合排放标准》（GB 8978-1996）、《城镇污水处理厂污染物排放标准》（GB 18918-2002）^[8]、《城市供水水质标准》（CJ/T 206-2005）^[9]、《医疗机构水污染物排放标准》（GB 18466-2005）^[10]、《电镀污染物排放标准》（GB 21900-2008）^[11]、《铁矿采选工业污染物排放标准》（GB 28661-2012）^[12]、《电池工业污染物排放标准》（GB 30484-2013）^[13]、《无机化学工业污染物排放标准》（GB 31573-2015）^[14]、《危险废物填埋污染控制标准》（GB 18598-2019）^[15]、《电子工业水污染物排放标准》（GB 39731-2020）^[16]和《地下水质量标准》（GB/T 14848-2017）^[17]等。2022 年国家市场监督管理总局和中国国家标准化管理委员会发布了《生活饮用水卫生标准》（GB 5749-2022），对饮用水中银的限值予以规定。

国际上关于废水排放标准中银限值规定：美国环境保护局规定电镀工艺废水（日排放废水量为 38000 L 或者更高的企业），每日银最大排放量为 1.2 mg/L，连续 4 日平均银排放量不超过 0.7 mg/L。新加坡规定排放到河道或受控河道废水中银的标准限值为 0.1 mg/L。

国际上关于饮用水标准中银限值规定：美国环境保护局国家二级饮用水规程中规定了银的标准限制为 0.1 mg/L，《世界卫生组织饮用水质量指导标准 第四版》和《欧盟饮用水水质指令（98/83/EC）》均未对饮用水中银的标准限值予以规定。

表 2 相关标准银浓度最低限值

标准名称	银浓度最低限值（mg/L）	
《污水综合排放标准》 （GB 8978-1996）	第一类污染物最高允许排放浓度	0.5
《城镇污水处理厂污染物排放标准》 （GB 18918-2002）	选择控制项目最高允许排放浓度	0.1

标准名称	银浓度最低限值 (mg/L)		
《城市供水水质标准》 (CJ/T 206-2005)	城市供水水质非常规检验项目及限值		
《医疗机构水污染物排放标准》 (GB 18466-2005)	传染病、结核病医疗机构水污染物排放限值 (日均值)	0.5	
	综合医疗机构和其他医疗机构水污染物排放限值 (日均值)		
《电镀污染物排放标准》 (GB 21900-2008)	现有企业水污染物排放限值 (车间或生产设施废水排放口)	0.5	
	新建企业水污染物排放限值 (车间或生产设施废水排放口)	0.3	
	水污染物特别排放限值 (车间或生产设施废水排放口)	0.1	
《铁矿采选工业污染物排放标准》 (GB 28661-2012)	现有企业水污染物排放限值	0.5	
	新建企业水污染物排放限值	0.5	
	水污染物特别排放限值	0.2	
《电池工业污染物排放标准》 (GB 30484-2013)	现有企业水污染物排放限值 (车间或生产设施废水排放口)	0.5	
	新建企业水污染物排放限值 (车间或生产设施废水排放口)	0.2	
	水污染物特别排放限值 (车间或生产设施废水排放口)	0.1	
《无机化学工业污染物排放标准》 (GB 31573-2015)	现有企业水污染物排放限值 (车间或生产设施废水排放口)	0.5	
	新建企业水污染物排放限值 (车间或生产设施废水排放口)		
	水污染物特别排放限值 (车间或生产设施废水排放口)		
《危险废物填埋污染控制标准》 (GB 18598-2019)	危险废物填埋场废水污染物排放限值 (渗滤液调节池废水排放口)		
《电子工业水污染物排放标准》 (GB 39731-2020)	直接排放	包括电子专用材料、电子原件、印制电路板、半导体器件、显示器件、光电子器件、电子终端产品等生产水污染物排放限值 (车间或生产设施排放口)	
	间接排放		
《地下水质量标准》 (GB/T 14848-2017)	I 类		≤0.001
	II 类		≤0.01
	III 类		≤0.05
	IV 类		≤0.10
	V 类		>0.10
《生活饮用水卫生标准》 (GB 5749-2022)	生活饮用水水质扩展指标及限值		0.05

2.3 现行环境监测分析方法标准的实施情况及存在问题

目前,国内测定水质中银的方法主要有分光光度法、火焰原子吸收分光光度法、石墨炉原子吸收分光光度法、电感耦合等离子体发射光谱法和电感耦合等离子体质谱法等。其中,《水质 银的测定 3,5-Br₂-PADAP 分光光度法》(HJ 489-2009)^[18]和《水质 银的测定 镉试剂 2B 分光光度法》(HJ 490-2009)^[19]为分光光度法,两个方法的检出限分别为 0.02 mg/L 和 0.01 mg/L,主要适用于受银污染的地表水及感光材料生产、胶片洗印、镀银、冶炼等行

业的工业废水中银的测定。方法具有设备简单，操作方便等优点，但是水体共存离子干扰相对较严重。

原国家环境保护总局 1989 年颁布的标准《水质 银的测定 火焰原子吸收分光光度法》(GB 11907-89)^[20]，方法检出限为 0.03 mg/L。方法具有操作简便、迅速、灵敏度高、选择性好等特点且设备成本和运行成本都较低，在国内已经广泛推广应用。方法可满足《污水综合排放标准》(GB 8978-1996)、《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB 18918-2002)、《医疗机构水污染物排放标准》(GB 18466-2005)、《电镀污染物排放标准》(GB21900-2008)、《铁矿采选工业污染物排放标准》(GB 28661-2012)、《电池工业污染物排放标准》(GB 30484-2013)、《无机化学工业污染物排放标准》(GB 31573-2015)、《危险废物填埋污染控制标准》(GB 18598-2019)、《电子工业水污染物排放标准》(GB 39731-2020)等排放标准的要求，但无法满足《城市供水水质标准》(CJ/T 206-2005)和《地下水质量标准》(GB/T 14848-2017)中 I~IV 类银标准限值的要求。由于《水质 银的测定 火焰原子吸收分光光度法》(GB 11907-89)更多考虑感光材料生产、胶片洗印、镀银、冶炼等行业排放废水中银的检测，并不适用于环境中银含量相对较低的地表水、地下水的检测。而石墨炉原子吸收分光光度法具灵敏度高、试样用量少适合痕量分析等特点，在水和废水、土壤、沉积物、生物体等痕量元素检测中具广泛的应用基础。我国卫生部 2023 年颁布的《生活饮用水标准检验方法 第 6 部分：金属和类金属指标》^[21]“第十五章 第一节 银 无火焰原子吸收分光光度法”规定了银的无火焰原子吸收分光光度法，但该方法仅适用于饮用水和水源地中银的测定，其适用范围相对较窄，难于满足当前我国地下水质量标准及生态环境工作的要求。

此外，近年来，随着工业废水的大量排放，环境水体中重金属含量日益增高，研究表明重金属对水生生物毒性依次为 $Hg > Ag > Cu > Cd > Zn > Pb > Cr > Ni$ ，其中 Ag 的毒性仅次于 Hg，具有较强的生物毒性。研究表明当水体中银含量在 0.17 $\mu\text{g/L}$ ~40 $\mu\text{g/L}$ 时，将对水生生物产生较强的生物毒性，由于水生生物对重金属具有富集作用，并最终通过食物链传递给人。因此，即使水体中低浓度的银也会对人体产生潜在的健康风险。由此，准确获取环境水体中低浓度银的含量对于研究重金属对水生生物的毒性作用及评价对人体产生潜在的健康风险具有重要的现实意义。

综上所述，本标准在综合参考《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)“第十五章 第一节 银 无火焰原子吸收分光光度法”的基础上采用石墨炉原子吸收分光光度法测定水中的银，建立水环境中低含量银的测定方法。使当前银的测定方法得到进一步完善，扩大适用范围，降低检出限，以满足不同水质测定要求。

3 污染物分析方法的最新研究进展

3.1 主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究

国际上，水质银的分析方法主要有火焰原子吸收分光光度法 (FLAA)、石墨炉原子吸收分光光度法 (GLAA)、电感耦合等离子体发射光谱法 (ICP-AES) 和电感耦合等离子体质谱法 (ICP-MS)。

EPA Method 7760A^[22]和 EPA Method 7761^[23], 分别是银测定的火焰原子吸收分光光度法和石墨炉原子吸收分光光度法, 标准适用于地表水、废水和土壤中银的测定, 检出限分别为 0.01 mg/L 和 0.2 µg/L, 前处理采用硝酸进行电热板消解。

EPA Method 7000B^[24]规定了地下水、水溶液、浸出液、工业废物、土壤、污泥、沉积物中 Sb、Cd、Cr、Co、Cu、Ag 等 25 种元素测定的火焰原子吸收分光光度法, 该标准中银的检出限为 0.01 mg/L。

EPA Method 7010^[25]规定了地下水、工业废物、浸出液、土壤、污泥、沉积物中 Sb、As、Cd、Cr、Co、Ag 等 18 种元素测定的石墨炉原子吸收分光光度法, 该方法银的检出限为 0.2 µg/L。该标准指出因氯化银是不溶的, 因此标准溶液配制应该避免盐酸, 除非银已经作为氯化银的配合物在溶液中。此外, 建议实验室银标准浓度保持在 2 mg/L 以下, 并增加氯离子含量, 以防止沉淀。如果发生沉淀, 可用 5% 盐酸+2% 硝酸保存以防止沉淀产生。

EPA Method 200.7^[26]规定了饮用水、天然水和废水中 Al、Sb、As、Ba、Be、B、Cd、Ag 等 32 种元素测定的电感耦合等离子体发射光谱法, 该标准中银的检出限为 0.002 mg/L。

EPA Method 200.8^[27]属于仪器方法标准, 标准规定了地表水、工业废水、土壤及污泥中 Al、Sb、As、Ba、Be、Cd、Ag 等 21 种元素测定的电感耦合等离子体质谱法, 该标准中银的检出限为 0.004 µg/L。

EPA Method 200.9^[28]规定了地下水、地表水、饮用水、雨水、工业废水和生活废水中 Al、Sb、As、Be、Cd、Cr、Ag 等 16 种元素测定的石墨炉原子吸收分光光度法, 该方法中银的检出限为 0.5 µg/L。方法指出: 大多数石墨炉原子吸收分光光度法优先选择使用硝酸, 当分析 Sb 和 Ag, 需使用盐酸以保持其稳定性; 但为了减少氯离子蒸汽状态下干扰, 可采用硝酸钼-硝酸镁混合液作为基体改进剂。

EPA Method 200.7、EPA Method 200.8、EPA Method 200.9 三种方法均强调了氯化银不溶于水, 除非氯离子与银形成可溶态的络合物, 因此要求涉及地表水、地下水等样品均需要消解, 若直接分析会导致回收率偏低, 方法前处理均采用“硝酸+盐酸”进行电热板消解。

ISO 15586-2003^[29]规定了地下水、地表水、饮用水、废水和沉积物中 Ag、Al、As、Cd、Co、Cr、Cu、Fe 等 17 种痕量元素测定的石墨炉原子吸收分光光度法, 该方法银的检出限为 0.5 µg/L。

ISO 17294-2-2003^[30]规定了地表水、地下水、工业废水、土壤及沉积物中 Al、Sb、As、Ba、Be、Bi、B、Cd、Cs、Ca、Ce、Cr、Ag 等 62 种元素测定的电感耦合等离子体质谱法, 该方法中银的检出限为 1 µg/L。

ISO 15586-2003 和 ISO 17294-2-2003 的前处理方法主要参考 ISO 15587-1 和 ISO 15587-2。

ISO 15587-1^[31]和 ISO 15587-2^[32]是水中多种元素的前处理消解方法。其中, ISO 15587-1 主要采用王水进行电热板消解和微波消解, 适用于水中银的前处理消解; ISO 15587-2 主要采用硝酸进行电热板消解和微波消解, 不适用于水中银的前处理消解。

EPA Method 6010B/6010C^[33]规定了 Sb、As、Cd、Cr、Co、Cu、Pb、Mn、Hg、Ni、Ag、Tl、Zn 等多种元素测定的电感耦合等离子体发射光谱法, 该标准中银的检出限为 4.7 µg/L。

EPA Method 3005A^[34]是关于地表水和地下水样品中 Al、Sb、As、Ba、Ni、Fe、Ag 等多种元素酸消解的前处理方法, 适用于 FLAA 和 ICP-AES 仪器分析, 采用“硝酸+盐酸”

进行电热板消解。

EPA Method 3015/3015A^[35]是关于水溶液（包括饮用水、土壤及固废浸出液）中 Al、Sb、As、Ba、Be、Ag 等多种元素微波消解的前处理方法。适用于 FLAA、GFAA、ICP-AES 和 ICP-MS 等仪器分析。采用“硝酸”或“硝酸+盐酸”进行微波消解。

EPA Method 3010A^[36]是关于测定水溶液和浸出液样品中元素总量的前处理消解方法，适用于 FLAA 和 ICP-AES 仪器分析，主要采用“硝酸+盐酸”进行电热板消解，该方法不适用于银。

EPA Method 3020A^[37]是关于测定水溶液和浸出液样品中元素总量的硝酸消解方法，适用于 GFAA 仪器分析，主要采用硝酸进行电热板消解，该前处理方法并不适用于银。

EPA 3050B^[38]是关于土壤、沉积物和污泥中 Al、Mg、Sb、Mn、Ag、Mo、Be 等 22 种元素的前处理方法。若采用 FLAA 和 ICP-AES 仪器分析，前处理可采用“硝酸+盐酸”进行电热板消解；若采用 GFAA 或 ICP-MS 进行分析，前处理可采用“硝酸+过氧化氢”电热板消解。

EPA 7000 A^[39]属于仪器方法标准，标准规定了饮用水、地表水、海水、生活污水和工业废水、土壤、污泥、沉积物以及其他固体废物中 Al、Sb、As、Ba、Ag 等 28 种元素测定的原子吸收分光光度法，该标准中，火焰原子吸收分光光度法测定银的检出限为 0.01 mg/L，石墨炉原子吸收分光光度法测定银的检出限为 0.2 μg/L。

APHA（美国公共卫生协会）、AWWA（美国自来水厂协会）和 WEF（水环境协会）联合出版的《水和废水标准检验法》24 版，是关于饮用水、生活用水、地表水、地下水或冷却水、循环水、锅炉水、城市用水和废水中多种物质的检测方法，其中 3111、3113A、3120B 和 3125B 部分分别是水和废水中金属检测的火焰原子吸收分光光度法、石墨炉原子吸收分光光度法、电感耦合等离子体发射光谱法、电感耦合等离子体质谱法；火焰原子吸收分光光度法测定水中银的检出限为 0.01 mg/L，灵敏度为 0.06 mg/L，测定范围为 0.1 mg/L~4 mg/L；石墨炉原子吸收分光光度法测定水中银的检出限为 0.2 μg/L，测定范围为 1 μg/L~25 μg/L；电感耦合等离子体发射光谱法推荐使用波长为 328.07 nm，银的检出限为 7 μg/L；电感耦合等离子体质谱法（ICP-MS）测定水中银，当银质量数为 107 时，银的检出限为 0.003 μg/L；质量数为 109 时，银的检出限为 0.002 μg/L。该方法电热板消解采用“硝酸+盐酸”；微波消解则采用硝酸进行。

表 3 国外水中银的主要测定方法

序号	分析方法标准	前处理方法	分析方法	检出限	适用范围
1	EPA Method 7760A-1992	电热板消解：硝酸	火焰原子吸收分光光度法 (FLAA)	0.01 mg/L	地表水、废水、土壤等
2	EPA Method 7761-1992		石墨炉原子吸收分光光度法(GFAA)	0.2 µg/L	地表水、废水、土壤等
3	EPA Method 7000B-2007	电热板消解：2 ml 硝酸+5 ml 盐酸	火焰原子吸收分光光度法 (FLAA)	0.01 mg/L	地表水、生活污水、工业废水、土壤、沉积物
4	EPA Method 7010-2007	水和废水部分可参考 3015A/3015	石墨炉原子吸收分光光度法(GFAA)	0.2 µg/L	地下水、地表水、饮用水、雨水、工业废水和生活污水
5	EPA Method 200.9-1994	电热板消解：1 ml 硝酸+0.5 ml 盐酸	石墨炉原子吸收分光光度法(GFAA)	0.5 µg/L	地下水、地表水、饮用水、地表径流、生活污水、工业废水
6	EPA Method 200.8-1994		电感耦合等离子体质谱法 (ICP-MS)	0.004 µg/L	地表水、工业废水、土壤及污泥
7	EPA Method 200.7-1994		电感耦合等离子体发射光谱法 (ICP-AES)	2.0 µg/L	饮用水、天然水和废水
8	EPA Method 6010C-2007	水和废水部分可参考 3015A/3015	电感耦合等离子体发射光谱法 (ICP-AES)	4.7 µg/L	饮用水、地表水、生活污水、工业废水、土壤、底泥、固体废弃物以及生物体
9	ISO 17294-2-2003	前处理参考 ISO 15587-1、ISO 15587-2	电感耦合等离子体质谱法 (ICP-MS)	1.0 µg/L	饮用水、地表水、地下水、废水和浸出液
10	ISO 15587-1-2002	电热板消解：12 ml 硝酸+4 ml 盐酸； 微波消解：6 ml 盐酸+2 ml 硝酸	适用于 FLAA、GFAA、ICP-AES 和 ICP-MS 分析	/	各种类型的水
11	ISO 15587-2-2002	电热板消解：10 ml 硝酸 微波消解：6.25 ml 硝酸	适用于 FLAA、GFAA、ICP-AES 和 ICP-MS 分析	/	各种类型的水
12	EPA Method 3005A-1992	电热板消解：2 ml 硝酸+5 ml 盐酸	适用于 FLAA、ICP-AES	/	地表水和地下水样品中可溶性或总可回收元素的酸消解方法
13	EPA Method 3015A-2007	微波消解：5 ml 硝酸（不适用于银） 或 4 ml 硝酸+1 ml 盐酸	适用于 FLAA、GFAA、ICP-AES 和 ICP-MS 分析	/	水溶液、饮用水、土壤及固废浸出液
14	EPA Method 3020A-1992	电热板消解：硝酸	适用于 GFAA、ICP-MS	/	水溶液和浸出液样品（不适合银）
15	EPA Method 3010A-1992	电热板消解：硝酸	适用于 FLAA、ICP-AES 和 ICP-MS 分析	/	元素总量的前处理消解方法（不适用银）

序号	分析方法标准	前处理方法	分析方法	检出限	适用范围
16	EPA Method 3050B-1996	硝酸+过氧化氢	适用于 FLAA、ICP-AES 分析	/	土壤、沉积物、污泥
		硝酸+盐酸	适用于 GFAA、ICP-MS		
17	EPA Method 7000A-1992	水和废水部分可参考 3015A/3015	原子吸收分光光度法	FLAA(0.01 mg/L) GFAA (0.2 μg/L)	/
18	APHA Section 3111 23st 2017	电热板消解：1 ml 硝酸+5 ml 盐酸 微波消解：5 ml 硝酸	火焰原子吸收分光光度法 (FLAA)	0.01 mg/L	饮用水、生活用水、地表水、地下水或冷却水、循环水、锅炉水、城市用水和废水
			石墨炉原子吸收分光光度法(GFAA)	0.2 μg/L	
			电感耦合等离子体发射光谱法 (ICP-AES)	7 μg/L	
			电感耦合等离子体质谱仪 (ICP-MS)	0.003 μg/L(¹⁰⁷ Ag) 0.002 μg/L(¹⁰⁹ Ag)	

表 4 部分标准方法石墨炉仪器参数及升温程序

方法标准	波长 (nm)	进样量 (μl)	检出限或最低检出浓度 (μg/L)	测定范围 (μg/L)	通带宽度 (nm)	基体改进剂	干燥	灰化	原子化
							干燥温度 (°C) / 时间 (s)	灰化温度 (°C) / 时间 (s)	原子化温度 (°C) / 时间 (s)
EPA 200.9	328.1	20	0.5	/	0.7	Pd-Mg(NO ₃) ₂ (15 μg+10 μg)	/	1000/-	1800/-
GB/T 5750.6	328.1	20	2.5	0~30	0.7	NH ₄ H ₂ PO ₄ (100 μg)	120/30	600/30	1700/5
ISO 15586	328.1	20	0.2	1~10	0.7	Pd-Mg(NO ₃) ₂ (15 μg+10 μg)	/	1000/-	2200/-
						NH ₄ H ₂ PO ₄ (200 μg)		650/-	2200/-
7000A	328.1	20	0.2	/	/	/	125/30	400/30	2700/10
APHA Section 3113 24st edition, 2023	328.1	10	0.2	1~25	/	Pd-Mg(NO ₃) ₂ (15 μg+10 μg)	/	/	/

3.2 国内主要分析方法、特点及应用

目前国内测定银的方法主要包括：分光光度法、火焰原子吸收分光光度法、石墨炉原子吸收分光光度法、电感耦合等离子体发射光谱法和电感耦合等离子体质谱法等。

其中，《水质 银的测定 3,5-Br₂-PADAP 法》（HJ 489-2009）和《水质 银的测定 镉试剂 2B 分光光度法》（HJ 490-2009）为分光光度法。上述两种方法具有设备简单，操作方便等优点，但水中共存离子干扰相对较严重。

《水质 银的测定 火焰原子吸收分光光度法》（GB 11907-89）和《水和废水监测分析方法（第四版）》^[40]“第三篇 第四章 金属及其化合物 银 原子吸收分光光度法”，方法操作简便、迅速、选择性好且设备购置费用和运行成本都较低，在国内已经广泛应用。但其灵敏度相对石墨炉较低，无法满足我国现行《城市供水水质标准》（CJ/T 206-2005）和《地下水质量标准》（GB/T 14848-2017）I类~III类银标准限值的要求。

HJ 489、HJ 490、GB 11907-89 样品前处理均采用“硝酸+硫酸+过氧化氢+高氯酸”进行电热板消解。

《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）“第十五章 第一节 银 无火焰原子吸收分光光度法”规定了饮用水和水源水中银测定的无火焰原子吸收分光光度法。方法灵敏度高，适合痕量分析。但标准仅适用于生活饮用水及水源水中银的测定，适用范围相对较窄，该方法银的最低检出质量浓度为 2.5 μg/L。

《水质 32 种元素的测定 电感耦合等离子体发射光谱法》（HJ 776-2015）^[41]，标准适用于地表水、地下水、生活污水和工业废水中 Ag、Al、As、B、Ba、B、Bi、Ca、Cd、Co、Cr、Cu、Fe 等 32 种元素的测定。该方法银的检出限分别为 0.03 mg/L（水平观测）和 0.02 mg/L（垂直观测）。方法具有精密度高、检测速度快、线性范围宽、可同时测定多种元素等优点。但存在光谱干扰、物理干扰和基体干扰，且设备费用和运转费用较高。其前处理采用电热板和微波消解两种方式，电热板采用“硝酸+高氯酸”消解；微波采用“硝酸+盐酸”消解。

《水质 65 种元素的测定 电感耦合等离子体质谱法》（HJ 700-2014）^[42]规定了地表水、地下水、生活污水、低浓度工业废水中 Ag、Al、As、Au、B、Ba、B、Bi、Ca、Cd、Ce、Co、Cr 等 65 种元素测定的电感耦合等离子体质谱法。该方法银的检出限为 0.04 μg/L。方法具有灵敏度高、检出限低、分析速度快、准确度高、线性范围宽（可达 7~9 个数量级）、可同时测定多种元素等优点。但设备购置费用和运转费用均较高，在我国难以推广和普及。该方法的前处理采用电热板和微波消解两种方式，均采用“硝酸+盐酸”进行消解。

《水质 金属总量的消解 硝酸消解法》（HJ 677-2013）^[43]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 种金属元素总量的硝酸预消解处理方法，主要采用硝酸或“硝酸+过氧化氢”进行电热板消解。

《水质 金属总量的消解 微波消解法》（HJ 678-2013）^[44]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。

国内水中银的主要测定方法见表 5。

表 5 国内水中银的主要测定方法

序号	标准名称	前处理方法（酸组合体系）	分析方法	检出限	适用水质
1	《水质 银的测定 3,5-Br ₂ -PADAP 分光光度法》 (HJ 489-2009)	电热板消解： 硝酸+硫酸+过氧化氢+ 高氯酸	分光光度法	0.02 mg/L	受银污染的地表水及感光材料生产、胶片洗印、镀银、冶炼等行业的工业废水
2	《水质 银的测定 镉试剂 2B 分光光度法》 (HJ 490-2009)		分光光度法	0.01 mg/L	受银污染的地表水及感光材料生产、胶片洗印、镀银、冶炼等行业的工业废水
3	《水质 银的测定 火焰原子吸收分光光度法》 (GB 11907-89)		火焰原子吸收分光光度法	0.03 mg/L	感光材料生产、胶片洗印、镀银、冶炼等行业排放废水及受银污染的地面水
4	《水和废水监测分析方法（第四版）》“第三篇 第四章 金属及其化合物 银 原子吸收分光光度法”		火焰原子吸收分光光度法	0.03 mg/L	电镀废水、制镜废水、金矿废水、冶炼厂废水、制片车间废水、洗像废水及电影制片厂废水
5	《生活饮用水标准检验方法 金属和类金属指标 银 无火焰原子吸收分光光度法》(GB/T 5750.6-2023)	/	石墨炉原子吸收分光光度法	最低检测质量浓度 2.5 μg/L	生活饮用水及其水源水
6	《生活饮用水标准检验方法 金属和类金属指标 银 电感耦合等离子体发射光谱法》(GB/T 5750.6-2023)		电感耦合等离子体发射光谱法	最低检测质量浓度 0.013 mg/L	生活饮用水及其水源水
7	《生活饮用水标准检验方法 金属和类金属指标 银 电感耦合等离子体质谱法》(GB/T 5750.6-2023)		电感耦合等离子体质谱法	最低检测质量浓度 0.03 μg/L	生活饮用水及其水源水
8	《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)	电热板消解：硝酸+高氯酸 微波消解：硝酸+盐酸	电感耦合等离子体发射光谱法	0.03 mg/L（水平观测） 0.02 mg/L（垂直观测）	地表水、地下水、生活污水及工业废水
9	《水质 65 种元素的测定 电感耦合等离子体质谱法》(HJ 700-2014)	电热板消解：硝酸+盐酸 微波消解：硝酸+盐酸	电感耦合等离子体质谱法	0.04 μg/L	地表水、地下水、生活污水、低浓度工业废水
10	《水质 金属总量的消解 硝酸消解法》 (HJ 677-2013)	电热板消解： 硝酸或硝酸+过氧化氢	/	/	地表水、地下水、生活污水、工业废水
11	《水质 金属总量的消解 微波消解法》 (HJ 678-2013)	微波消解：硝酸+盐酸	/	/	地表水、地下水、生活污水、工业废水

3.3 石墨炉原子吸收分光光度法测定银的相关研究

石墨炉原子吸收分光光度法因其具有灵敏度高、试样用量少适合痕量分析等特点,在水和废水、土壤、沉积物和生物体等痕量元素检测中具广泛的应用基础。国内利用石墨炉原子吸收分光光度法测定银的研究主要集中于水和废水、土壤、沉积物和合金等领域。

夏辉等^[45]采用 50%的王水水浴溶样,以硫脲为基体改进剂(避免了铜在溶液中与硫脲络合,消除了干扰),建立了石墨炉原子吸收分光光度法测定地球化学样品中银的方法,方法检出限为 0.01 $\mu\text{g/g}$,样品测定精密度和准确度均较好,符合地质矿业行业标准要求。赵学沛^[46]采用“硝酸+过氧化氢”微波消解溶样,硫脲为介质,建立了石墨炉原子吸收分光光度法测定水系沉积物、土壤、岩石中痕量银的方法,该方法银的检出限为 0.018 $\mu\text{g/g}$,应用该方法分析沉积物、土壤及岩石有证标准物质中的银,测定值与推荐值基本吻合。郭颖等^[47]采用硝酸+氢氟酸进行微波消解,以硝酸钡-硝酸镁混合液作为基体改进剂,建立石墨炉原子吸收分光光度法测定镍基高温合金中的痕量银的方法,该方法银的检出限为 2.3 pg ,样品加标回收率在 98.3%~104%之间。郑丽红等^[48]选择硝酸钡作为基体改进剂,建立了石墨炉原子吸收分光光度法测定饮用水中银的方法,方法的检出限为 0.14 $\mu\text{g/L}$,该方法样品测定的精密度和准确度均在质控要求的范围内。黄碧燕等^[49]采用“盐酸+硝酸”消解样品,以硫酸铵为基体改进剂,石墨炉原子吸收光谱法测定地质样品中的银,方法检出限为 0.05 $\mu\text{g/g}$,加标回收率在 95%~103%之间,方法准确可靠。黄俭惠等^[50]采用“盐酸+硝酸+氢氟酸+高氯酸”四种酸消解,EDTA-抗坏血酸溶液作为基体干扰改进剂,石墨炉原子吸收分光光度法测定地质样品中微量银,消解溶液银的方法检出限为 0.051 ng/ml 。李勇等^[51]采用王水消解地球化学样品中金和银,并通过二苯硫脲涂层聚氨酯泡沫塑料吸附富集、硫脲溶液进行淋洗分离,石墨炉原子吸收光谱法测定银,银的方法检出限为 0.2 ng/g ,应用该方法测定有证标准物质中的银,测定值均在推荐值范围内。杨露等^[52]采用石墨炉原子吸收分光光度法直接测定血浆中的银,方法检出限为 0.14 $\mu\text{g/L}$,样品加标回收率为 97.0%~102.0%。史洁等^[53]采用王水水浴消解土壤,以硫脲作为基体改进剂,建立了石墨炉原子吸收光谱法测定土壤中银的方法,方法的检出限为 0.006 $\mu\text{g/g}$,应用该方法测定有证标准物质中银的含量,测定结果均在推荐值范围内,可满足水系沉积物及土壤中银测定要求。张桂芳等^[54]以磷酸二氢氨为基体改进剂,石墨炉原子吸收光谱法测定涉水产品浸出液中的银,方法最低检出浓度 1.5 $\mu\text{g/L}$,相对标准偏差在 1.5%~3.5%,样品加标回收率为 95.3%~102.0%。

国内石墨炉原子吸收分光光度法测定银的相关研究见表 6。

表 6 国内银的主要测定方法

序号	文献名称	基体改进剂	样品前处理方法	检出限	适用介质
1	石墨炉原子吸收光谱法测定化探样中痕量银的方法改进	硫脲	王水水浴	0.01 μg/g	化探样品
2	微波消解石墨炉原子吸收光谱法测定痕量银的研究	硫脲	硝酸+过氧化氢	0.018 μg/g	沉积物、土壤等
3	微波消解样品—石墨炉原子吸收光谱法测定高温镍基合金中的痕量银	硝酸钡+硝酸镁	硝酸+氢氟酸	/	镍基合金
4	石墨炉原子吸收光谱分析测定水中毒物银	硝酸钡	/	0.14 μg/L	饮用水
5	微波消解—石墨炉原子吸收光谱法测定痕量银的研究	硫酸铵	王水	0.05 μg/g	地质样品
6	草酸铵为基体改进剂石墨炉原子吸收光谱法测定碳酸盐岩中的痕量银	草酸铵	盐酸+硝酸+氢氟酸+高氯酸	/	碳酸盐岩
7	石墨炉原子吸收光谱法测定地球化学样品中痕量金和银	/	王水	0.2 ng/g	地球化学样品
8	石墨炉原子吸收光谱法直接测定血浆中银	磷酸二氢铵	/	0.14 μg/L	血浆
9	石墨炉原子吸收光谱法测定土壤中的银	硫脲	王水水浴	0.006 μg/g	水系沉积物及土壤
10	涉水产品中银的石墨炉原子吸收光谱测定法	磷酸二氢铵	/	最低检出浓度 1.5 μg/L	涉及饮用水卫生安全的相关物质和产品

3.4 与本标准之间的关系

本标准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方向和技术装备普及水平,考虑环境水体中银含量水平及当前管理需求,采用石墨炉原子吸收分光光度法测定水和废水中的银,制订出符合我国生态环境管理工作要求的标准分析方法。标准编制组综合参考了 HJ 677、EPA 3005A、EPA 200.9、ISO 15587-1、HJ 678 及 EPA 3015A 等前处理技术,优化并制订了本标准的前处理方法。吸纳了《生活饮用水标准检验方法 金属和类金属指标》(GB/T 5750.6-2023)“第十五章 第一节 银 无火焰原子吸收分光光度法”和 EPA Method 200.9、EPA Method 7010 等标准中的样品分析测试工作程序、基体改进剂的选择及应用、实验室内部质量保证和控制条款、标准加入法的方法建立与适用性判断等方面的相关成果,建立了石墨炉原子吸收分光光度法测定水中银的方法。

表 7 本标准与其他标准之间的关系

编号	本标准与其他标准之间的关系
1	标准中关于“可溶性银”和“总银”的定义来源及相应的制备方法主要参考 GB/T 5750.2-2023、《国家地表水环境监测网任务作业指导书(试行)》 ^[55] 、HJ 677、HJ 678、HJ 700、HJ 776、EPA Method 3005A、EPA Method 200.9 等标准的规定和相关解释。
2	银标准溶液的保存方法主要参考 GB 11907、EPA Method 7010、EPA 200.9、GB/T 5750.6 和 EPA Method 7000B:“硝酸银轻微感光,易析出容器壁,银标准溶液保存于 1%的硝酸介质中,避光、4℃下冷藏保存。” 标准溶液的保质期主要参考 ISO 15586、GB 11907 和市售有证标准溶液的保质期,经实验室试验后确定。
3	样品采集参考 HJ 91.1 ^[56] 、HJ 91.2 ^[57] 、HJ 164 ^[58] ;样品保存条件和保存期限综合参考 HJ 91.1、HJ 164、HJ 493 ^[59] 、GB 11907、GB/T 14848、EPA 200.9 等关于保存剂及其用量的相关规定,经试验验证后确认。
4	消解试剂的选择主要参考 EPA Method 7010:“石墨炉分析首选硝酸,硝酸对任何消解或溶解步骤都是可取的。如果除硝酸之外的另一种酸是必需,应使用最小数量,尤其适用于盐酸、硫酸和磷酸。” 另外,消解试剂选择也参考了 EPA Method 200.9:“大多数石墨炉分析优先选择使用硝酸,当分析铈和银时,需要使用盐酸以保持其稳定性。若用到盐酸,应当使用适当基体改进剂减少氯离子蒸汽状态下干扰。”
5	电热板消解综合参考 HJ 677、EPA 3005A、ISO 15587-1 和 EPA 200.9 等前处理方法基础上,开展方法比对、筛选、验证、优化并制订符合本标准的电热板消解法。 微波消解综合参考 HJ 678、EPA Method 3015A 及 ISO 15587-1 等前处理方法基础上,开展方法比对、筛选、验证并优化制订符合本标准的微波消解法。
6	仪器测量条件优化及分析测试程序主要参考 GB/T 5750.6、EPA Method 200.9、EPA Method 7010 (仪器测量条件优化、基体改进剂选择、背景校正、升温程序优化、标准溶液配制、标准曲线的建立、试样的测定等)。
7	基体改进剂的选择和配制等(主要包括钡盐、磷酸二氢铵、硝酸镁、硝酸钡-硝酸镁混合液等)参考 GB/T 5750.6、EPA Method 200.9、ISO 15586。
8	本标准质量保证和质量控制的相关内容(空白试验、相关系数检查、标准曲线检查、平行样测定、加标回收试验等)主要参考 EPA Method 200.9 和各验证实验室测定结果制订。
9	实验室安全主要参考 EPA Method 6010c 中相关实验室安全的规定:“浓硝酸和浓盐酸是具有中等毒性的酸,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保护眼睛。金属盐,具强烈的毒性,呼吸或吞食产生极强的危害,需十分小心,样品和标准溶液废液合理处理,废气合理排放。”

4 标准制修订的基本原则和技术路线

4.1 标准制修订的基本原则

本标准制订参考国内外标准及文献中的方法技术,兼顾国内监测机构现有的能力和实际情况,确保方法标准的科学性、先进性、普适性和可操作性,并符合《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)、《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)的要求。标准修订的基本原则如下:

(1) 方法检出限和测定范围满足相关生态环境标准和生态环境工作的要求

目前我国现行《地下水质量标准》(GB/T 14848-2017) II类~V类水质银的标准限值为0.01 mg/L~0.10 mg/L,其他标准限值在0.05 mg/L~0.5 mg/L之间。本标准的方法检出限和测定下限满足以上标准的限值要求。

(2) 方法准确可靠,满足各项方法特性指标的要求

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方法进行验证,覆盖全国环境监测机构的各类水平。确保本标准方法采用的分析技术和规定的各项指标准确可靠,检出限、精密度、正确度等方法特性指标满足要求。

(3) 方法具有普遍适用性,易于推广使用

本方法采用经典的原子吸收光谱分析技术,所用仪器在大多数实验室广泛配置。且方法灵敏度高、检出限低,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

本标准适用于地表水、地下水、生活污水和工业废水中可溶性银和总银的测定。

本标准不适用于海水中银的分析,主要原因如下:

海水中银含量很低,大洋中银的浓度一般在0.01 μg/L~0.08 μg/L;海水一般在0.04 μg/L,均低于本标准的方法检出限。

《海洋监测规范 第4部分:海水分析》(GB 17378-2007)^[6]中关于海水中铜、铅、镉、锌等元素分析主要采用无火焰原子吸收分光光度法,因海水中存在大量K、Ca、Na、Mg等基体盐类,其前处理主要通过萃取、浓缩分离方法,从而消除各种盐类基体的干扰,并进一步提高待测微量元素的含量,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,特别是当高盐基体的海水样品在石墨管内经干燥、灰化、原子化之后,石墨管内壁会沉积大量的盐分,盐分对样品测定产生严重的背景干扰,吸光度随测试时间增加迅速下降,测定结果偏低。此外,盐分可能沉积于进样针、进样孔等周围,阻塞进样。上述情况均会对测定结果产生严重影响。

因此,本标准采用逆王水前处理石墨炉原子吸收分光光度法分析海水中的银难以获得准确的结果。

4.2.2 主要技术内容

本标准规定了测定水中银的石墨炉原子吸收分光光度法。

本标准的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、仪器升温程序的优化、酸度和阴阳离子的干扰、标准加入法的计算及应用、标准曲线的建立及方法检出限、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。

4.2.3 主要技术难点

主要技术难点在于氯离子对银测定干扰影响及消除等。

4.2.3.1 样品前处理技术

国内和国际上关于银的前处理方法较多。

国内水和废水中银的电热板前处理主要采用“硝酸+浓硫酸+过氧化氢+高氯酸”（主要适用于分光光度法、火焰原子吸收分光光度法）、“硝酸+高氯酸”（主要适用于电感耦合等离子体发射光谱法）、“1 ml 硝酸+0.5 ml 盐酸”逆王水体系（主要适用于电感耦合等离子体质谱法）或采用“硝酸+过氧化氢”进行消解（适用于各类仪器）；微波前处理则采用“4 ml 硝酸+1 ml 盐酸+1 ml 过氧化氢”类逆王水体系（适用于各类仪器）进行消解。

EPA 水和废水中银的电热板前处理主要采用“2 ml 硝酸+5 ml 盐酸”类王水体系（适用于火焰原子吸收分光光度法）或采用“1 ml 硝酸+0.5 ml 盐酸”类逆王水体系（适用于石墨炉原子吸收分光光度法）进行消解；微波前处理则采用“4 ml 硝酸+1 ml 盐酸+1 ml 过氧化氢”类逆王水体系（适用于各类仪器）进行消解。

ISO 水和废水中银的电热板和微波前处理采用王水（适用于各类仪器）进行消解。

前处理技术上需要解决的问题：

（1）上述常见各种酸及组合体系对于银的测定是否存在差异，均需要验证。

（2）因水和废水中银前处理酸及组合种类较多，且体系各异，适用仪器及水质不尽相同，如何筛选并优化出水和废水中银的前处理方法，使其既能满足火焰原子吸收分光光度法、石墨炉原子吸收分光光度法仪器检测要求，又能满足我国地表水、地下水、生活污水和工业废水银的检测需求，尤为重要。

4.2.3.2 上机测试及干扰消除技术

石墨炉原子吸收分光光度法具有灵敏度高、选择性好、适合痕量分析且试样用量少等特点，但存在光谱干扰、化学干扰和背景干扰等问题。此外，盐酸、氯离子对银的测定产生负干扰。如何优化仪器最佳条件参数，选择适当的基体改进剂是解决分析测定的必要条件。

4.3 标准制订的技术路线

标准编制组通过对国内外相关标准和文献资料进行调研，对比国内主要的现行方法，确定技术路线，本标准《水质 银的测定 石墨炉原子吸收分光光度法》为制订标准。本标准制订的技术路线图见图 1。

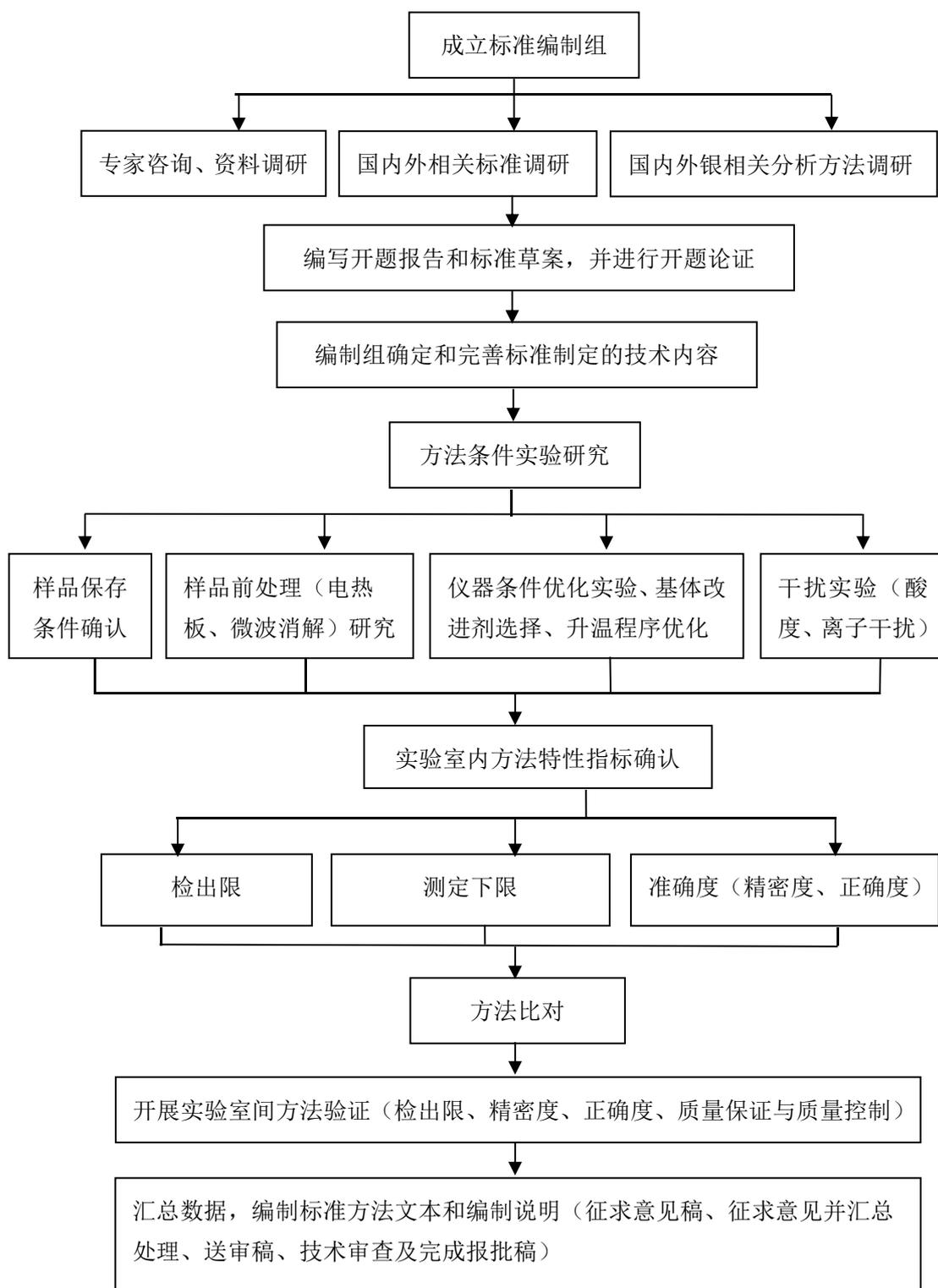


图 1 标准制订的技术路线图

5 方法研究报告

本标准制订标准，标准编制组综合参考 HJ 677、ISO 15587-1、EPA Method 3005A、EPA Method 200.9、HJ 678、EPA Method 3015A 等标准的样品前处理技术，通过比对、筛选、验证并建立了本标准样品的前处理方法；吸纳了《生活饮用水标准检验方法 金属和类金属指标》（GB/T 5750.6-2023）“第十五章 第一节 银 无火焰原子吸收分光光度法”和 EPA Method 200.9、EPA Method 7010A 和 ISO 15586 等标准的相关成果；开展了仪器参数优化、干扰离子的干扰与消除试验、基体改进剂的选择、仪器升温程序的优化、标准加入法的计算及应用、方法比对及检出限、精密度、正确度等方法特性指标的确认并对质量保证和质量控制进行规定；建立了石墨炉原子吸收分光光度法测定水中银的方法。并开展实验室间方法验证，进一步优化了方法标准的检出限、精密度和正确度等参数，使其能够满足相关生态环境工作的需要。

5.1 方法研究目标

本标准建立了石墨炉原子吸收分光光度法测定地表水、地下水、生活污水和工业废水中银的测定方法。方法拟达到的特性指标：当样品进样量 20.0 μl 时，可溶性银的方法检出限为 0.3 $\mu\text{g/L}$ ，测定下限为 1.2 $\mu\text{g/L}$ ；总银的方法检出限为 0.4 $\mu\text{g/L}$ ，测定下限为 1.6 $\mu\text{g/L}$ ；精密度测定相对偏差应在 $\pm 20\%$ 以内；正确度测定水和废水加标回收率为 70%~130%。本标准可满足我国现行生态环境工作对银的监测要求。

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、保存期限和采集的水样体积等）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《地表水环境质量监测技术规范》（HJ 91.2-2022）。即“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。”

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）。

本标准总银样品的微波消解法参考《水质 金属总量的消解 微波消解法》（HJ 678-2013）。HJ 678 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

《生活饮用水标准检验方法 水样的采集和保存》（GB/T 5750.2-2023）、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）、《国家地表水环境质量监测网任务作业指导书（试行）》“第一章 术语和定义”部分及 HJ 91.2 等分别明确生活饮用水、地下水和地表水主要分析可溶态金属。

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）的金属氧化成单一的高价态，需要对样品进行消解处理以测定金属总量。

HJ 700、HJ 776、EPA Method 3005A、EPA Method 200.9 分别给出可溶性元素和元素总量的定义；HJ 677、HJ 678 给出了金属总量的定义。

可溶性银和总银定义来源参考的标准和规范见表 8。

表 8 可溶性金属和金属总量定义来源

相关标准或规范	可溶性金属	金属总量
《生活饮用水标准检验方法 水样的采集和保存》（GB/T 5750.2-2023）	采样时或采样后不久可以过滤，过滤的目的是区分过滤态和不可过滤态，而在测定重金属无机项目时常用 0.45 μm 的微孔滤膜过滤。	/
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）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 微孔滤膜过滤，并对过滤水样加酸处理。”	/
《国家地表水环境质量监测网任务作业指导书（试行）》“第一章 术语和定义”	地表水中铜、铅、锌、镉、铁、锰等元素测定可溶性，要求样品采集后在现场立即用 0.45 μm 微孔滤膜过滤。	/
HJ 91.2	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。	/
HJ 700、HJ 776、EPA Method 3005A、EPA Method 200.9	可溶性元素是未经酸化的样品经 0.45 μm 滤膜过滤后测得的金属含量。	元素总量定义为“未经过滤的水样经消解后测定的元素含量为元素总量。”
HJ 677、HJ 678	/	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。”

标准编制组依据表 8 中相关标准、规范等对可溶性金属和金属总量的解释与规定，给出本标准可溶性银和总银的定义分别为：

可溶性银：未经酸化的样品经 0.45 μm 滤膜过滤后测定的银；

总银：未经过滤的样品经消解后测定的银。

5.4 方法原理

样品经过滤或消解后，注入石墨炉原子化器，所含的银元素在石墨管内经高温原子化，蒸发解离形成原子蒸气。其基态原子蒸气对光源（银空心阴极灯或其他光源）发射的 328.1 nm 特征谱线产生选择性吸收，在一定范围内其吸光度与银的质量浓度成正比。将测得的试样吸光度同标准溶液的吸光度进行比较，可确定试样中元素银的浓度。

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 °C）的纯水，应满足实验室空白要求。

5.5.1 硝酸（HNO₃）： $\rho = 1.4$ g/ml， $w \in 65\% \sim 68\%$ 。

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

5.5.3 硝酸银（AgNO₃）。

5.5.4 磷酸二氢铵（NH₄H₂PO₄）。

5.5.5 硝酸溶液 I。

硝酸（5.5.1）和水以 1:1 的体积比混合。

5.5.6 硝酸溶液 II。

硝酸（5.5.1）和水以 1:199 的体积比混合。

5.5.7 基体改进剂： $\rho(\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4) = 20$ g/L。

称取 2.0 g 磷酸二氢铵（5.5.4），置于烧杯中，加入少量水溶解，转移至 100 ml 容量瓶中，用水稀释至标线，摇匀。转入聚乙烯瓶中密封。

5.5.8 银标准贮备液： $\rho(\text{Ag}) = 1000$ mg/L。

准确称取硝酸银（5.5.3）0.157 g（精确至 0.1 mg），溶于适量水中，加入 2 ml 硝酸溶液 I（5.5.5）溶解，直至溶解完全，转移至 100 ml 棕色容量瓶中，用水稀释至标线，摇匀。转入聚全氟乙丙烯瓶中避光保存，4 °C 以下可冷藏保存 2 a。或使用市售有证标准溶液，参照说明书要求保存。

5.5.9 银标准中间液： $\rho(\text{Ag}) = 10.0$ mg/L。

准确移取 1.00 ml 银的标准贮备液（5.5.8）转移至 100 ml 棕色容量瓶中，用硝酸溶液 II（5.5.6）稀释至标线，摇匀。转入聚全氟乙丙烯瓶中避光保存，4 °C 以下可冷藏保存 180 d。

5.5.10 银标准使用液： $\rho(\text{Ag}) = 100$ $\mu\text{g/L}$ 。

准确移取 1.00 ml 银的标准中间液（5.5.9）转移至 100 ml 棕色容量瓶中，用硝酸溶液 II（5.5.6）稀释至标线，摇匀。转入聚全氟乙丙烯瓶中避光保存，4 °C 以下可冷藏保存 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：纯度不低于 99.99%。

银标准贮备液的配制主要参考 GB 11907、EPA Method 7010、EPA Method 200.9、GB/T 5750.6、EPA Method 7000B 等，详见表 9。

标准编制组主要参考 ISO 15586、GB 11907 和市售标准溶液（国家有色金属及电子材料分析测试中心）等关于银标准溶液保存期限的规定，开展本标准银标准贮备液、中间液和使用液的保存期限的试验，详见表 10 和表 11。

表 9 相关标准银标准贮备液的配制

标准编号	银标准贮备液的配制
GB 11907	准确称取 0.1575 g 硝酸银 (AgNO ₃)，溶于适量水中，加入 2 ml 硝酸溶液溶解，直至溶解完全，转移至 100 ml 容量瓶中，用水稀释至标线，摇匀。贮于棕色细口玻璃瓶中，4 °C 下可存放 180 d。
EPA Method 7010	准确称取 0.157 g 硝酸银 (AgNO ₃)，溶于适量水中，加入 10 ml 浓硝酸用水稀释至 1 L。因为硝酸银感光，避光保存于冰箱中。
EPA Method 200.9	准确称取 1.000 g 金属银，加入 80 ml (1+1) 硝酸溶液加热溶解，冷却后转移 1 L 容量瓶中用水稀释至标线，储存在棕色玻璃瓶中或用铝箔完全包装保存。
GB/T 5750.6	准确称取 0.7585 g 硝酸银 (AgNO ₃)，溶于硝酸 (1+99) 中，并用硝酸 (1+99) 稀释至 500 ml，储存于棕色玻璃瓶中。
EPA Method 7000B	准确称取 0.157 g 硝酸银 (AgNO ₃)，溶于适量水中，加入 10 ml 浓硝酸用水稀释至 1 L。因为硝酸银感光，避光保存于冰箱中。

表 10 参考标准或市售标准溶液保存期限

标准编号或标准物质	标准溶液浓度及保存期限					
	1000 mg/L	100 mg/L	50.0 mg/L	10.0 mg/L	1.00 mg/L	0.10 mg/L
ISO 15583	1 a	/	/	180 d	180 d	30 d
GB 11907	4 °C 以下 180 d	/	14 d	/	/	/
国家有色金属及电子材料分析测试中心	2 a (银单标)	/	/	/	/	/
	/	1 a	/	/	/	/

表 11 银标准溶液的保存期限确定

保存天数 (d)	相对误差 (%)		
	1000 mg/L 待测保存期的标准贮备液	10.0 mg/L 待测保存期的标准中间液	100 µg/L 待测保存期的标准使用液
0	+2.2	+1.9	-1.7
10	-2.4	+2.1	-3.5
30	-2.3	-2.9	-4.8
60	+2.3	-3.3	-5.3
90	-3.2	-4.1	/
180	-2.9	-4.6	/
270	-3.4	/	/
360	-3.5	/	/
540	-4.5	/	/
720	-4.3	/	/

表 11 的结果表明：1000 mg/L 标准贮备液 2 a 内的相对误差为-4.5%~2.3%；10.0 mg/L 标准中间液 180 d 的相对误差为-4.6%~2.1%；100 µg/L 标准使用液 30 d 的相对误差为-4.8%~-1.7%。根据试验结果并结合实际工作情况，本标准推荐标准贮备液、标准中间液和标准使用液的保存期限分别为 2 a、180 d 和 30 d。

5.6 仪器和设备

实验室常用玻璃器皿洗涤参考 HJ 493 或 HJ 164。实验室常用玻璃器皿先用洗涤剂洗 1 次，自来水洗 2 次，体积比为 1:3 的 HNO₃ 荡洗 1 次，自来水洗 3 次，去离子水洗 1 次。

5.6.1 样品瓶：250 ml，聚乙烯、聚丙烯或聚全氟乙丙烯等材质。

5.6.2 石墨炉原子吸收分光光度计：具背景校正功能。

5.6.3 光源：银元素空心阴极灯或具有 328.1 nm 波长的其他光源。

5.6.4 热解涂层石墨管。

5.6.5 温控电热板：温控范围为室温~300 °C，温控精度±5 °C。

5.6.6 微波消解仪：具有程序化功率设定功能，功率≥600 W，温控精度为±2.5 °C，配有聚四氟乙烯或其他耐高温高压耐腐蚀材质的微波消解罐。

5.6.7 离心机：转速可达到 3000 r/min 以上。

5.6.8 一般常用实验室仪器和设备。

5.7 样品

5.7.1 样品的采集

样品的采集按照 HJ 91.1、HJ 91.2 和 HJ 164 的相关规定进行。测定可溶性银和总银的样品应分别采集。

5.7.2 样品的保存

涉及含银样品保存方法（采样容器、适用范围、采集或保存方法、保存期限、建议采样量、容器洗涤方法等）的标准主要有 HJ 493、HJ 164、HJ 91.1、GB 11907、《水和废水监测分析方法》第四版、GB/T 14848、GB/T 5750.2、EPA Method 200.9 等，详见表 12。

表 12 相关标准含银样品的采集与保存方法

标准编号	含银样品保存的技术指标					
	采样容器	适用范围	采集或保存方法	保存期限	建议采样量 (ml)	容器洗涤方法
HJ 493	聚乙烯瓶或硬质玻璃瓶	天然水、生活污水及工业废水	HNO ₃ 酸化, 1 L 水样中加 2 ml 浓 HNO ₃	14 d	250	洗涤剂洗一次, 自来水洗二次, 1+3 HNO ₃ 荡洗一次, 自来水洗三次, 去离子水洗一次。
HJ 164	聚乙烯瓶或硬质玻璃瓶	地下水	加 HNO ₃ 酸化使其含量达 0.2%	14 d	250	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	聚乙烯瓶或硬质玻璃瓶	污水	HNO ₃ 酸化, 1 L 水样中加浓 HNO ₃ 10 ml	14 d	250	/
GB 11907	聚乙烯瓶等类似材质	感光材料生产、胶片洗印、冶炼等行业废水	HNO ₃ 酸化到 pH 1~2 并尽快分析	尽快分析; 感光材料的生产、胶片洗印、镀银等行业的废水, 样品采集后不加酸, 并立即进行分析	/	/
《水和废水监测分析方法》第四版	贮存于棕色玻璃瓶中或避光保存	感光材料生产、胶片洗印、冶炼等行业废水	样品收集后, 应用硝酸酸化至 pH < 2, 废水试样应加硝酸至 1%	尽快分析	/	/
GB/T 14848	玻璃瓶	地下水	HNO ₃ 酸化至 pH ≤ 2	30 d	500	/
GB/T 5750.2	聚乙烯瓶或棕色玻璃瓶	生活饮用水或水源水	HNO ₃ 酸化至 pH ≤ 2	14 d	500	/
EPA Method 200.9	/	地下水、地表水、饮用水、地表径流、生活污水、工业废水	HNO ₃ (1+1) 酸化至 pH < 2, 一般为 1 L 水样中加 HNO ₃ (1+1) 3 ml; 如果溶液呈碱性, 需要多加硝酸使其 pH < 2	180 d	/	/

标准编制组综合上述规范和标准的保存条件及保存期限,通过试验以确认本标准样品的保存条件和保存期限,分别选择地表水、地下水、生活污水和电镀工业废水开展试验。

5.7.2.1 样品保质期试验确认

标准编制组综合参考 HJ 91.1、HJ 164、HJ 493、GB 11907、GB/T 14848 和 EPA 200.9 等样品采集或保存的相关规定,选择地表水、地下水、生活污水和电镀工业废水,分别向其中加入不同含量的硝酸并测定样品的 pH 值变化,结果表明(见图 2):当样品中加入 0.2% 的硝酸,上述不同样品的 pH 值基本小于 2;当加入 1% 的硝酸时,上述不同样品 pH 值基本达到 1。

标准编制组选择地表水、地下水、生活污水和电镀工业废水开展实际样品保存期限确认试验。因地表水、地下水和生活污水中银未检出。分别向地表水、地下水和生活污水加入质量浓度为 5.0 $\mu\text{g/L}$ 的银标准溶液,配制加标样品;电镀工业废水样品为典型企业排放的实际样品(银含量约为 5.0 $\mu\text{g/L}$ 和 0.1 mg/L)。其中地表水和地下水样品测定可溶性银;生活污水、电镀工业废水样品测定总银。

测定的可溶性银和总银样品加入适量硝酸(5.5.1)将酸度调节至 pH 值 ≤ 2 ,并储存于聚乙烯瓶中,避光保存。按照不同时间间隔对样品采用微波消解后进行测定。以首次测定结果为 100%进行归一化处理,结果见表 13。

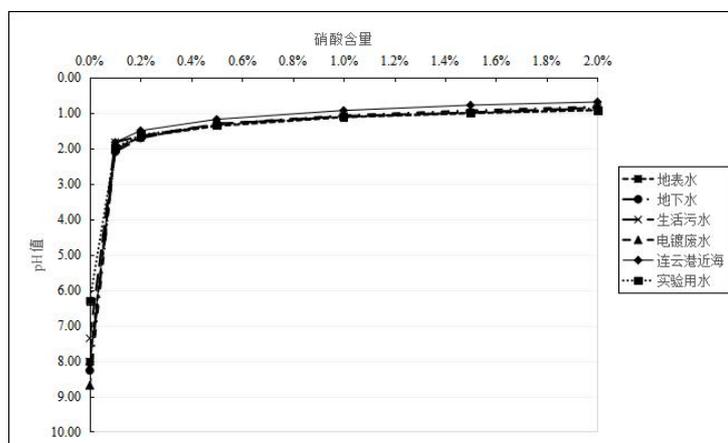


图 2 样品中硝酸含量与 pH 值的变化关系

表 13 样品保存期限试验结果统计表

样品	测定结果 (%)								
	原始结果	1 d	3 d	5 d	7 d	9 d	11 d	13 d	14 d
地表水加标样 3#	100	98.8	98.2	96.1	95.1	95.1	93.8	94.6	94.1
地下水加标样 3#	100	97.9	97.7	98.6	92.0	93.9	95.4	95.0	93.5
生活污水加标样 3#	100	99.6	96.4	95.5	95.1	95.1	95.8	94.6	94.7
电镀工业废水 2#	100	92.8	98.2	95.7	92.0	95.9	93.2	95.8	93.5

样品	测定结果 (%)								
	原始结果	1 d	3 d	5 d	7 d	9 d	11 d	13 d	14 d
电镀工业废水 4#	100	96.4	93.1	97.2	94.6	94.6	93.2	95.3	97.1

表 13 试验结果表明：按照可溶性银和总银样品的保存条件，地表水、地下水中的可溶性银和生活污水、电镀工业废水的总银均可保存 14 d。

5.7.2.2 最终确认的样品保存条件和保存期限

(1) 可溶性银

样品采集后用滤膜 (5.5.11) 过滤，弃去初始滤液，收集所需体积的滤液于样品瓶 (5.6.1) 中，加入适量硝酸 (5.5.1) 将酸度调节至 pH 值 ≤ 2 ，避光保存，14 d 内测定。

(2) 总银

样品采集后，加入适量硝酸 (5.5.1) 将酸度调节至 pH 值 ≤ 2 ，储存于样品瓶 (5.6.1) 中，避光保存，14 d 内测定。

5.7.3 试样的制备

5.7.3.1 可溶性银

可溶性银制备见 5.7.2.2。

5.7.3.2 总银

5.7.3.2.1 水和废水中银测定前处理酸消解体系

国内外水和废水中银前处理酸及组合种类较多，且体系各异。酸消解组合体系基本可以分为四类。见表 14。

(1) 硝酸+硫酸+过氧化氢+高氯酸混合酸消解体系

GB 11907 前处理采用“硝酸+硫酸+过氧化氢+高氯酸”混合酸体系进行电热板消解，方法主要适用于感光材料生产、胶片洗印、镀银、冶炼等行业排放废水及受银污染地面水中银的测定，该前处理方法使用试剂种类较多，消解过程涉及高氯酸赶酸，消解周期较长。

(2) 硝酸或硝酸+过氧化氢消解体系

HJ 677 为金属元素总量的硝酸预消解处理方法，主要采用硝酸或“硝酸+过氧化氢”进行电热板消解。适用于地表水、地下水、生活污水和工业废水中金属元素的测定。该消解体系主要使用硝酸，当样品基体复杂时，需反复加入硝酸导致硝酸用量较大，消解周期过长。

(3) 类王水、王水消解体系

EPA Method 3005A、ISO 15587-1 等主要采用类王水或王水进行电热板和微波消解。

(4) 类逆王水消解体系

EPA Method 200.7、EPA Method 200.8、EPA Method 200.9、HJ 678、EPA Method 3015A 等主要采用类逆王水进行电热板和微波消解。

类王水、王水消解体系或类逆王水消解体系使用试剂种类较少，主要是硝酸和盐酸，消解过程相对简单，EPA 和 ISO 方法标准使用较多，特别是对于 Ag、Ba、Sb 等元素，消解体系中加入适量盐酸更有助于保证元素的稳定性。但因不同方法使用硝酸和盐酸配比各不相同，导致当前使用“硝酸+盐酸”组合酸的前处理方法种类较多且各异，适用水质和仪器不尽相同（表 14）。

由此，标准编制组综合上述各种前处理方法的特点，主要选择硝酸体系（HJ 677）、类逆王水（EPA 200.9）、逆王水、王水体系（ISO 15587-1）等前处理方法通过比对、验证，建立本标准前处理方法，使其既能够满足火焰原子吸收和石墨炉原子吸收仪器分析要求，又能满足我国地表水、地下水、生活污水和工业废水中银的检测需求。

表 14 水和废水中银消解方法汇总

酸消解组合体系	方法标准号	前处理方法	消解液	取样量 (ml)	适用水质 (仪器)
混酸消解体系	GB 11907	电热板消解	硝酸+硫酸+过氧化氢+高氯酸	50	感光材料生产、胶片洗印、镀银、冶炼等行业排放废水及受银污染地面水中银的测定 (适用于FLAA)
硝酸消解体系	HJ 677	电热板消解	硝酸+过氧化氢或硝酸	50	地表水、地下水、生活污水和工业废水 (适用于FLAA、GFAA、ICP-AES、ICP-MS)
类王水、王水消解体系	EPA Method 3005A	电热板消解	2 ml硝酸+5 ml盐酸	100	地表水或地下水 (适用于FLAA、ICP-AES)
	APHA Section 3113 24st edition	电热板消解	1 ml硝酸+5 ml盐酸	100	饮用水、生活用水、地表水、地下水或冷却水、循环水、锅炉水、城市用水和废水 (适用于FLAA、GFAA、ICP-AES、ICP-MS)
	ISO 15587-1	电热板消解	4 ml硝酸+12 ml盐酸	50	各种类型的水 (适用于FLAA、GFAA、ICP-AES、ICP-MS)
	ISO 15587-1	微波消解	2 ml硝酸+6 ml盐酸	25	各种类型的水 (适用于FLAA、GFAA、ICP-AES、ICP-MS)
类逆王水消解体系	EPA Method 200.7	电热板消解	1 ml硝酸+0.5 ml盐酸	100	饮用水，天然水和废水 (适用于ICP-AES)
	EPA Method 200.8				地表水、工业废水、土壤及污泥 (适用于ICP-MS)
	EPA Method 200.9				地下水、地表水、饮用水、雨水、工业和生活废水 (适用于GFAA)
	HJ 678	微波消解	4 ml硝酸+1 ml盐酸+1 ml过氧化氢	25	地表水、地下水、生活污水、工业废水 (适用于FLAA、GFAA、ICP-AES、ICP-MS)
	EPA Method 3015A	微波消解	4 ml硝酸+1 ml盐酸	45	水溶液和浸出液样品总可回收元素 (适用于FLAA、GFAA、ICP-AES、ICP-MS)

5.7.3.2.2 电热板消解和微波消解验证试验

由于地下水和生活污水中银为未检出,标准编制组以实际地下水及污水处理厂排放口生活污水样品为基体,通过人工配制成银质量浓度分别为 5.0 $\mu\text{g/L}$ 和 20.0 $\mu\text{g/L}$ 地下水和生活污水实际加标样品(地下水加标样 3#、6#和生活污水加标样 3#、6#)和电镀厂车间排放口 3 组电镀工业废水 1#、2#、4#样品,按照表 15 中所列标准方法分别开展电热板和微波消解验证试验,结果见表 15。

表 15 水和废水电热板和微波消解试验结果汇总(单位: $\mu\text{g/L}$)

电热板消解				微波消解			
方法来源	ISO 15587-1	EPA Method 200.9	逆王水	HJ 678	EPA Method 3015A	ISO 15587-1	逆王水
取样量(ml)	50	50	50	25	45	25	25
消解试剂	HNO ₃ -1 ml HCl-3 ml	HNO ₃ -1 ml HCl-0.5 ml	HNO ₃ -3 ml HCl-1 ml	HNO ₃ -4 ml HCl-1 ml H ₂ O ₂ -1 ml	HNO ₃ -4 ml HCl-1 ml	HNO ₃ -1 ml HCl-3 ml	HNO ₃ -3 ml HCl-1 ml
地下水加标样 3#	5.11	4.84	5.08	5.02	4.95	5.13	5.05
地下水加标样 6#	21.1	19.8	18.9	20.5	19.7	21.3	19.4
生活污水加标样 3#	5.35	5.25	5.14	5.02	5.31	5.24	5.19
生活污水加标样 6#	21.8	18.7	18.6	19.5	18.7	21.3	19.1
电镀工业废水 1#	2.34	2.18	2.41	2.33	2.41	2.21	2.34
电镀工业废水 2#	5.25	5.21	5.19	4.56	4.48	4.46	4.51
电镀工业废水 4#	112	108	111	112	103	116	108

由表 15 可以得出:采用表 15 中所列前处理方法分别开展地下水、生活污水、电镀工业废水的电热板和微波消解,各前处理方法银的测定结果之间并无显著差异,表明表 15 中所列前处理方法均可用于水中银的消解。考虑到王水中盐酸配比较高,大量氯离子易对银的测定产生干扰,因此,标准编制组将首选逆王水作为消解液。

5.7.3.2.3 消解液保存期限试验结果

消解后含银溶液的保存期试验结果见表 16。

表 16 消解后含银溶液的保存期限

水和废水	电热板消解和微波消解后消解液的保存期			
	HNO ₃ -3 ml HCl-1 ml	HNO ₃ -6 ml HCl-2 ml	HNO ₃ -1 ml HCl-3 ml	HNO ₃ -2 ml HCl-6 ml
地表水、地下水、生活污水、电镀工业废水（5.0 μg/L~0.1 mg/L）	>30 d	>30 d	>30 d	>30 d

由表 16 结果可以得出：对于银质量浓度 5.0 μg/L~0.1 mg/L 的地表水、地下水、生活污水和电镀工业废水，采用逆王水和王水消解后，溶液中银基本可以稳定在 30 d。

由表 15、表 16 可以得出以下结论：

(1) 采用逆王水或者王水消解，均能达到较好的消解效果。考虑王水中盐酸配比高，易对银的测定产生干扰，标准编制组首选逆王水作为消解液。

(2) 对于银质量浓度为 5.0 μg/L~0.1 mg/L 的地表水、地下水、生活污水和电镀工业废水，逆王水、王水消解后溶液基本可以稳定在 30 d。

综合参考《水质 银的测定 火焰原子吸收分光光度法（征求意见稿）》编制说明 5.7.3.2 总银制备的试验结果及本次试验结果。

本标准方法采用电热板及微波消解的详细步骤如下：

a) 电热板消解法：

准确量取 50 ml 摇匀后的样品于 150 ml 烧杯中（视样品实际情况，取样量可适当减少，但需注意稀释倍数的计算），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，盖上表面皿，微沸状态下加热至样品均匀清澈，移去表面皿，蒸发至 15 ml 左右。取下，冷却至室温后，用水淋洗烧杯内壁和表面皿至少 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，以避免银损失。

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，应反复消解几次，直至溶液澄清为止。

b) 微波消解法：

本标准方法采用微波消解使用试剂和用量（3 ml HNO₃+1 ml HCl）与 HJ 678 采用试剂和用量（4 ml HNO₃+1 ml HCl+1 ml H₂O₂）基本一致。因此，本标准微波消解仪条件设置主要参考 HJ 678。

准确量取 25.0 ml 混合均匀的水样于微波消解罐中，加入 3 ml 硝酸（5.5.1）和 1 ml 盐酸（5.5.2），观察溶液，如有大量气泡产生，置于通风橱中静置，待反应平稳后，加盖旋紧。放入微波消解仪（5.6.6）中，按照表 17 推荐升温程序进行消解。程序运行完毕后取出消解罐置于通风橱内冷却，待罐内温度与室温平衡后，放气，开盖，移出罐内消解液，用水润洗消解罐内壁两次，收集所有溶液，转移到 50 ml 容量瓶中，加水稀释至标线，摇匀，待测。也可用电热板在亚沸状态下，保持溶液温度（95 °C±5 °C），加热浓缩，定容至 25 ml 容量瓶中。

注 1：微波消解也可按照 HJ 678 执行。

注 2：若样品消解后仍有颗粒物，可采用离心机（5.6.7）在 2000 r/min~3000 r/min 的转速下离心分离 10 min 或采用 0.45 μm 滤膜（5.5.11）过滤。

表 17 微波消解仪参考条件

步骤	消解功率 (W)	温度 (°C)	保持时间 (min)
1	800	180	5
2	800	150	5
3	800	180	15

5.7.4 空白试样的制备

以同批次实验用水代替样品，按照与试样制备（5.7.3）相同步骤进行实验室空白试样的制备。

5.8 分析步骤

5.8.1 测量条件优化试验

石墨炉原子吸收分光光度法测定水中银的条件优化试验主要包括仪器参数优化、背景校正、基体改进剂选择及用量、加热程序优化等。

5.8.1.1 测定波长和光谱通带优化

标准编制组选择空白样品、可溶性银样品（地下水加标制备）、电镀工业废水总银样品和银的标准溶液，分别测定不同波长下的吸光度和不同通带宽度下的吸光度，结果分别见表 18 和表 19。

以银元素共振线为测定波长，选用最灵敏线（328.1 nm）。光谱通带选择会影响测定结果的准确性，通带宽度的选择原则是避开光谱干扰，通常与测定波长相关联。推荐通带宽度为 0.5 nm（此通带宽度下样品和标准溶液的吸光度均较高）。

表 18 不同波长吸光度测定结果（塞曼背景校正）

样品名称	吸光度 (A)	
	波长 (328.1 nm)	波长 (338.3 nm)
空白样品	0.0042	0.0056
可溶性银（地下水加标样）	0.0908	0.0661
总银（电镀工业废水）	0.4218	0.3225
标准溶液（5.0 μg/L）	0.1931	0.1380

表 19 不同通带宽度样品吸光度测定结果（塞曼背景校正）

样品名称	通带宽度 (nm)			
	0.2	0.5	0.5R	1.0
空白样品	0.0030	0.0042	0.0035	0.0032

样品名称	通带宽度 (nm)			
	可溶性银 (地下水加标样)	0.0898	0.0908	0.0836
总银 (电镀工业废水)	0.2158	0.4218	0.3950	0.3836
标准溶液 5.0 μg/L	0.1817	0.1931	0.1699	0.1566

5.8.1.2 灯电流优化

空心阴极灯的灯电流选择很重要，它直接决定了光源的强度。工作电流小，发射线半峰变窄，放电不稳定，光谱输出强度小，灵敏度高；反之，灯电流大，发射线变宽，谱线轮廓变差，导致灵敏度下降。工作电流一般选择最大工作电流的 40%~60%，此电流下，既能达到较好的灵敏度，同时精密度也能得到保证，信噪比较适宜。本方法推荐选用的灯电流为 5 mA~8 mA (灵敏度相对较高，背景吸光度相对稳定，而灯电流 8 mA 之后，背景吸光度随灯电流增加明显增强)。结合仪器推荐条件，本次选用 6 mA。银空心阴极灯电流与吸光度的关系见图 3。

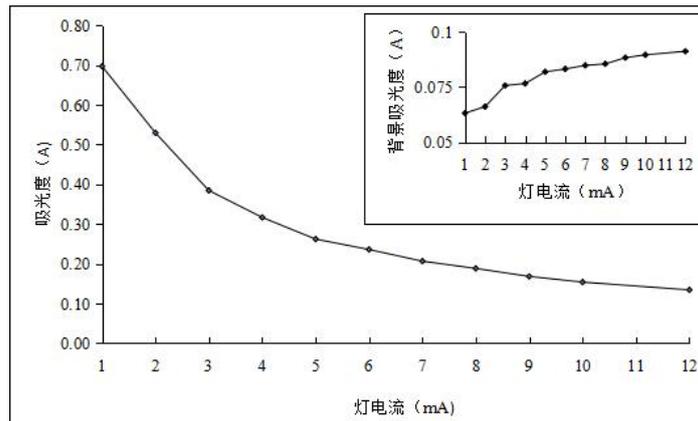


图 3 银空心阴极灯灯电流与吸光度的关系

5.8.1.3 载气

本方法使用氩气作载气，流量为 300 ml/min，原子化阶段停气。

5.8.1.4 进样量

本方法试验了 10 μl 和 20 μl 进样量对实验室空白样品、电镀工业废水总银和银标准溶液测定结果的影响，结果见表 20。

表 20 结果表明：10 μl 测定结果的相对偏差在 3.2%~7.5%之间；20 μl 测定结果的相对偏差在 2.1%~6.8%之间。由此，本方法推荐进样量为 20 μl。

表 20 样品进样量对测定结果的影响

进样量	相对偏差 (%)
-----	----------

	10 μ l	20 μ l
实验室空白样品	7.5	6.8
电镀工业废水总银（约 5.0 μ g/L）	5.5	4.3
电镀工业废水总银（约 20.0 μ g/L）	5.1	4.3
银标准溶液（5.0 μ g/L）	3.2	2.1

5.8.1.5 背景校正

石墨炉仪器背景干扰是在原子化阶段由高浓度基体挥发出来气态分子、盐类颗粒物或者“烟雾”等产生的分子吸收或光散射效应，因背景干扰往往使吸光度增大，导致分析结果偏高，因此需同时进行背景校正。石墨炉原子吸收分光光度法常见背景校正方式主要有：氘灯背景校正（灵敏度高，适用于 190 nm~350 nm）和塞曼背景校正（全波段，可有效校正光谱干扰或结构化背景干扰）^[25]。标准编制组分别采用上述两种校正模式对统一实际样品进行测定，其中地下水和电镀工业废水 1# 的加标量分别为 5.0 μ g/L、20.0 μ g/L；电镀工业废水 3# 的加标量为 5.0 μ g/L，结果见表 21。

表 21 氘灯和塞曼背景校正方式测试数据

进口仪器（石墨炉原子吸收光谱仪）					
样品名称	氘灯背景校正		塞曼背景校正		相对偏差（%）
	测定值（ μ g/L）	加标回收率（%）	测定值（ μ g/L）	加标回收率（%）	
地下水	ND	86	ND	92	/
电镀工业废水 1#	2.7	119	2.3	114	+8.0
电镀工业废水 3#	7.2	88.4	6.8	94.5	+2.9
国产仪器（石墨炉原子吸收光谱仪）					
样品名称	氘灯背景校正		塞曼背景校正		相对偏差（%）
	测定值（ μ g/L）	加标回收率（%）	测定值（ μ g/L）	加标回收率（%）	
电镀工业废水 3#	9.6	90	8.3	88	+7.3
注：地下水测定可溶性银；电镀工业废水测定总银。					

由表 21 结果可知：氘灯背景校正和塞曼背景校正测定结果相对偏差在 $\pm 10\%$ 以内，加标回收率为 86%~119%，两种背景校正方式测定结果无明显差异，均能用于水中银的测定。

5.8.1.6 基体改进剂的选择

应用石墨炉原子吸收仪器分析样品时，因为基体干扰相对严重。在测定基体复杂样品时，为进一步增加待测样品中基体的挥发性或提高待测易挥发元素的稳定性，以提高灰化温度减少样品基体的存在或者避免待测元素在原子化阶段前损失以便获得更好的稳定性、重现性，

常采用加入基体改进剂的方式予以改善。

基体的干扰主要发生在灰化和原子化阶段。

(1) 基体改进剂选择

标准编制组选用不同基体改进剂，主要为硝酸镁、硝酸镍、磷酸二氢铵、硝酸钯-硝酸镁、硝酸钯等（基体改进剂的类型及配制详见表 22），开展电镀工业废水总银灰化温度优化试验（见图 4）。

表 22 基体改进剂的配制

序号	基体改进剂	基体改进剂的配制
1	0.1% Mg(NO ₃) ₂	称取 0.18 g Mg(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O，加入少量实验用水溶解，定容至 100 ml 容量瓶中。
2	0.2% Ni(NO ₃) ₂	称取 0.32 g Ni(NO ₃) ₂ ，加入少量实验用水溶解，定容至 100 ml 容量瓶中。
3	2% NH ₄ H ₂ PO ₄	称取 2.0 g NH ₄ H ₂ PO ₄ ，加入少量实验用水溶解，定容至 100 ml 容量瓶中。
4	0.10% Pd-0.1% Mg(NO ₃) ₂	称取 0.22 g（精确至 0.01 g）硝酸钯，加入 0.5 ml 硝酸和少量实验用水溶解；称取 0.18 g（精确至 0.01 g）硝酸镁，用少量实验用水溶解，将两种溶液混合，定容至 100 ml 容量瓶中。
5	0.10% Pd	称取 0.22 g Pd(NO ₃) ₂ ，加入 0.5 ml 硝酸和少量实验用水溶解，定容至 100 ml 容量瓶中。

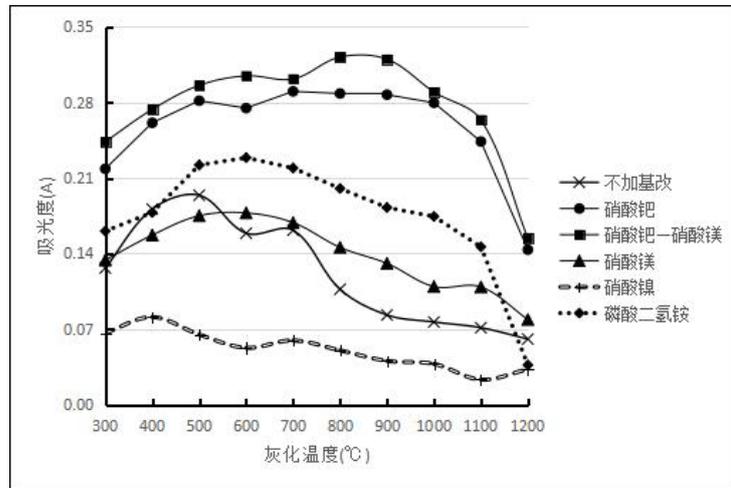


图 4 不同基体改进剂下银的灰化温度曲线

由图 4 可以看出：不加基体改进剂时，总银灰化温度为 500 °C，当灰化温度高于 500 °C，灰化损失明显，吸光度明显降低，试验观察峰为双峰。以硝酸镍为基体改进剂时，与不加基体改进剂相比，吸光度显著降低，仅为不加时的 50%左右，试验观察峰为双峰。以硝酸镁为基体改进剂时，与不加基体改进剂相比，吸光度无明显改善，试验观察峰为双峰。以磷酸二氢铵作为基体改进剂时，与不加基体改进剂相比，吸光度明显提高，灰化温度得以明显改善，银的灰化温度为 600 °C，试验观察峰为单峰。使用硝酸钯或者硝酸钯-硝酸镁混合液作为基体改进剂时，灵敏度显著提高，灰化温度达到 900 °C~1000 °C，且即使灰化温度高于 1000 °C，银的灰化损失也较小，试验观察峰为单峰。

由此，使用磷酸二氢铵、硝酸钡或者硝酸钡-硝酸镁混合液作为基体改进剂，能够提高灰化温度，使银的灰化损失降低，且灵敏度高。考虑磷酸二氢铵价廉易得，且能与基体中的氯离子反应生成氯化铵，在低温下挥发，降低氯离子对银测定的干扰。标准编制组将首选磷酸二氢铵作为基体改进剂。当然也可以根据不同仪器实际情况选择硝酸钡或者硝酸钡-硝酸镁混合液作为基体改进剂。

(2) 基体改进剂推荐用量的选择

本标准选择磷酸二氢铵作为基体改进剂，分别在空白样品和实际电镀工业废水样品中加入一定量的磷酸二氢铵，使其含量分别为 0.5%、1%、1.5%、2%和 3%（体积百分比），相同试验条件下测定吸光度。结果见表 23。

表 23 磷酸二氢铵用量优化

磷酸二氢铵含量 (%)	0.5	1	1.5	2	3
空白吸光度 (A)	0.0045	0.0056	0.0065	0.0071	0.0081
总银吸光度 (A)	0.1802	0.2204	0.2289	0.2319	0.2343

由表 23 的结果可知：当磷酸二氢铵含量在 1.5%~3%时，样品吸光度较大且吸收信号稳定。综合考虑，选择磷酸二氢铵为基体改进剂，其推荐用量为 2.0%。

表 24 和表 25 为硝酸钡和硝酸镁用量的参考。

表 24 硝酸钡 (0.1%) 用量优化

硝酸钡的加入量	2 μ l	3 μ l	4 μ l	5 μ l	8 μ l	10 μ l
空白吸光度 (A)	0.0284	0.0291	0.0282	0.0318	0.0375	0.0391
总银吸光度 (A)	0.1615	0.2166	0.2587	0.2628	0.2501	0.2655

表 25 硝酸镁用量优化

硝酸镁用量 (%)	0.05	0.1	0.2	0.5	1.0
空白吸光度 (A)	0.0271	0.0322	0.0341	0.0394	0.0421
总银吸光度 (A)	0.159	0.1617	0.1521	0.1366	0.1325

5.8.1.7 加热程序的优化

加热程序主要包括干燥、灰化、原子化和净化等阶段。其中灰化和原子化阶段尤为关键。

标准编制组采用电镀工业废水中总银开展干燥温度、灰化温度、原子化温度和干燥时间、灰化时间、原子化时间等加热程序优化试验。试验结果见图 5~图 17。

(1) 干燥阶段

干燥主要是去除试样中溶剂（包括水分），目的是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。干燥温度的优化结果见图 5~图 7。

本次干燥采用阶梯升温方式：升温程序为初始温度→85 °C (5 s)→95 °C (15 s)→150 °C (10 s)。

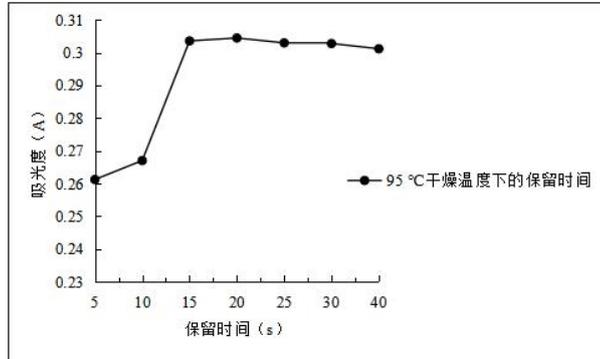


图 5 干燥温度 (95 °C) 保留时间的优化

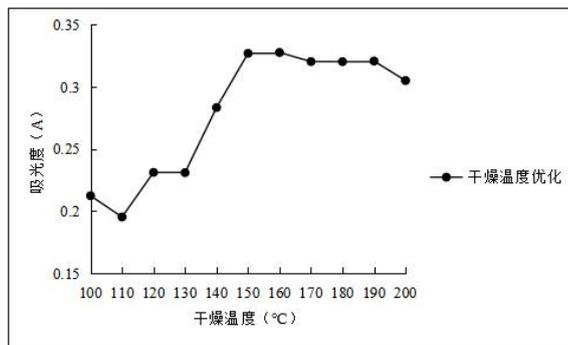


图 6 干燥温度的优化

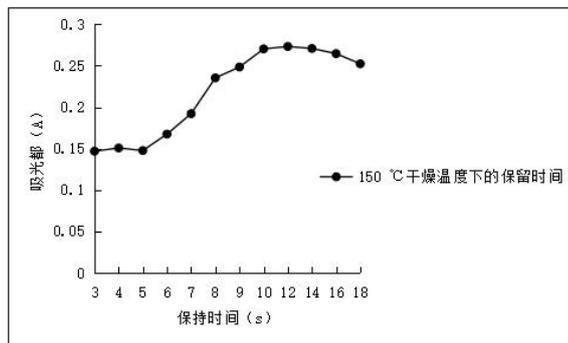


图 7 干燥温度 (150 °C) 保留时间的优化

(2) 灰化阶段

灰化的目的是在保证待测元素在无明显损失的情况下，将样品加热到尽可能高的温度，保证样品在原子化阶段之前，样品的基体已被破坏或者蒸发，从而减少元素间的干扰及光散

射或者分子吸收引起的背景干扰问题。灰化应该用足够高的温度和足够长时间，使原子化阶段可能产生干扰的基体物质尽可能挥发掉，但灰化温度太高或时间过长，会使待测元素挥发损失。

(3) 原子化阶段

原子化的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，原子化温度愈低，石墨管的寿命愈长。

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。

(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，会产生记忆效应。因此，原子化阶段之后应在较高的温度下清洁管道。净化的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。本试验清洗温度选择 2100 °C。清洗时间设置为 3 s，并在每次进样时清洗石墨管一次，可基本消除记忆效应。

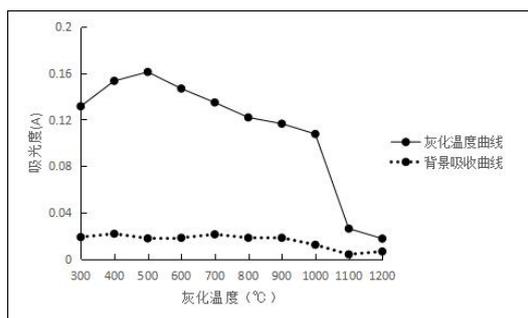


图 8 电镀废水灰化与背景吸收（复杂基体）

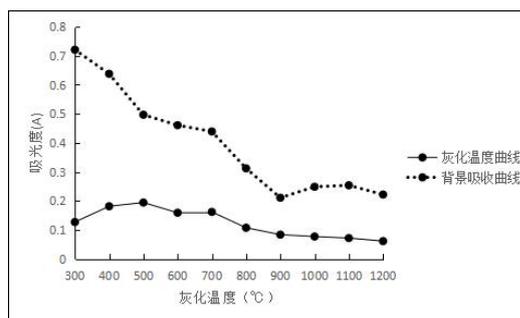


图 9 电镀废水灰化与背景吸收（简单基体）

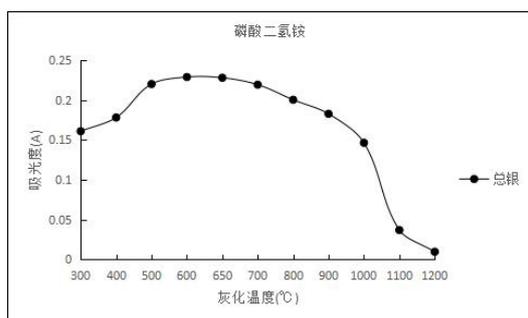


图 10 灰化温度对吸光度影响

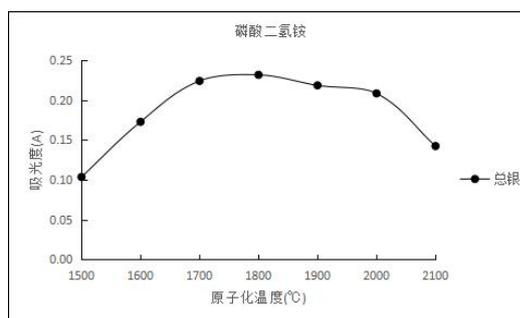


图 11 原子化温度对吸光度影响

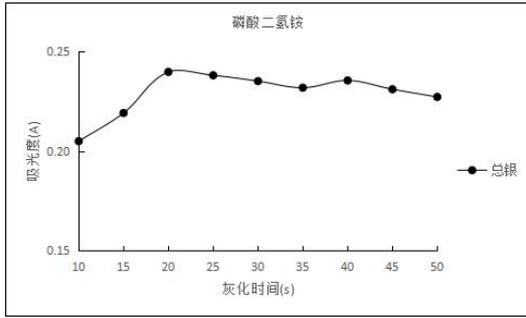


图 12 灰化时间对吸光度影响

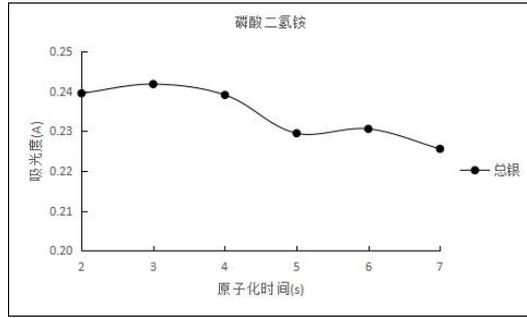


图 13 原子化时间对吸光度影响

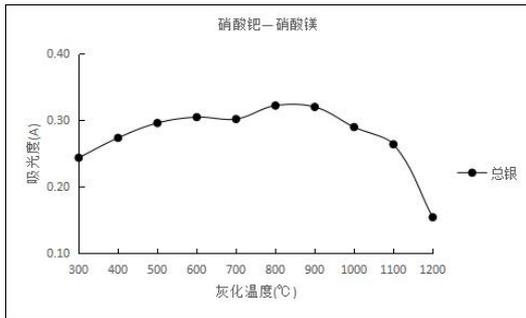


图 14 灰化温度对吸光度影响

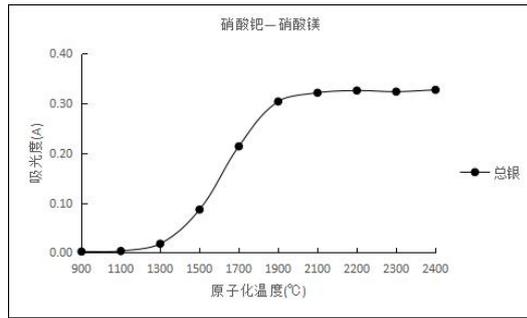


图 15 原子化温度对吸光度影响

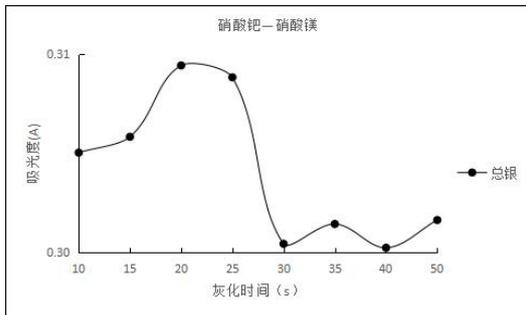


图 16 灰化时间对吸光度影响

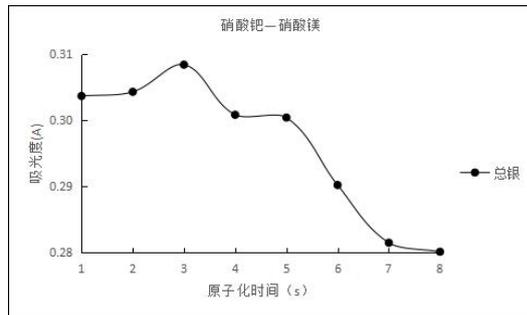


图 17 原子化时间对吸光度影响

图 10~图 17 的试验结果表明：

(1) 采用磷酸二氢铵作为基体改进剂时，灰化温度在 500 °C~650 °C 之间时，吸光度相对稳定且较高；温度高于 650 °C 时，吸光度随温度的升高逐步降低，银有明显的灰化损失。因此，本次试验选择灰化温度为 600 °C~650 °C；原子化温度在 1800 °C 吸光度较高，选择原子化的最佳温度为 1800 °C；灰化时间选择为 20 s；原子化时间选择为 3 s。

(2) 采用硝酸钡-硝酸镁混合液作基体改进剂时，灰化温度在 800 °C~900 °C 之间时，吸光度相对稳定且较高，温度高于 1000 °C 时，吸光度随温度的升高逐步降低，银有明显灰化损失。因此，本次试验选择灰化温度为 900 °C；原子化温度在 2100 °C~2400 °C 之间吸光度稳定且较高，选择原子化的最佳温度为 2100 °C；灰化时间选择为 20 s；原子化选择时间为 3 s。

本标准与其他标准升温程序比较见表 26。

表 26 本标准与其他标准升温程序比较

方法标准	基体改进剂	干燥		灰化		原子化	
		干燥温度 (°C)	干燥时间 (s)	灰化温度 (°C)	灰化时间 (s)	原子化温度 (°C)	原子化时间 (s)
本标准	NH ₄ H ₂ PO ₄	85~150	30	600	20	1800	3
	Pd-Mg(NO ₃) ₂	85~120	55	900	20	2100	3
EPA 200.9	Pd-Mg(NO ₃) ₂	/	/	1000	/	1800	/
GB/T 5750.6	NH ₄ H ₂ PO ₄	120	30	600	30	1700	5
ISO 15586	Pd-Mg(NO ₃) ₂ 或 NH ₄ H ₂ PO ₄	/	/	1000/650	/	2200/2200	/

5.8.1.8 仪器参考测量条件推荐

采用表 27 中的仪器参考测量条件，不同型号仪器的最佳测定条件不同，可根据仪器使用说明调至最佳工作状态。此参考测量条件是基于纵向加热塞曼背景校正的石墨炉原子吸收光谱仪进行的条件优化，横向加热塞曼背景校正的石墨炉原子吸收光谱仪的灰化和原子化温度参考图 18。

表 27 仪器参考测量条件

测定元素	Ag	Ag
光源	空心阴极灯	空心阴极灯
灯电流 (mA)	6.0	6.0
波长 (nm)	328.1	328.1
通带宽度 (nm)	0.5	0.5
干燥温度 (°C) / 时间 (s)	85~150/30	85~120/55
灰化温度 (°C) / 时间 (s)	600/20	900/20
原子化温度 (°C) / 时间 (s)	1800/3	2100/3
清除温度 (°C) / 时间 (s)	2100/3	2400/3
原子化阶段是否停气	是	是
氩气流速 (L/min)	0.3	0.3
试样进样体积 (μl)	20	20
基体改进剂	2%磷酸二氢铵	0.1%硝酸钡+0.05%~0.1%硝酸镁
基体改进剂进样体积 (μl)	5	5
背景校正方式	塞曼背景校正	塞曼背景校正
注：此参考测量条件是基于纵向加热塞曼背景校正原子吸收仪器，如果使用横向加热方式的仪器进行测定，可将原子化和清除温度降低 200 °C~400 °C；选用氘灯背景校正的仪器进行测定，可适当调整灰化温度和原子化温度。		

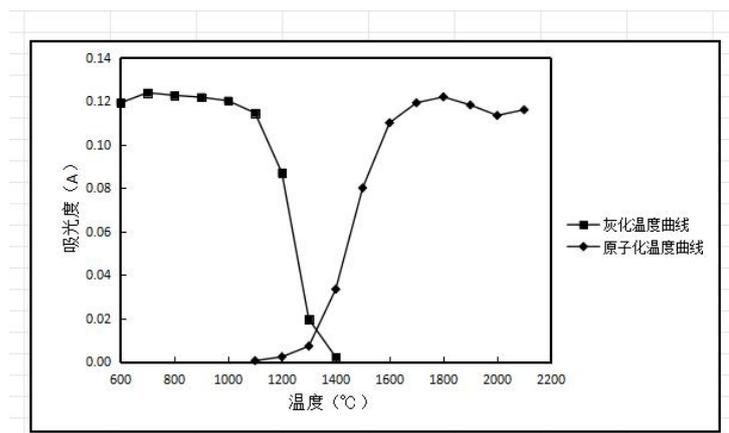


图 18 横向加热石墨炉灰化与原子化温度曲线(硝酸钡-硝酸镁基体改进剂)

5.8.2 干扰和消除

5.8.2.1 酸度影响

测试了盐酸、硫酸和硝酸不同酸度对银测定的影响（当相对误差控制在±10%以内时，可视为不产生干扰），结果见表 28 和表 29。

由表 28 和表 29 结果可以看出：不加基体改进剂情况下，盐酸含量为 0.2%~4%时，对银的测定产生严重负干扰；加入基体改进剂情况下，盐酸含量在 0.2%~0.4%时产生负干扰，但干扰程度比不加基体改进剂有明显的下降；盐酸含量在 0.6%~20%时对银的测定基本不产生干扰；硝酸含量在 0.5%~10%、硫酸含量在 0.2%~5%时对银测定基本无干扰。

因高氯酸、硫酸具强腐蚀性且沸点较高，在样品干燥和灰化阶段时浓缩，氧化性强，对石墨管腐蚀严重；而酸度过高则影响石墨管的寿命（主要考虑酸的氧化性，一般石墨管主要是碳，高温的时候，容易腐蚀石墨管）。

因此，在使用石墨炉仪器分析时，尽量不选高氯酸和硫酸。标准溶液的配制及样品保存等以硝酸为主。

表 28 盐酸酸度对银测定影响（磷酸二氢铵为基体改进剂）

盐酸含量 (V/V)	银含量 ($\mu\text{g/L}$)	不加基改		磷酸二氢铵	
		测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	相对误差 (%)	测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	相对误差 (%)
0.2%	5.00	3.20	-36	4.28	-14.4
0.4%		3.25	-35	4.40	-12.0
0.6%		3.35	-33	4.51	-9.9
0.8%		3.40	-32	4.52	-9.6
1%		3.35	-33	4.62	-7.6
2%		3.70	-26	4.67	-6.6
4%		4.00	-20	5.07	+1.4

盐酸含量 (V/V)	银含量 ($\mu\text{g/L}$)	不加基改		磷酸二氢铵	
		测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	相对误差 (%)	测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	相对误差 (%)
8%		4.63	-7.5	5.21	+4.2
10%		4.75	-5.1	5.08	+1.6
20%		3.20	/	5.11	+2.2

表 29 硝酸、硫酸酸度对银测定的影响（磷酸二氢铵为基体改进剂）

酸度含量 (V/V)	银含量 ($\mu\text{g/L}$)	硝酸		硫酸	
		测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	相对误差 (%)	测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	相对误差 (%)
0.2%	5.00	4.98	-0.5	4.85	-3.0
0.5%		5.08	+1.7	4.70	-6.0
1%		5.19	+3.8	4.79	-4.0
2%		5.27	+5.4	4.71	-5.9
3%		5.23	+4.6	4.78	-4.4
5%		5.21	+4.0	4.86	-2.8
10%		5.28	+5.6	/	/

5.8.2.2 共存离子干扰

按照标准方法操作步骤，开展阴、阳离子对银测定的干扰试验，结果见图 19 和表 30。

由图 19 和表 30 可知：本方法测定当样品中浓度低于 100 mg/L 的 K、Na、Ca、Mg、Fe、Mn、Al、As、Se、Zn、Pb、Cd、Co、Cu、Cr、Sn、In、Be、V 和浓度低于 100 mg/L 的 Br^- 、 I^- 及浓度低于 500 mg/L 的 PO_4^{3-} 、3000 mg/L 的 SO_4^{2-} 、 Cl^- 对 5.00 $\mu\text{g/L}$ 银的测定无显著干扰。其结果和《生活饮用水标准检验方法 金属和类金属指标》（GB/T 5750.6-2023）中共存离子基本无干扰，是一致的，故对一般水质而言，阳离子、阴离子对银的测定无显著干扰。

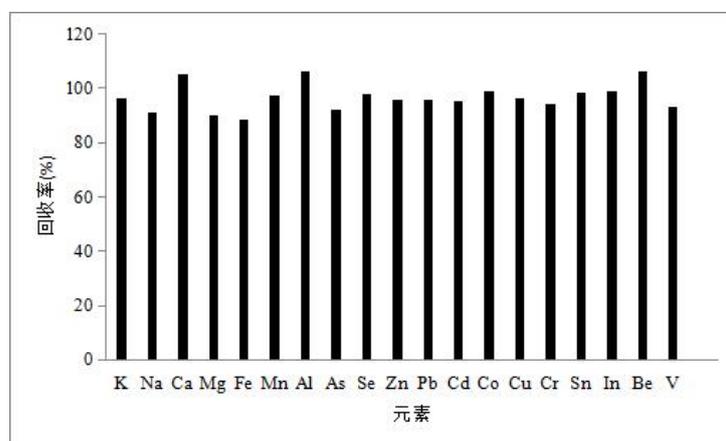


图 19 共存离子干扰测定结果（磷酸二氢铵为基体改进剂）

表 30 共存离子干扰测定结果（磷酸二氢铵为基体改进剂）

干扰离子	干扰离子加入量 (mg/L)	水中银含量 (μg/L)	加入干扰离子后测定结果 (μg/L)	相对误差 (%)
Cl ⁻	100	5.00	4.80	-4.0
Br ⁻			4.90	-2.0
I ⁻			4.80	-4.0
PO ₄ ³⁻	100		4.94	-1.2
	200		4.85	-3.0
	500		4.52	-9.6
SO ₄ ²⁻	100		5.17	+1.4
	200		5.19	+3.4
	300		5.01	+3.8
	500		5.02	+0.2
	500	5.04	+0.4	
	1000	5.25	+0.8	
	2000	4.80	+5.0	
	3000	4.80	-4.0	

5.8.2.3 氯离子干扰

本方法通过在银质量浓度为 5.00 μg/L 标准溶液中加入氯离子标准溶液，试验了不同浓度氯离子对银测定的影响，结果见表 31。

表 31 氯离子干扰测定结果

加入氯离子浓度 (mg/L)	不加基体改进剂银的回收率 (%)	磷酸二氢铵银回收率 (%)	硝酸钡-硝酸镁银的回收率 (%)	硝酸钡银回收率 (%)
0	100	100	100	100
5	85	97	90	93
50	76	91	86	93
100	66	95	86	86
200	59	96	87	86
500	48	92	83	87
1000	45	97	85	86
2000	53	116	74	75
3000	50	113	63	62

加入氯离子浓度 (mg/L)	不加基体改进剂银的回收率 (%)	磷酸二氢铵银回收率 (%)	硝酸钡-硝酸镁银的回收率 (%)	硝酸钡银回收率 (%)
4000	42	83	49	54
5000	40	82	47	45

由表 31 结果可知：氯离子对银的测定有严重负干扰，磷酸二氢铵可以有效补偿浓度低于 3000 mg/L 氯离子的干扰。硝酸钡、硝酸钡-硝酸镁混合溶液基体改进剂可以对低于 1000 mg/L 氯离子干扰有一定的补偿作用。

5.8.3 标准加入法

对于基体复杂的样品，可以通过测定加标回收率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排除基体干扰。

5.8.3.1 校准曲线的建立

分别量取等量待测样品 4 份（浓度为 ρ ），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 、 $\rho+\rho_0$ 、 $\rho+2\rho_0$ 、 $\rho+3\rho_0$ ；加入标准溶液 ρ_0 的浓度约等于 0.5 倍量的样品浓度，即 $\rho_0\approx 0.5\rho$ 。

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，以加入标准溶液的浓度为横坐标，吸光度为纵坐标，建立标准曲线，曲线反向延伸与横坐标的交点即为待测样品的浓度。待测样品浓度与对应吸光度的关系见图 20。

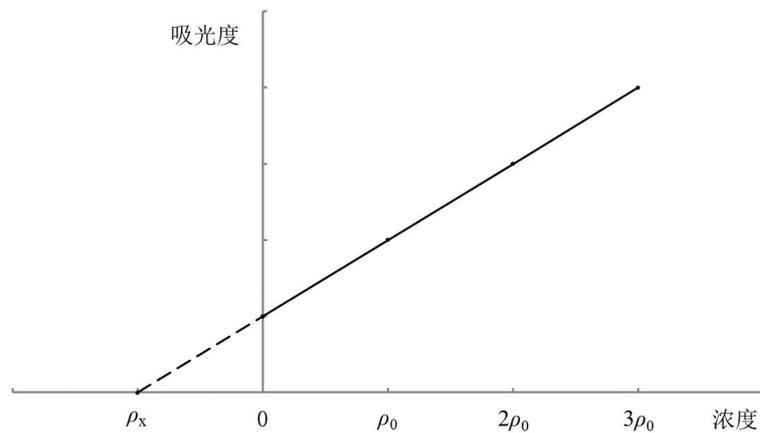


图 20 待测样品浓度与对应吸光度的关系

5.8.3.2 标准加入法的注意事项

- 本方法只适用于待测样品浓度与吸光度呈线性的区域。
- 加入标准溶液所引起的体积误差应在 $\pm 0.5\%$ 以内。
- 本方法只能抵消基体效应造成的影响，不能抵消背景吸收的影响。背景吸收的影响可采用塞曼或氘灯扣背景方式进行校正。
- 干扰效应不随待测元素与基体的浓度比值的变化而变化。加入的标准与待测元素在

所选的测量条件下应有相同的分析响应。

5.8.3.3 标准加入法的适用性判断

样品中银的浓度 ρ ，按照公式（1）进行计算：

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

式中： ρ ——样品中银的浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

ρ_3 ——待测试样中加入的银标准溶液浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

ρ_2 ——由标准曲线查得加标浓度为 ρ_3 的待测试样中银的浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

ρ_1 ——由标准曲线查得试样中银的浓度， $\mu\text{g/L}$ 。

当基体效应存在时， $\rho_3/(\rho_2 - \rho_1)$ 在 0.5~1.5 之间，可用标准加入法；当 $\rho_3/(\rho_2 - \rho_1)$ 超出此范围时，标准加入法不适用。

标准加入法的测试数据见表 32。

表 32 标准加入法测试数据

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#	3.14	78.5	2.0	4.12	103
工业废水 2#	2.92	73.0		3.71	92.8

注：工业废水 1#为食品工业废水；工业废水 2#为稀土工业总排口废水。

由表 32 结果可知：标准加入法的样品测定值更接近真实值，回收率较好。因此，标准加入法能有效补偿复杂基体的干扰。

5.8.4 标准曲线的建立

分别移取 0 ml、2.00 ml、4.00 ml、6.00 ml、8.00 ml、10.00 ml 银的标准使用液（5.5.10）于 100 ml 容量瓶中，用硝酸溶液 II（5.5.6）稀释至标线、摇匀。标准系列溶液浓度分别为 0.00 $\mu\text{g/L}$ 、2.00 $\mu\text{g/L}$ 、4.00 $\mu\text{g/L}$ 、6.00 $\mu\text{g/L}$ 、8.00 $\mu\text{g/L}$ 和 10.0 $\mu\text{g/L}$ （此为参考浓度）。按照仪器参考测量条件，由低浓度到高浓度依次向石墨管内加入 20 μl 标准溶液和 5 μl 基体改进剂（5.5.7），测定吸光度。以吸光度为纵坐标，银质量浓度为横坐标，建立标准曲线，见表 33 和图 21。

表 33 标准曲线的建立

银标准溶液 ($\mu\text{g/L}$)	0.00	2.00	4.00	6.00	8.00	10.0
吸光度 (A)	0.0053	0.1201	0.2289	0.3340	0.4217	0.5042
标准曲线	$y = 0.0501x + 0.0187$ $r = 0.9979$					

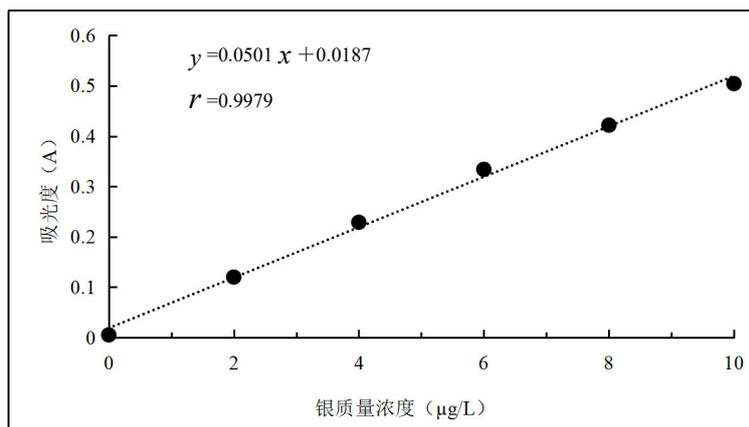


图 21 银标准曲线

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，自动稀释为设置的各标准系列溶液建立标准曲线。

5.8.5 试样的测定

将制备好的试样（5.7.3），按照与建立标准曲线相同的测量条件（表 27）和操作步骤（5.8.4）进行测定。如果测定结果超出标准曲线范围，应将试样用硝酸溶液 II（5.5.6）稀释后重新测定。稀释倍数记作 D。

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（表 27）和操作步骤（5.8.4）进行测定。结果表明（见表 34）：实验室空白测定结果均低于方法检出限。

表 34 实验室内银空白测定结果

平行样编号		可溶性银空白	总银空白(电热板消解法)	总银空白(微波消解法)
测定浓度 (μg/L)	1	0.00	0.00	0.00
	2	0.05	0.08	0.11
	3	0.12	0.11	0.13
	4	0.08	0.15	0.08
	5	0.00	0.05	0.06
	6	0.00	0.07	0.00

5.9 结果计算与表示

5.9.1 结果计算

样品中可溶性银或总银的质量浓度，按照公式（2）进行计算：

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

式中： ρ ——样品中银的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

ρ_1 ——稀释后由标准曲线查得试样中可溶性银或总银的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

ρ_0 ——稀释后由标准曲线查得空白试样中可溶性银或总银的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

D ——试样稀释倍数。

5.9.2 结果表示

测定结果小于 $100 \mu\text{g/L}$ 时，保留 1 位小数；当测定结果大于等于 $100 \mu\text{g/L}$ 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

由于空白样品中银为未检出。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。”

标准编制组依据前期调研结果，初步估算银的方法检出限约在 $0.2 \mu\text{g/L} \sim 0.5 \mu\text{g/L}$ 之间。由此，标准编制组对空白样品加入银质量浓度为 $1.00 \mu\text{g/L}$ 的标准溶液，配制成可溶性银和总银空白加标样，总银样品采用电热板和微波消解后，按照样品分析步骤平行测定 7 次，计算 7 次平行测定的标准偏差，按照下式计算方法检出限。

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

式中：MDL——检出限；

n ——样品的平行测定次数；

t ——自由度为 $t-1$ ，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。其中，当自由度为 $n-1$ ，置信度为 99% 时的 t 值可参考表 35 取值。

检出限的计算结果见表 36。

表 35 t 值表

平行测定次数 (n)	自由度 ($n-1$)	$t_{(n-1, 0.99)}$
7	6	3.143

表 36 石墨炉原子吸收法测定水中银检出限数据

平行样品编号	可溶性银	总银（电热板消解法）	总银（微波消解法）	
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	0.91	1.18	1.11
	2	1.06	1.12	1.09
	3	1.01	1.08	1.13
	4	0.85	1.06	1.16

平行样品编号	可溶性银	总银（电热板消解法）	总银（微波消解法）
5	0.95	1.11	1.08
6	0.94	0.94	0.91
7	0.89	0.87	0.93
平均值 \bar{x} ($\mu\text{g/L}$)	0.94	1.05	1.06
标准偏差 S ($\mu\text{g/L}$)	0.07	0.11	0.10
t 值	3.143	3.143	3.143
计算的方法检出限 ($\mu\text{g/L}$)	0.23	0.34	0.31
仪器检出限 ($\mu\text{g/L}$)	0.07	0.07	0.07
方法检出限 ($\mu\text{g/L}$)	0.3	0.4	0.4
测定下限 ($\mu\text{g/L}$)	1.2	1.6	1.6

5.10.2 计算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，采用样品浓度应该为计算出的方法检出限 3 倍~5 倍。由表 36 的结果可以得出：本次计算的可溶性银、总银（电热板消解法）、总银（微波消解法）的方法检出限分别为 0.23 $\mu\text{g/L}$ 、0.34 $\mu\text{g/L}$ 和 0.31 $\mu\text{g/L}$ ，空白加标样品可溶性银和总银的平均测定浓度分别为 0.94 $\mu\text{g/L}$ 、1.05 $\mu\text{g/L}$ 和 1.06 $\mu\text{g/L}$ ，是对应计算的方法检出限的 4.2、3.1 和 3.4 倍，满足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 36 的结果可以得出：计算出的方法检出限均大于仪器检出限，取计算的方法检出限，经修约后得可溶性银、总银（电热板消解法）和总银（微波消解法）的方法检出限分别为 0.3 $\mu\text{g/L}$ 、0.4 $\mu\text{g/L}$ 和 0.4 $\mu\text{g/L}$ ，电热板消解和微波消解所得总银方法检出限一致。

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 36 结果可知：可溶性银和总银的方法检出限分别为 0.3 $\mu\text{g/L}$ 和 0.4 $\mu\text{g/L}$ ，测定下限分别为 1.2 $\mu\text{g/L}$ 和 1.6 $\mu\text{g/L}$ 。

5.12 准确度

5.12.1 精密度

5.12.1.1 标准溶液的测定

对银质量浓度分别为 2.00 $\mu\text{g/L}$ 、6.00 $\mu\text{g/L}$ 和 8.00 $\mu\text{g/L}$ 的标准溶液重复测定 6 次，根据测定结果对分析方法精密度进行统计。精密度试验结果见表 37。

表 37 标准溶液精密度测试数据

平行样编号		试样		
		2.00 $\mu\text{g/L}$	6.00 $\mu\text{g/L}$	8.00 $\mu\text{g/L}$
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	2.08	5.92	8.01
	2	2.09	6.12	8.31
	3	2.07	5.77	8.37
	4	2.08	5.92	8.26
	5	1.96	5.96	8.55
	6	1.91	5.87	8.12
平均值 \bar{x} ($\mu\text{g/L}$)		2.0	5.9	8.3
标准偏差 S ($\mu\text{g/L}$)		0.08	0.12	0.19
相对标准偏差 RSD (%)		3.8	1.9	2.3

5.12.1.2 实际样品的测定

本次试验地下水取自常州某地下井水，地表水取自于常州饮用水源地地表水，生活污水取自于常州某污水处理厂排放口。因地下水、地表水、生活污水没有检出目标物，分别在地下水、地表水和生活污水中加入银标准溶液配制成地下水、地表水和生活污水加标样品，地下水、地表水和生活污水的加标量分别为 2.0 $\mu\text{g/L}$ 、4.0 $\mu\text{g/L}$ 、5.0 $\mu\text{g/L}$ 、8.0 $\mu\text{g/L}$ 和 10.0 $\mu\text{g/L}$ ；电镀工业废水采自于常州市某镀锌电镀厂车间排放口 3 组废水，银质量浓度约为 5.1 $\mu\text{g/L}$ 、7.4 $\mu\text{g/L}$ 和 110 $\mu\text{g/L}$ 。

(1) 可溶性银

按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ 168-2020) 中规定，实验室对低、中、高 5 种不同浓度的地表水和地下水加标样品(加标量分别为 2.0 $\mu\text{g/L}$ 、4.0 $\mu\text{g/L}$ 、5.0 $\mu\text{g/L}$ 、8.0 $\mu\text{g/L}$ 和 10.0 $\mu\text{g/L}$)的可溶性银重复测定 6 次，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 38。

(2) 总银

a) 电热板消解法

按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ 168-2020) 中规定，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加标样品(加标量分别为 2.0 $\mu\text{g/L}$ 、4.0 $\mu\text{g/L}$ 、8.0 $\mu\text{g/L}$) 和 3 种不同浓度电镀工业废水实际样品(质量浓度分别为 5.1 $\mu\text{g/L}$ 、7.4 $\mu\text{g/L}$ 和 110 $\mu\text{g/L}$) 重复测定 6 次。

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 39。

b) 微波消解法

按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）中规定，实验室采用微波消解法对 2 种不同浓度的生活污水加标样品（加标量分别为 5.0 $\mu\text{g/L}$ 和 10.0 $\mu\text{g/L}$ ）和 2 种不同浓度电镀工业废水实际样品（总银质量浓度分别为 5.1 $\mu\text{g/L}$ 和 110 $\mu\text{g/L}$ ）重复测定 6 次。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 40。

表 38 实际样品精密度测试数据（可溶性银）

平行样编号		试 样									
		地下水 1#	地下水 2#	地下水 3#	地下水 4#	地下水 5#	地表水 1#	地表水 2#	地表水 3#	地表水 4#	地表水 5#
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	2.21	4.32	5.03	8.21	10.5	1.87	4.13	6.07	8.61	10.7
	2	2.14	4.02	5.1	8.92	10.3	2.24	4.36	6.35	9.20	11.2
	3	1.92	3.87	5.12	7.97	9.86	2.08	4.14	5.53	8.53	10.1
	4	2.07	4.22	5.07	7.52	9.74	2.19	4.24	5.75	8.72	10.6
	5	1.75	3.91	5.07	8.63	9.93	2.05	3.94	5.65	8.62	10.4
	6	2.12	4.29	4.86	8.11	10.9	2.06	4.14	5.41	8.79	10.4
平均值 \bar{x} ($\mu\text{g/L}$)		2.0	4.1	5.0	8.2	10.2	2.1	4.2	5.8	8.7	10.6
标准偏差 S ($\mu\text{g/L}$)		0.17	0.19	0.09	0.49	0.44	0.13	0.14	0.35	0.24	0.37
相对标准偏差 RSD (%)		8.3	4.8	1.8	6.0	4.3	6.2	3.3	6.0	2.8	3.5
相对偏差最大值 (%)		11.6	5.0	2.6	8.5	5.6	9.0	5.1	8.0	3.8	5.2
注：地表水——地表水加标样品；地下水——地下水加标样品。											

表 39 实际样品精密度测试数据（电热板消解法）

平行样编号		试 样					
		生活污水 1#	生活污水 2#	生活污水 4#	电镀工业 废水 2#	电镀工业 废水 3#	电镀工业 废水 4#
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	2.22	4.02	7.79	5.23	7.45	115
	2	2.26	4.25	7.6	5.31	7.34	109
	3	1.96	3.83	7.52	5.09	7.18	111
	4	2.33	4.06	7.46	5.12	7.55	128
	5	1.79	3.60	7.79	5.13	7.26	117
	6	2.28	4.04	7.97	4.89	7.66	108
平均值 \bar{x} ($\mu\text{g/L}$)		2.1	4.0	7.7	5.1	7.4	115
标准偏差 S ($\mu\text{g/L}$)		0.22	0.22	0.19	0.14	0.18	7.4
相对标准偏差 RSD (%)		10.5	5.6	2.5	2.7	2.4	6.4

平行样编号	试 样					
	生活污水 1#	生活污水 2#	生活污水 4#	电镀工业 废水 2#	电镀工业 废水 3#	电镀工业 废水 4#
相对偏差最大值 (%)	13.1	8.3	3.3	4.1	3.2	8.5
注：生活污水——生活污水加标样品。						

表 40 实际样品精密度测试数据（微波消解法）

平行样编号		试 样			
		生活污水 3#	生活污水 5#	电镀工业废水 2#	电镀工业废水 4#
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	5.25	10.5	5.34	95.9
	2	5.12	10.1	5.05	103
	3	5.09	10.9	5.35	112
	4	5.21	10.8	4.91	111
	5	5.06	10.9	5.24	99.1
	6	5.13	10.7	5.27	105
平均值 \bar{x} ($\mu\text{g/L}$)		5.1	10.7	5.2	104
标准偏差 S ($\mu\text{g/L}$)		0.07	0.31	0.18	6.4
相对标准偏差 RSD (%)		1.4	2.9	3.5	6.1
相对偏差最大值 (%)		1.8	3.8	4.3	7.7
注：生活污水——生活污水加标样品。					

5.12.2 正确度

5.12.2.1 有证标准物质测定

按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）规定，对银质量浓度为 $348 \mu\text{g/L} \pm 18 \mu\text{g/L}$ 的有证标准物质（204209）逐级稀释后重复测定 6 次，计算相对误差为 -2.3% 。结果见表 41。

表 41 有证标准物质测试数据

平行样编号	有证标准物质（204209）
1	335
2	351
3	332
4	347
5	337

平行样编号		有证标准物质 (204209)
	6	341
平均值 \bar{x} ($\mu\text{g/L}$)		340
标准偏差 S ($\mu\text{g/L}$)		7.3
相对标准偏差 RSD (%)		2.1
有证标准物质浓度 μ ($\mu\text{g/L}$)		348 \pm 18
相对误差 RE (%)		-2.3

5.12.2.2 实际样品加标试验

(1) 可溶性银

因待测试地下水和地表水可溶性银未检出，分别对地下水和地表水进行加标试验，加标量分别为 2.0 $\mu\text{g/L}$ 、4.0 $\mu\text{g/L}$ 和 8.0 $\mu\text{g/L}$ ；每种加标量配制 6 份，按照样品分析步骤进行测定，实验室内实际样品加标试验结果见表 42 和表 43。

(2) 总银

因待测试生活污水中总银未检出，对生活污水进行加标试验，加标量分别为 2.0 $\mu\text{g/L}$ 、4.0 $\mu\text{g/L}$ 和 8.0 $\mu\text{g/L}$ ；对总银质量浓度约为 5.1 $\mu\text{g/L}$ 、7.4 $\mu\text{g/L}$ 和 110 $\mu\text{g/L}$ 的 3 种不同浓度电镀工业废水进行加标试验，加标量分别为 5.0 $\mu\text{g/L}$ 、4.0 $\mu\text{g/L}$ 和 60.0 $\mu\text{g/L}$ ；每种加标量配制 6 份，采用电热板法消解后，按照样品分析步骤进行测定，实验室内实际样品加标试验结果见表 43 和表 44。

因待测试生活污水中总银未检出，对生活污水进行加标试验，生活污水的加标量分别为 5.0 $\mu\text{g/L}$ 和 10.0 $\mu\text{g/L}$ ；对总银质量浓度约为 5.1 $\mu\text{g/L}$ 、7.4 $\mu\text{g/L}$ 和 110 $\mu\text{g/L}$ 的 3 种电镀工业废水实际样品进行加标试验，加标量分别为 5.0 $\mu\text{g/L}$ 、4.0 $\mu\text{g/L}$ 和 100 $\mu\text{g/L}$ ；每种加标量配制 6 份，采用微波消解后，按照样品分析步骤进行测定，实际样品的加标试验结果见表 45~表 47。

表 42 实际样品加标测试数据

平行样编号		实际样品							
		地下水		地下水		地下水		地表水	
		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	ND	2.21	ND	4.32	ND	8.21	ND	1.87
	2	ND	2.14	ND	4.02	ND	8.92	ND	2.24
	3	ND	1.92	ND	3.87	ND	7.97	ND	2.08
	4	ND	2.07	ND	4.22	ND	7.52	ND	2.19
	5	ND	1.75	ND	3.91	ND	8.63	ND	2.05
	6	ND	2.12	ND	4.29	ND	8.11	ND	2.06

平行样编号	实际样品							
	地下水		地下水		地下水		地表水	
	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
平均值 \bar{x} 、 \bar{y} ($\mu\text{g/L}$)	ND	2.04	ND	4.09	ND	8.22	ND	2.08
加标量 μ ($\mu\text{g/L}$)	2.0		4.0		8.0		2.0	
平均加标回收率 P (%)	102		102		103		104	
最小加标回收率 (%)	87.5		96.8		94		93.5	
最大加标回收率 (%)	110		108		112		112	
注 1: \bar{x} 为实际样品测试均值, \bar{y} 为加标样品测试均值。 注 2: ND 表示未检出。								

表 43 实际样品加标测试数据

平行样编号	实际样品										
	地表水		地表水		生活污水		生活污水		生活污水		
	样品	加标样品									
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	ND	4.13	ND	8.61	ND	2.22	ND	4.02	ND	7.79
	2	ND	4.36	ND	9.20	ND	2.26	ND	4.25	ND	7.61
	3	ND	4.14	ND	8.53	ND	1.96	ND	3.83	ND	7.52
	4	ND	4.24	ND	8.72	ND	2.33	ND	4.06	ND	7.46
	5	ND	3.94	ND	8.62	ND	1.79	ND	3.60	ND	7.79
	6	ND	4.14	ND	8.79	ND	2.28	ND	4.04	ND	7.97
平均值 \bar{x} 、 \bar{y} ($\mu\text{g/L}$)	ND	4.16	ND	8.74	ND	2.14	ND	3.97	ND	7.69	
加标量 μ ($\mu\text{g/L}$)	4.0		8.0		2.0		4.0		8.0		
平均加标回收率 P (%)	104		109		107		99.2		96.1		
最小加标回收率 (%)	98.5		107		89.5		95.8		93.2		
最大加标回收率 (%)	109		115		114		106		99.6		
注 1: \bar{x} 为实际样品测试均值, \bar{y} 为加标样品测试均值。 注 2: ND 表示未检出。 注 3: 地表水测定可溶性银; 生活污水测定总银 (电热板消解法)。											

表 44 实际样品加标测试数据 (电热板消解法)

平行样编号	实际样品						
	电镀工业废水 2#		电镀工业废水 3#		电镀工业废水 4#		
	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	
测定结果	1	5.41	9.85	7.45	11.9	110	159

平行样编号		实际样品					
		电镀工业废水 2#		电镀工业废水 3#		电镀工业废水 4#	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
	2	5.38	10.5	7.34	11.4	109	164
	3	5.42	9.97	7.18	11.6	106	158
	4	5.39	10.1	7.55	10.7	98	168
	5	5.04	11.2	7.26	10.3	107	161
	6	4.93	10.7	7.66	11.1	103	155
平均值 \bar{x} 、 \bar{y} ($\mu\text{g/L}$)		5.26	10.4	7.41	11.2	106	161
加标量 μ ($\mu\text{g/L}$)		5.0		4.0		60	
平均加标回收率 P (%)		103		94.8		91.7	
最小加标回收率 (%)		88.8		76.0		82.0	
最大加标回收率 (%)		123		111		117	
注 1: \bar{x} 为实际样品测试均值, \bar{y} 为加标样品测试均值。 注 2: ND 表示未检出。							

表 45 实际样品加标测试数据 (微波消解法)

平行样编号		实际样品 (生活污水)					
		进口仪器 (石墨炉原子吸收光谱仪)			国产仪器 (石墨炉原子吸收光谱仪)		
		样品	加标样品 3#	加标样品 5#	样品	加标样品 3#	加标样品 5#
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	ND	5.25	10.5	ND	4.83	9.51
	2	ND	5.12	10.1	ND	5.08	8.98
	3	ND	5.09	10.9	ND	4.63	9.34
	4	ND	5.21	10.8	ND	4.89	9.45
	5	ND	5.06	10.9	ND	4.79	9.72
	6	ND	5.13	10.7	ND	4.83	9.46
平均值 \bar{x} 、 \bar{y} ($\mu\text{g/L}$)		ND	5.13	10.7	ND	4.83	9.41
加标量 μ ($\mu\text{g/L}$)		/	5.0	10.0	/	5.0	10.0
平均加标回收率 P (%)		/	103	107	/	96.7	94.1
最小加标回收率 (%)		/	101	101	/	92.6	89.8
最大加标回收率 (%)		/	105	109	/	102	97.2
注 1: \bar{x} 为实际样品测试均值, \bar{y} 为加标样品测试均值。 注 2: ND 表示未检出。							

表 46 实际样品加标测试数据（微波消解法）

平行样编号		电镀工业废水 2#		电镀工业废水 4#	
		样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	4.85	9.45	95.9	176
	2	5.01	9.43	103	188
	3	4.73	10.1	112	202
	4	4.77	9.17	111	195
	5	4.78	10.2	99.1	201
	6	4.56	9.36	105	188
平均值 \bar{x} 、 \bar{y} ($\mu\text{g/L}$)		4.78	9.62	104	191
加标量 μ ($\mu\text{g/L}$)		5.0		100	
平均加标回收率 P (%)		96.8		88.0	
最小加标回收率 (%)		88.0		80.1	
最大加标回收率 (%)		108		102	
注 1: \bar{x} 为实际样品测试均值, \bar{y} 为加标样品测试均值。 注 2: ND 表示未检出。					

表 47 实际样品加标测试数据（微波消解法）

平行样编号		进口仪器		国产仪器	
		电镀工业废水 3#		电镀工业废水 3#	
		样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	6.78	11.3	8.67	12.2
	2	6.81	10.4	8.51	12.4
	3	7.03	10.6	8.43	12.1
	4	6.77	10.3	8.07	11.5
	5	7.01	11.1	8.11	11.4
	6	6.65	9.99	8.12	11.4
平均值 \bar{x} 、 \bar{y} ($\mu\text{g/L}$)		6.84	10.6	8.32	11.8
加标量 μ ($\mu\text{g/L}$)		4.0		4.0	
平均加标回收率 P (%)		94.5		88.0	
最小加标回收率 (%)		82.0		83.5	
最大加标回收率 (%)		97.2		113	
注 1: \bar{x} 为实际样品测试均值, \bar{y} 为加标样品测试均值。 注 2: ND 表示未检出。					

5.13 质量保证和质量控制

5.13.1 空白试验

6家验证实验室的实验室空白测定结果在 $0.0\ \mu\text{g/L}\sim 0.20\ \mu\text{g/L}$ 之间,均低于本标准规定的方法检出限。综合考虑各地仪器和实验室的实际情况,本标准规定:每批样品应至少测定2个空白试样,空白试样的测定结果应低于方法检出限。6家实验室空白测定结果见《水质 银的测定 石墨炉原子吸收分光光度法》方法验证报告附表2-16。

5.13.2 相关系数检查

6家验证实验室建立的标准曲线的相关系数均 ≥ 0.995 。综合考虑各地仪器和实验室的实际情况,本标准规定:每批样品应建立标准曲线,标准曲线至少包含6个浓度点(含零点),标准曲线的相关系数应不小于0.995。6家实验室标准曲线相关系数见《水质 银的测定 石墨炉原子吸收分光光度法》方法验证报告附表2-17。

5.13.3 校准曲线检查

6家验证实验室中间点浓度测定值相对误差为 $-9.0\%\sim +9.4\%$ 。综合考虑各地仪器和实验室的实际情况,本标准规定:建立标准曲线后,每测定20个样品或每批次(少于20个样品/批)应分析1个标准曲线的中间浓度点标准溶液,其测定结果与该点浓度的相对误差应在 $\pm 10\%$ 之内。否则,需重新建立标准曲线。6家实验室中间点浓度测定值相对误差见《水质 银的测定 石墨炉原子吸收分光光度法》方法验证报告附表2-17。

5.13.4 平行样测定

统计分析了6家实验室内的相对偏差最大绝对值,再取6家实验室中的最大绝对值,统一实际样品的相对偏差最大绝对值范围分别为 $4.5\%\sim 7.1\%$ (可溶性银)、 $4.1\%\sim 13.8\%$ (总银,电热板消解法)和 $4.4\%\sim 10.5\%$ (总银,微波消解法)。综合考虑各地仪器和实验室的实际情况,本标准规定:每批样品至少测定5%的平行双样,样品数量少于20个时,应至少测定1个平行双样。平行双样测定的相对偏差应在 $\pm 20\%$ 以内。6家实验室相对偏差最大值统计结果见《水质 银的测定 石墨炉原子吸收分光光度法》方法验证报告附表2-7和附表2-8。

5.13.5 加标回收率测定

统计分析了6家实验室加标回收率的范围,再取6家实验室中的最小值作为下限,6家实验室中的最大值为上限,6家实验室加标回收率下限和上限分别为105%和112%(可溶性银)、73.3%和122%(总银,电热板消解法)、76.8%和126%(总银,微波消解法)。综合考虑各地仪器和实验室的实际情况,本标准规定:每批样品至少测定5%的基体加标样品,样品数量少于20个时,应至少测定1个基体加标样品,加标回收率应在70%~130%之间;也可以使用有证标准物质替代加标,其测定值应在标准要求的范围内。6家实验室加标回收

率的范围统计结果见《水质 银的测定 石墨炉原子吸收分光光度法》方法验证报告附表 2-13~附表 2-15。

6 方法比对

6.1 方法比对方案

6.1.1 国内现行与银相关标准的基本情况

现行与本标准相关的标准方法主要为《水质 银的测定 火焰原子吸收分光光度法》(GB 11907-89)、《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)。其中, GB 11907-89 适用于感光材料生产、胶片洗印、镀银、冶炼等行业排放废水及受银污染地面水中银的测定。HJ 776-2015 适用于地表水、地下水、生活污水及工业废水中银、铝等 32 种元素的测定。HJ 700-2014 适用于地表水、地下水、生活污水、低浓度工业废水中银、铝等 65 种元素的测定。

国内现行与银相关的标准的基本情况见表 48。

表 48 国内现行与银相关的标准的基本情况

方法标准号	前处理方法	消解液	适用水质(仪器)
GB 11907-89	电热板消解	硝酸+硫酸+过氧化氢+高氯酸	感光材料生产、胶片洗印、镀银、冶炼等行业排放废水及受银污染的地面水(适用于 FLAA)
HJ 776-2015	电热板消解和微波消解	电热板消解: 硝酸或硝酸+高氯酸 微波消解: 硝酸+盐酸+过氧化氢	地表水、地下水、生活污水及工业废水(适用于 ICP-AES)
HJ 700-2014	电热板消解和微波消解	电热板消解: 硝酸+盐酸 微波消解: 硝酸+盐酸	地表水、地下水、生活污水、低浓度工业废水(适用于 ICP-MS)

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 49。

表 49 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对于比对方方法标准的, 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。

编号	方法比对原则内容
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，分别采用新方法与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。

6.1.3 比对样品情况

因地表水、地下水和生活污水银均为未检出，标准编制组在地表水、地下水和生活污水实际样品中加入标准溶液配制成银质量浓度为 0.10 mg/L 的地表水、地下水和生活污水加标样品。同时取电镀工业废水实际样品（银质量浓度约为 0.10 mg/L）。分别采用本标准消解方法（逆王水电热板消解）、GB 11907-89 电热板消解方法和 HJ 700-2014 相应前处理方法对上述样品进行消解，按照与标准相对应的分析方法进行测定。方法比对方案见表 50；测定结果见表 51 和表 52。

6.2 方法比对过程及结论

6.2.1 方法比对过程

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 1，首选 GB 11907-89 作为比对方法。因新方法标准适用的环境介质为“地表水、地下水、生活污水和工业废水”，而 GB 11907-89 适用的环境介质为“工业废水和表面水”。参照方法比对原则 2，另选择 HJ 700-2014 作为环境介质“地下水、生活污水”的比对方法。参照方法比对原则 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，分别采用新方法与比对方法进行测定，获得至少 7 组配对测定数据。

方法比对方案详见表 50。

表 50 方法比对方案

方法标准号	前处理方法	消解液	废水类型	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 GB 11907-89		硝酸+硫酸+过氧化氢+高氯酸	地表水和工业废水	每种7组
比对标准 HJ 700-2014		硝酸+盐酸	地下水和生活污水	每种7组
注：地下水和地表水测定可溶性银；生活污水和电镀工业废水测定总银。				

6.2.2 方法比对结论

方法比对的结果见表 51 和表 52。

表 51 本标准与发布标准 GB 11907-89 比对结果

样本数量	本标准方法测定值 A (mg/L)		比对方方法 GB 11907 测定值 B (mg/L)		配对差值 $d=A-B$	
	地表水 7#	电镀工业 废水 4#	地表水 7#	电镀工业 废水 4#	地表水 7#	电镀工业 废水 4#
1	0.121	0.101	0.102	0.104	0.019	-0.003
2	0.112	0.092	0.107	0.104	0.005	-0.012
3	0.111	0.098	0.091	0.104	0.020	-0.006
4	0.115	0.094	0.115	0.099	0.000	-0.005
5	0.086	0.113	0.092	0.095	-0.006	0.018
6	0.088	0.112	0.098	0.097	-0.010	0.015
7	0.102	0.101	0.096	0.088	0.006	0.013
配对差值算术平均值 \bar{d} (mg/L)	/	/	/	/	0.005	0.003
配对差值标准差 S_d (mg/L)	/	/	/	/	0.012	0.012
检验统计量 t	/	/	/	/	1.093	0.626
$t_{(n-1,0.95)}$ 值	/	/	/	/	2.447	2.447
P 值	/	/	/	/	0.31	0.55

表 52 本标准与发布标准 HJ 700-2014 比对结果

样本数量	本标准方法测定值 A (mg/L)		比对方方法 HJ 700-2014 测定值 B (mg/L)		配对差值 $(d=A-B)$	
	地下水 7#	生活污水 7#	地下水 7#	生活污水 7#	地下水 7#	生活污水 7#
1	0.090	0.101	0.085	0.083	0.005	0.018
2	0.101	0.113	0.098	0.085	0.003	0.028
3	0.102	0.111	0.086	0.094	0.016	0.017
4	0.088	0.102	0.081	0.081	0.007	0.021
5	0.092	0.085	0.099	0.102	-0.007	-0.017
6	0.104	0.090	0.082	0.086	0.022	0.004
7	0.106	0.093	0.083	0.087	0.023	0.006
配对差值算术平 均值 \bar{d} (mg/L)	/	/	/	/	0.010	0.011
配对差值标准差 S_d (mg/L)	/	/	/	/	0.011	0.015
检验统计量 t	/	/	/	/	2.379	1.953
$t_{(n-1,0.95)}$	/	/	/	/	2.447	2.447
P	/	/	/	/	0.06	0.10

由表 51 和表 52 结果可知：采用本标准方法和 GB 11907-89 分别测定地表水和电镀工业废水中的银，测定结果的双侧检验 P 值分别为 0.31 和 0.55，均大于 α （显著性水平）=0.05，表明上述两种方法测定地表水和电镀工业废水中的银无显著性差异，具有良好的可比性；采用本标准方法和 HJ 700-2014 方法分别测定地下水和生活污水中的银，测定结果的双侧检验 P 值分别为 0.06 和 0.10，均大于 α （显著性水平）=0.05，表明上述两种方法测定地下水和生活污水中的银无显著性差异，具有良好的可比性。

7 方法验证

7.1 方法验证方案

(1) 验证单位及人员情况

有 6 家实验室参与了石墨炉原子吸收分光光度法的方法验证工作，参与验证的实验室、验证人员的基本情况见表 53。

表 53 验证人员的基本情况

编号	姓名	性别	年龄（岁）	职称	专业	工作年限（年）	验证单位
1	王 荟	女	46	正高级工程师	环境科学	19	江苏省环境监测中心
2	彭 英	女	33	高级工程师	环境科学	9	
3	任 兰	女	54	正高级工程师	环境工程	33	江苏省南京环境监测中心
4	陆喜红	女	40	高级工程师	无机化学	14	
5	韩 倩	女	33	助理工程师	应用化学	11	
6	黄 晶	女	43	高级工程师	环境工程	14	江苏省镇江环境监测中心
7	朱 君	女	37	中级工程师	环境工程	13	
8	张宗祥	男	45	高级工程师	应用化学	23	江苏省泰州环境监测中心
9	杨文武	男	42	正高级工程师	环境监测	20	
10	毛 慧	女	37	高级工程师	物理化学	12	
11	吴 晶	女	33	工程师	环境工程	9	
12	彭 晓	女	36	工程师	有机化学	11	辽宁省大连生态环境监测中心
13	王晓雯	女	40	高级工程师	生物工程	17	
14	唐宏兵	男	52	副主任技师	理化检验	27	常州市疾病预防控制中心
15	黎俊宏	男	40	副主任技师	卫生检验	13	
16	徐梦媛	女	28	技师	卫生检验	2	
17	曹 毅	男	43	工程师	理化检验	20	

(2) 方法验证方案

按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）中规定，组织 6 家有资质的实验室进行验证。根据影响方法准确度的主要因素和数理统计学的要求，编制方法验证报告，验证数据主要包括检出限、精密度、正确度等。

7.2 方法验证过程

首先，通过筛选确定方法验证单位。按照方法验证方案准备实验用品，与验证单位确定验证时间。在方法验证前，参加验证的操作人员应熟悉和掌握方法原理、操作步骤及流程。

方法验证过程中所用的试剂和材料、仪器和设备及分析步骤应符合方法相关要求。

7.2.1 方法检出限、测定下限验证

由于空白样品中银为未检出。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的检出限规定：“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。”

标准编制组依据前期调研结果，初步估算银的方法检出限约在 0.2 $\mu\text{g/L}$ ~0.5 $\mu\text{g/L}$ 之间。由此，标准编制组对空白样品加入银质量浓度为 1.00 $\mu\text{g/L}$ 的标准溶液，配制成空白加标样品，分别制备可溶性银和总银（电热板消解），并按照样品分析的全部步骤平行测定 7 次，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，得到各验证实验室确定的方法检出限。

a) 检出限合理性判别

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 中空白试验中未检测出目标物检出限的合理性判断规定：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。

b) 实验室方法检出限的确定

实验室将计算得到的检出限数值，与仪器检出限进行比较，取较大值。

最终方法检出限为各实验室确定方法检出限的最高值，测定下限为方法检出限的 4 倍。

7.2.2 准确度验证

7.2.2.1 精密度验证

7.2.2.1.1 标准溶液的测定

6 家实验室选择银质量浓度分别为 2.00 $\mu\text{g/L}$ 、6.00 $\mu\text{g/L}$ 和 8.00 $\mu\text{g/L}$ 的标准溶液，按照样品测定步骤重复测定 6 次，计算标准溶液测定的实验室内相对标准偏差。

7.2.2.1.2 实际样品的测定

(1) 可溶性银

标准编制组选择地表水和地下水统一实际样品开展可溶性银的精密度验证。

由于地表水和地下水中可溶性银为未检出，标准编制组以实际地表水和地下水样品为基

体，通过人工配制成可溶性银质量浓度分别为 5.0 $\mu\text{g/L}$ 和 10.0 $\mu\text{g/L}$ 的地表水和地下水统一加标样品。6 家实验室对上述加标样品按照样品测定步骤重复测定 6 次，计算加标样品测定的实验室内相对标准偏差。

(2) 总银

标准编制组选择生活污水和电镀工业废水统一实际样品开展总银精密度验证。

由于生活污水中总银为未检出，标准编制组以实际污水处理厂排放口生活污水样品为基体，通过人工配制成总银质量浓度分别为 5.0 $\mu\text{g/L}$ 和 10.0 $\mu\text{g/L}$ 的生活污水统一加标样品。标准编制组选择电镀厂车间排放口排放 3 组电镀工业废水作为验证样品，总银质量浓度分别约为 2.2 $\mu\text{g/L}$ 、5.1 $\mu\text{g/L}$ 和 110 $\mu\text{g/L}$ 。6 家实验室对上述生活污水统一加标样品和电镀工业废水统一实际样品分别开展电热板消解和微波消解后按照样品测定步骤重复测定 6 次，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。

7.2.2.2 正确度验证

7.2.2.2.1 有证标准物质的测定

参加验证的 6 家实验室对银质量浓度为 348 $\mu\text{g/L} \pm 18 \mu\text{g/L}$ 的有证标准物质 204209 逐级稀释后重复测定 6 次，计算相对误差。

7.2.2.2.2 实际样品加标回收测定

(1) 可溶性银

标准编制组选择地表水和地下水统一实际样品进行加标回收试验。

6 家实验室对地表水和地下水统一实际样品（同精密度验证样品）进行加标回收试验，加标量分别为 5.0 $\mu\text{g/L}$ 和 10.0 $\mu\text{g/L}$ ，每种加标量配制 6 份，按照样品分析步骤进行测定，计算加标回收率。

(2) 总银

a) 电热板消解法

标准编制组选择生活污水和电镀工业废水统一实际样品进行加标回收试验。

6 家实验室采用电热板消解法对生活污水统一实际样品（同精密度验证样品）和总银质量浓度分别为 2.2 $\mu\text{g/L}$ 、5.1 $\mu\text{g/L}$ 和 110 $\mu\text{g/L}$ 的电镀工业废水统一实际样品（同精密度验证样品）进行加标回收试验，加标量分别为 5.0 $\mu\text{g/L}$ 、5.0 $\mu\text{g/L}$ 和 60.0 $\mu\text{g/L}$ ，每种加标量配制 6 份，按照样品分析步骤进行测定，计算加标回收率。

b) 微波消解法

标准编制组选择生活污水和电镀工业废水统一实际样品进行加标回收试验。

6 家实验室采用微波消解法对生活污水统一实际样品（同精密度验证样品）和总银质量浓度分别为 5.1 $\mu\text{g/L}$ 和 110 $\mu\text{g/L}$ 的电镀工业废水统一实际样品（同精密度验证样品）进行加标回收试验，加标量分别为 5.0 $\mu\text{g/L}$ 和 100 $\mu\text{g/L}$ ，每种加标量配制 6 份，按照样品分析步骤进行测定，计算加标回收率。

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

7.3 方法验证结论

7.3.1 方法的检出限、测定下限确定

6家实验室计算的可溶性银方法检出限在 0.19 $\mu\text{g/L}$ ~0.25 $\mu\text{g/L}$ 之间,6家实验室计算的总银方法检出限在 0.27 $\mu\text{g/L}$ ~0.35 $\mu\text{g/L}$ 之间。各实验室采用的空白加标样品的可溶性银和总银平均测定浓度与计算的可溶性银和总银的方法检出限比值分别为 3.0~3.9 和 3.9~4.9,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。6家实验室参加验证的仪器检出限为 0.08 $\mu\text{g/L}$ ~0.12 $\mu\text{g/L}$ 。在没有离群值的情况下,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。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。确定本标准可溶性银的方法检出限为 0.3 $\mu\text{g/L}$,测定下限为 1.2 $\mu\text{g/L}$;总银的方法检出限为 0.4 $\mu\text{g/L}$,测定下限为 1.6 $\mu\text{g/L}$ 。

7.3.2 方法精密度

7.3.2.1 标准溶液精密度

6家实验室对银质量浓度分别为2.00 $\mu\text{g/L}$ 、6.00 $\mu\text{g/L}$ 和8.00 $\mu\text{g/L}$ 的统一标准溶液重复测定6次:实验室内相对标准偏差分别为2.4%~4.0%、2.3%~3.8%和1.7%~3.0%,实验室间相对标准偏差分别为5.0%、3.4%和2.4%;重复性限分别为0.2 $\mu\text{g/L}$ 、0.5 $\mu\text{g/L}$ 和0.5 $\mu\text{g/L}$,再现性限分别为0.3 $\mu\text{g/L}$ 、0.7 $\mu\text{g/L}$ 和0.7 $\mu\text{g/L}$ 。

7.3.2.2 实际样品精密度

(1) 可溶性银

6家实验室对可溶性银平均测定浓度分别为5.0 $\mu\text{g/L}$ 和10.0 $\mu\text{g/L}$ 的地表水和地下水统一加标样品重复测定6次:实验室内相对标准偏差分别为2.2%~5.1%、2.3%~4.7%、1.9%~4.0%和1.7%~3.8%,实验室间相对标准偏差分别为4.0%、4.3%、3.7%和5.2%;重复性限分别为0.5 $\mu\text{g/L}$ 、0.5 $\mu\text{g/L}$ 、0.8 $\mu\text{g/L}$ 和0.8 $\mu\text{g/L}$,再现性限分别为0.7 $\mu\text{g/L}$ 、0.7 $\mu\text{g/L}$ 、1.3 $\mu\text{g/L}$ 和1.6 $\mu\text{g/L}$ 。

(2) 总银

6家实验室采用电热板消解法对总银平均测定浓度为5.0 $\mu\text{g/L}$ 的生活污水统一加标样品和总银平均测定浓度分别为2.2 $\mu\text{g/L}$ 、5.1 $\mu\text{g/L}$ 和110 $\mu\text{g/L}$ 的电镀工业废水统一实际样品重复测定6次:实验室内相对标准偏差分别为2.1%~3.7%、4.3%~9.6%、3.3%~4.8%和3.3%~6.4%,实验室间相对标准偏差分别为2.9%、8.2%、4.1%和4.8%;重复性限分别为0.4 $\mu\text{g/L}$ 、0.4 $\mu\text{g/L}$ 、0.6 $\mu\text{g/L}$ 和16 $\mu\text{g/L}$,再现性限分别为0.6 $\mu\text{g/L}$ 、0.6 $\mu\text{g/L}$ 、0.8 $\mu\text{g/L}$ 和20 $\mu\text{g/L}$ 。

6家实验室采用微波消解法对总银平均测定浓度为10.0 $\mu\text{g/L}$ 的生活污水统一加标样品和总银平均测定浓度分别为5.1 $\mu\text{g/L}$ 和110 $\mu\text{g/L}$ 的电镀工业废水统一实际样品重复测定6次:实验室内相对标准偏差分别为1.7%~4.7%、1.8%~3.5%和5.5%~7.4%,实验室间相对标准偏差分别为2.9%、3.9%和3.5%;重复性限为0.9 $\mu\text{g/L}$ 、0.4 $\mu\text{g/L}$ 和20 $\mu\text{g/L}$,再现性限分别为1.1

μg/L、0.7 μg/L和22 μg/L。

7.3.3 方法正确度

7.3.3.1 有证标准物质

6家实验室对银质量浓度为348 μg/L±18 μg/L的有证标准物质204209重复测定6次：计算相对误差为-3.0%~3.3%，相对误差的最终值为-0.6%±5.2%。

7.3.3.2 实际样品加标试验

(1) 可溶性银

6家实验室对可溶性银未检出，加标浓度分别为5.0 μg/L和10.0 μg/L的地表水和地下水统一加标样品重复测定6次：加标回收率分别为92.8%~103%、94.2%~104%、92.7%~103%和94.0%~104%，加标回收率最终值分别为97.8%±8.0%、98.8%±7.8%、97.2%±8.4%和98.9%±7.6%。

(2) 总银

6家实验室采用电热板消解法对总银未检出，加标浓度为5.0 μg/L的生活污水统一加标样品和3种总银平均测定浓度分别为2.2 μg/L、5.1 μg/L和110 μg/L，加标浓度分别为5.0 μg/L、5.0 μg/L和60.0 μg/L的电镀工业废水统一加标样品重复测定6次：加标回收率分别为91.8%~102%、90.5%~95.2%、94.8%~105%和90.0%~98.3%，加标回收率最终值为97.9%±7.4%、92.3%±3.4%、100%±9.6%和93.4%±6.0%。

6家实验室采用微波消解法对总银未检出，加标浓度为10.0 μg/L的生活污水统一加标样品和2种总银平均测定浓度为5.1 μg/L和110 μg/L，加标浓度分别为5.0 μg/L和100 μg/L的电镀工业废水统一加标样品重复测定6次：加标回收率分别为92.1%~101%、91.2%~104%和89.0%~97.0%，加标回收率最终值分别为95.2%±6.4%、97.5%±9.6%和92.5%±6.2%。

本标准制定的具体方法验证报告见附件。

8 与开题报告的差异说明

2010年10月26日，原环境保护部科技标准司在北京组织召开了标准开题论证会，按照开题论证意见，建议将《水质 银的测定 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 银的测定 原子吸收分光光度法》。2023年11月16日，生态环境部生态环境监测司组织专家召开标准征求意见稿技术审查会，按照标准征求意见稿技术审查会意见，将标准名称修改为《水质 银的测定 火焰原子吸收分光光度法》和《水质 银的测定 石墨炉原子吸收分光光度法》。本标准为《水质 银的测定 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、生活污水和工业废水中可溶性银和总银的测定。

本标准总银的方法检出限为0.4 μg/L，若测定银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] 环境保护部. 环境监测 分析方法标准制修订技术导则: HJ 168-2010[S]. 北京:中国环境科学出版社, 2010.
- [2] 生态环境部. 环境监测分析方法标准制修订技术导则: HJ168-2020[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2020.
- [3] 环境保护部. 环境保护标准编制出版技术指南: HJ 565-2010[S]. 北京:中国环境科学出版社, 2010.
- [4] APHA, AWWA, WEF. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 24nd ed. Washington: American Public Health Association, 2023.
- [5] 中华人民共和国卫生部, 中国国家标准化管理委员会. 生活饮用水水质卫生标准: GB 5749-2022[S]. 北京: 中国标准出版社, 2022.
- [6] U.S.EPA. 2011 Edition of the Drinking Water Standards and Health Advisories[S]. Washington D.C.: U.S.EPA, 2011.
- [7] 国家环境保护局. 污水综合排放标准: GB 8978-1996[S]. 北京: 中国标准出版社, 1996.
- [8] 国家环境保护总局, 国家质量监督检验检疫总局. 城镇污水处理厂污染物排放标准: GB 18918-2002[S]. 北京: 中国标准出版社, 2002.
- [9] 中华人民共和国建设部. 城市供水水质标准: CJ/T 206-2005[S]. 北京: 中国标准出版社, 2005.
- [10] 国家环境保护总局, 国家质量监督检验检疫总局. 医疗机构水污染物排放标准: GB 18466-2005[S]. 北京: 中国标准出版社, 2005.
- [11] 环境保护部, 国家质量监督检验检疫总局. 电镀污染物排放标准: GB 21900-2008[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
- [12] 环境保护部, 国家质量监督检验检疫总局. 铁矿采选工业污染物排放标准: GB 28661-2012[S]. 北京: 中国标准出版社, 2012.
- [13] 环境保护部, 国家质量监督检验检疫总局. 电池工业污染物排放标准: GB 30484-2013[S]. 北京: 中国标准出版社, 2013.
- [14] 环境保护部, 国家质量监督检验检疫总局. 无机化学工业污染物排放标准: GB 31573-2015[S]. 北京: 中国标准出版社, 2015.
- [15] 生态环境部, 国家市场监督管理总局. 危险废物填埋污染控制标准: GB 18598-2019[S]. 北京: 中国标准出版社, 2019.
- [16] 生态环境部, 国家市场监督管理总局. 电子工业水污染物排放标准: GB 39731-2020[S]. 北京: 中国标准出版社, 2020.
- [17] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 地下水质量标准: GB/T 14848-2017[S]. 北京中国标准出版社, 2017.
- [18] 环境保护部. 水质 银的测定 3,5-Br₂-PADAP 分光光度法: HJ 489-2009[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2009.
- [19] 环境保护部. 水质 银的测定 镉试剂 2B 分光光度法: HJ 490-2009 [S]. 北京: 中国环

境科学出版社, 2009.

- [20] 国家环保总局. 水质 银的测定 火焰原子吸收分光光度法: GB 11907-1989 [S]. 北京: 中国环境科学出版社, 1989.
- [21] 中华人民共和国卫生部, 中国国家标准化管理委员会. 生活饮用水标准检验方法-金属和类金属指标: GB/T 5750.6-2023 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2023.
- [22] U.S.EPA. Silver(Atomic Absorption, Direct Aspiration): Method 7760A[S]. Washington D.C.: U.S.EPA, 1992
- [23] U.S.EPA. Silver(Atomic Absorption, Furnace Technique): Method 7761[S]. Washington D.C.: U.S.EPA, 1992
- [24] U.S.EPA. Flame atomic absorption spectrophotometry: Method 7000B[S]. Washington D.C.: U.S.EPA, 2007.
- [25] U.S.EPA. Graphite furnace atomic absorption spectrophotometry: Method 7010[S]. Washington D.C.: U.S.EPA, 2007.
- [26] U.S.EPA. Trace elements in water, solids, and biosolids by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry: Method 200.7[S]. Washington D.C.: U.S.EPA, 2001.
- [27] U.S.EPA. Determination of trace elements in waters and wastes by inductively coupled plasma-mass spectrometry: Method 200.8[S]. Washington D.C.: U.S.EPA, 1994.
- [28] U.S.EPA. Determination of trace elements by stabilized temperature graphite furnace atomic absorption: Method 200.9[S]. Washington D.C.: U.S.EPA, 2001.
- [29] ISO. Water quality—Determination of trace elements using atomic absorption spectrometry with graphite furnace. ISO 15586-2003[S]. Switzerland: ISO, 2003.
- [30] ISO. Water quality—Application of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS)-Part 2: Determination of 62 elements: ISO 17294-2-2004[S]. Switzerland: ISO, 2004.
- [31] ISO. Water quality—Digestion for the determination of selected elements in water—Part 1:Aqua regia digestion. ISO 15587-1-2002[S]. Switzerland: ISO, 2002.
- [32] ISO. Water quality—Digestion for the determination of selected elements in water—Part 2:Nitric acid digestion. ISO 15587-2-2002[S]. Switzerland: ISO, 2002.
- [33] U.S.EPA. Determination of trace elements in waters and wastes by inductively coupled plasma-mass spectrometry: Method 6010C[S]. Washington D.C.: U.S.EPA, 2007.
- [34] U.S.EPA. Acid digestion of waters for total recoverable or dissolved metals for analysis by FLAA or ICP spectroscopy: Method 3005A[S]. Washington D.C.: U.S.EPA, 1992.
- [35] U.S.EPA. Microwave assisted acid digestion of aqueous samples and extracts: Method 3015A[S]. Washington D.C.:U.S.EPA, 2007.
- [36] U.S.EPA. Acid digestion of aqueous samples and extracts for total metals for analysis by FLAA or ICP spectroscopy: Method 3010A[S]. Washington D.C. :U.S.EPA, 1992.
- [37] U.S.EPA. Acid digestion of aqueous samples and extracts for total metals for analysis by GFAA spectroscopy: Method 3020A[S]. Washington D.C. : U.S.EPA, 1992.

- [38] U.S.EPA. Acid digestion sediments, sludge , soils: Method 3050B[S]. Washington D.C.: U.S.EPA, 1996.
- [39] U.S.EPA. Atomic Absorption Method: Method 7000A[S]. Washington D.C.: U.S.EPA, 1992.
- [40] 国家环保总局. 《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法[M]. 第四版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002, 286-287.
- [41] 环境保护部. 水质 32 种元素的测定 电感耦合等离子体发射光谱法: HJ 776-2015[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2015.
- [42] 环境保护部. 水质 65 种元素的测定 电感耦合等离子体质谱法: HJ 700-2014[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2014.
- [43] 环境保护部. 水质 金属总量的消解 硝酸消解法: HJ 677-2013[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2013.
- [44] 环境保护部. 水质 金属总量的消解 微波消解法: HJ 678-2013[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2013.
- [45] 夏辉, 张永花, 李景文, 等. 石墨炉原子吸收光谱法测定化探样中痕量银的方法改进[J]. 岩矿测试, 2013, 32(1): 48-52.
- [46] 赵学沛. 微波消解—石墨炉原子吸收光谱法测定痕量银的研究[J]. 岩石矿物学杂志, 2019, 38(2): 254-258.
- [47] 郭颖, 陶美娟, 戴亚明. 微波消解样品—石墨炉原子吸收光谱法测定高温镍基合金中的痕量银[J]. 理化检验—化学分册, 2015, 1(3): 317-320.
- [48] 郑丽红, 陈旭东, 周红. 石墨炉原子吸收光谱分析测定水中毒物银[J]. 仪器仪表与分析监测, 2008, 48-49.
- [49] 黄碧燕. 石墨炉原子吸收光谱法测定地质样品中微量银[J]. 福建地质, 2013(4): 330-333.
- [50] 徐国栋, 金斌, 葛建华, 等. 草酸铵为基体改进剂石墨炉原子吸收光谱法测定碳酸盐岩中的痕量银[J]. 岩矿测试, 2016, 35(2): 134-138.
- [51] 李勇, 王琳. 石墨炉原子吸收光谱法测定地球化学样品中痕量金和银[J]. 理化检验—化学分册, 2017, 47(12): 1450-1454.
- [52] 杨露, 易海艳. 石墨炉原子吸收光谱法直接测定血浆中银[J]. 中国职业医学, 2015, 42(6): 664-666.
- [53] 史洁, 宋志敏, 白露, 等. 石墨炉原子吸收光谱法测定土壤中的银[J]. 化学分析计量, 2019, 28(3): 81-83.
- [54] 张桂芳, 宁文吉, 染玲, 等. 涉水产品中银的石墨炉原子吸收光谱测定法[J]. 环境与健康杂志, 2008, 25(11): 1023.
- [55] 环境保护部环境监测司, 中国环境监测总站. 国家地表水环境质量监测网监测任务作业指导书(试行). 北京: 中国环境科学出版社, 2017.
- [56] 生态环境部. 污水监测技术规范: HJ 91.1-2019[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2019.
- [57] 生态环境部. 地表水环境质量监测技术规范: HJ 91.2-2022[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2022.
- [58] 生态环境部. 地下水环境监测技术规范: HJ 164-2020[S]. 北京: 中国环境科学出版社,

2020.

- [59] 环境保护部. 水质样品的保存和管理技术规定: HJ 493-2009[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2009.
- [60] 国家环境保护局和国家海洋局. 海水水质标准: GB 3097-1997[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 1997.
- [61] 国家海洋局. 海洋监测规范 第 4 部分: 海水分析: GB 17378-2007[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2007.

附件一

方法验证报告

方法名称：水质 银的测定 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、江苏省镇江环境监测中心、江苏省泰州环境监测中心、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：段雪梅（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：0519-86662225

报告编写人及职称：段雪梅（高级工程师）

报告日期：2024 年 7 月 3 日

1 原始测试数据

1.1 实验室基本情况

实验室名称、编号与验证时间见附表 1-1。

附表 1-1 验证实验室与验证时间登记表

实验室编号	验证单位	验证时间
1	江苏省环境监测中心	2021 年 12 月
2	江苏省南京环境监测中心	2021 年 12 月
3	江苏省镇江环境监测中心	2021 年 12 月
4	江苏省泰州环境监测中心	2021 年 12 月
5	辽宁省大连生态环境监测中心	2022 年 1 月
6	常州市疾病预防控制中心	2022 年 1 月

参加验证人员基本信息见附表 1-2

附表 1-2 参加验证的人员情况登记表

编号	姓名	性别	年龄 (岁)	职称	专业	工作年限 (年)	验证单位
1	王 荟	女	46	正高级工程师	环境科学	19	江苏省环境监测中心
2	彭 英	女	33	高级工程师	环境科学	9	
3	任 兰	女	54	正高级工程师	环境工程	33	江苏省南京环境监测中心
4	陆喜红	女	40	高级工程师	无机化学	14	
5	韩 倩	女	33	助理工程师	应用化学	11	
6	黄 晶	女	43	高级工程师	环境工程	14	江苏省镇江环境监测中心
7	朱 君	女	37	中级工程师	环境工程	13	
8	张宗祥	男	45	高级工程师	应用化学	23	江苏省泰州环境监测中心
9	杨文武	男	42	正高级工程师	环境监测	20	
10	毛 慧	女	37	高级工程师	物理化学	12	
11	吴 晶	女	33	工程师	环境工程	9	
12	彭 晓	女	36	工程师	有机化学	11	辽宁省大连生态环境监测中心
13	王晓雯	女	40	高级工程师	生物工程	17	
14	唐宏兵	男	52	副主任技师	理化检验	27	常州市疾病预防控制中心
15	黎俊宏	男	40	副主任技师	卫生检验	13	
16	徐梦媛	女	28	技师	卫生检验	2	
17	曹 毅	男	43	工程师	理化检验	20	

验证实验室使用仪器信息见附表 1-3。

附表 1-3 使用仪器情况登记表

仪器名称	规格型号	仪器出厂编号	性能状况	验证单位
石墨炉原子吸收分光光度计	安捷伦 AA240Z	AA1202M043	良好	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	PinAAcle 900Z	PZBS14011601	良好	江苏省南京环境监测中心
温控电热板	EG20B	190506G11091	良好	
微波消解仪	ETHOS D	0509000085	良好	
石墨炉原子吸收分光光度计	Thermo ICE3400	AA01132004	良好	江苏省镇江环境监测中心
温控电热板	Denna II	20311	良好	
微波消解仪	Multiwave PRO (安东帕)	82193089	良好	
石墨炉原子吸收分光光度计	PinAAcle 900Z	PZAS15011901	良好	江苏省泰州环境监测中心
数控电热板	EG20A plus	110316G2666	良好	
超高压微波消解仪	MARS 6	MY 1288	良好	
石墨炉原子吸收分光光度计	Thermo iCE3400	AA340017	良好	辽宁省大连生态环境监测中心
温控电热板	PH-64-269R	PH581501	良好	
微波消解仪	MARSX	21XXM321S	良好	
石墨炉原子吸收分光光度计	CONTRAA700	161K0808	良好	常州市疾病预防控制中心
温控电热板	EG35A-PLUS	91106G1738	良好	
微波消解仪	CEM MARS6	MS8381	良好	

标准物质与化学试剂使用情况见附表1-4。

附表 1-4 使用试剂及溶剂登记表

验证实验室	试剂(溶剂)名称	生产厂家(规格)	纯度	纯化处理方法
江苏省环境监测中心	硝酸	上海化学试剂一厂(500 ml)	优级	未处理
	盐酸	国药集团化学试剂有限公司(500 ml)	优级	
	磷酸二氢铵	国药集团化学试剂有限公司(500 ml)	优级	
江苏省南京环境监测中心	硝酸	上海安谱实验科技股份有限公司(2.5 L/瓶)	优级	未处理
	盐酸	苏州晶瑞化学股份有限公司(4 L/瓶)	优级	
	磷酸二氢铵	国药集团化学试剂有限公司(500 ml)	优级	

验证实验室	试剂（溶剂）名称	生产厂家（规格）	纯度	纯化处理方法
江苏省镇江环境监测中心	硝酸	国药集团化学试剂有限公司（500 ml）	优级	未处理
	盐酸	国药集团化学试剂有限公司（500 ml）	优级	
	磷酸二氢铵	国药集团化学试剂有限公司（500 g）	优级	
江苏省泰州环境监测中心	硝酸	联仕(昆山)化学材料有限公司（4 L）	UP-S	未处理
	盐酸	CNW（2.5 L）	Trace metal	
	磷酸二氢铵	国药集团化学试剂有限公司（500 g）	优级	
辽宁省大连生态环境监测中心	硝酸	上海化学试剂一厂（500 ml）	优级	未处理
	盐酸	国药集团化学试剂有限公司（500 ml）	优级	
	磷酸二氢铵	国药集团化学试剂有限公司（500 ml）	优级	
常州市疾病预防控制中心	硝酸	上海泰坦科技股份有限公司（500 ml）	优级	未处理
	盐酸	国药集团化学试剂有限公司（500 ml）	优级	
	磷酸二氢铵	国药集团化学试剂有限公司（500 g）	优级	

附表 1-5 6 家验证单位标准曲线

银标准溶液（μg/L）	0.00	2.00	4.00	6.00	8.00	10.0
减去空白吸光度（A）	0.0022	0.0863	0.1843	0.2627	0.3555	0.4261
标准曲线	$y=0.0429x+0.0048$ $r=0.9992$					
江苏省环境监测中心						
银标准溶液（μg/L）	0.00	2.00	4.00	6.00	8.00	10.0
减去空白吸光度（A）	0.000	0.0495	0.0940	0.1352	0.1725	0.2030
标准曲线	$y=0.0204x+0.0072$ $r=0.9968$					
江苏省南京环境监测中心						
银标准溶液（μg/L）	0.00	2.00	4.00	6.00	8.00	10.0
减去空白吸光度（A）	0.011	0.072	0.130	0.178	0.229	0.271
标准曲线	$y=0.0260x+0.0183$ $r=0.9980$					
江苏省镇江环境监测中心						
银标准溶液（μg/L）	0.00	2.00	4.00	6.00	8.00	10.0
减去空白吸光度（A）	0.000	0.0328	0.0733	0.1136	0.1480	0.1814
标准曲线	$y=0.0185x-0.0008$ $r=0.9993$					
江苏省泰州环境监测中心						
银标准溶液（μg/L）	0.00	2.00	4.00	6.00	8.00	10.0
减去空白吸光度（A）	0.001	0.1392	0.2786	0.4183	0.5319	0.6644

标准曲线	$y=0.0662x+0.0077$ $r=0.9990$					
辽宁省大连生态环境监测中心						
银标准溶液 (μg/L)	0.00	2.00	4.00	6.00	8.00	10.0
减去空白吸光度 (A)	0.0040	0.0481	0.0922	0.1381	0.1720	0.1991
标准曲线	$y=0.0199x+0.0094$ $r=0.9959$					
常州市疾病预防控制中心						

附表 1-6 验证单位校准曲线、样品消解方式和背景校正方式登记表

验证实验室	校准曲线方程	相关系数	样品消解方式	背景校正方式
江苏省环境监测中心	$y=0.0429x+0.0048$	$r=0.9992$	电热板消解和微波消解	塞曼背景校正
江苏省南京环境监测中心	$y=0.0204x+0.0072$	$r=0.9968$		塞曼背景校正
江苏省镇江环境监测中心	$y=0.0260x+0.0183$	$r=0.9980$		塞曼背景校正
江苏省泰州环境监测中心	$y=0.0185x-0.0008$	$r=0.9993$		塞曼背景校正
辽宁省大连生态环境监测中心	$y=0.0662x+0.0077$	$r=0.9990$		塞曼背景校正
常州市疾病预防控制中心	$y=0.0199x+0.0094$	$r=0.9959$		氘灯背景校正

1.2 方法检出限、测定下限测试数据

由于空白样品中银为未检出。6家验证实验室按照《水质 银的测定 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 1.00 μg/L 的银标准溶液统一空白加标样品，分别制备可溶性银和总银（电热板消解），并按照样品分析的全部步骤平行测定 7 次，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1-7~附表1-12。

附表 1-7 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：江苏省环境监测中心

测试日期：2021.12

平行样品编号	试样（可溶性银）	试样（总银）
测定结果 (μg/L)	1	0.92
	2	0.93
	3	1.07
	4	1.05

平行样品编号		试 样（可溶性银）	试 样（总银）
	5	0.93	1.18
	6	0.88	1.08
	7	0.89	0.92
平均值 \bar{x} ($\mu\text{g/L}$)		0.95	1.05
标准偏差 S_1 ($\mu\text{g/L}$)		0.08	0.10
t 值		3.143	3.143
计算的方法检出限 ($\mu\text{g/L}$)		0.24	0.31
仪器检出限 ($\mu\text{g/L}$)		0.08	0.08
方法检出限 ($\mu\text{g/L}$)		0.3	0.4
测定下限 ($\mu\text{g/L}$)		1.2	1.6
注：下标 1 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：江苏省南京环境监测中心

测试日期：2021.12

平行样品编号		试 样（可溶性银）	试 样（总银）
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	0.87	0.98
	2	0.94	1.11
	3	0.87	0.97
	4	0.93	0.98
	5	0.95	1.14
	6	0.91	0.93
	7	1.06	1.12
平均值 \bar{x} ($\mu\text{g/L}$)		0.93	1.03
标准偏差 S_2 ($\mu\text{g/L}$)		0.06	0.09
t 值		3.143	3.143
计算的方法检出限 ($\mu\text{g/L}$)		0.19	0.27
仪器检出限 ($\mu\text{g/L}$)		0.08	0.08
方法检出限 ($\mu\text{g/L}$)		0.2	0.3
测定下限 ($\mu\text{g/L}$)		0.8	1.2
注：下标 2 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：江苏省镇江环境监测中心

测试日期：2021.12

平行样品编号		试 样（可溶性银）	试 样（总银）
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	1.11	1.12
	2	1.08	1.08
	3	0.95	1.05
	4	0.97	0.97
	5	1.09	0.84
	6	0.89	0.92
	7	1.04	0.85
平均值 \bar{x} ($\mu\text{g/L}$)		1.02	0.98
标准偏差 S_3 ($\mu\text{g/L}$)		0.08	0.11
t 值		3.143	3.143
计算的方法检出限 ($\mu\text{g/L}$)		0.25	0.35
仪器检出限 ($\mu\text{g/L}$)		0.11	0.11
方法检出限 ($\mu\text{g/L}$)		0.3	0.4
测定下限 ($\mu\text{g/L}$)		1.2	1.6
注：下标 3 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：江苏省泰州环境监测中心

测试日期：2021.12

平行样品编号		试 样（可溶性银）	试 样（总银）
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	1.01	0.91
	2	0.95	1.12
	3	0.97	1.11
	4	0.92	1.06
	5	1.05	0.89
	6	0.95	0.92
	7	0.84	0.91
平均值 \bar{x} ($\mu\text{g/L}$)		0.96	0.99
标准偏差 S_4 ($\mu\text{g/L}$)		0.07	0.10
t 值		3.143	3.143
计算的方法检出限 ($\mu\text{g/L}$)		0.21	0.32

平行样品编号	试 样（可溶性银）	试 样（总银）
仪器检出限（ $\mu\text{g/L}$ ）	0.11	0.11
方法检出限（ $\mu\text{g/L}$ ）	0.3	0.4
测定下限（ $\mu\text{g/L}$ ）	1.2	1.6
注：下标 4 为实验室编号。		

附表1-11 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： 2022.01

平行样品编号	试 样（可溶性银）	试 样（总银）	
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	1.11	1.06
	2	1.1	1.05
	3	0.91	0.91
	4	1.12	0.94
	5	1.08	1.17
	6	1.06	1.09
	7	0.97	1.03
平均值 \bar{x} ($\mu\text{g/L}$)	1.05	1.04	
标准偏差 S_5 ($\mu\text{g/L}$)	0.08	0.09	
t 值	3.143	3.143	
计算的方法检出限($\mu\text{g/L}$)	0.25	0.28	
仪器检出限（ $\mu\text{g/L}$ ）	0.12	0.12	
方法检出限（ $\mu\text{g/L}$ ）	0.3	0.3	
测定下限（ $\mu\text{g/L}$ ）	1.2	1.2	
注：下标 5 为实验室编号。			

附表1-12 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： 2022.1

平行样品编号	试 样（可溶性银）	试 样（总银）	
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	0.94	0.95
	2	0.88	1.09
	3	1.05	1.17

平行样品编号		试 样（可溶性银）	试 样（总银）
	4	0.86	0.91
	5	0.88	1.08
	6	0.88	0.92
	7	0.85	1.14
平均值 \bar{x} ($\mu\text{g/L}$)		0.91	1.04
标准偏差 S_0 ($\mu\text{g/L}$)		0.07	0.11
t 值		3.143	3.143
计算方法检出限 ($\mu\text{g/L}$)		0.22	0.34
仪器检出限 ($\mu\text{g/L}$)		0.09	0.09
方法检出限 ($\mu\text{g/L}$)		0.3	0.4
测定下限 ($\mu\text{g/L}$)		1.2	1.6
注：下标 6 为实验室编号。			

1.3 方法精密度测试数据

1.3.1 标准溶液精密度数据

6家实验室分别对银质量浓度分别为 2.00 $\mu\text{g/L}$ 、6.00 $\mu\text{g/L}$ 和 8.00 $\mu\text{g/L}$ 的统一标准溶液进行 6 次重复测定，根据测试结果对分析方法精密度进行统计。测试结果见附表 1-13~附表 1-18。

附表1-13 精密度测试数据表

验证单位：江苏省环境监测中心

测试日期：2021.12

平行样编号		试 样		
		2.00 $\mu\text{g/L}$	6.00 $\mu\text{g/L}$	8.00 $\mu\text{g/L}$
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	2.14	6.12	8.21
	2	2.15	6.05	8.34
	3	2.14	5.84	8.04
	4	1.97	6.09	8.24
	5	2.12	5.67	8.35
	6	2.02	6.34	8.31
平均值 \bar{x} ($\mu\text{g/L}$)		2.1	6.0	8.2
标准偏差 S ($\mu\text{g/L}$)		0.08	0.23	0.12
相对标准偏差 RSD (%)		3.8	3.8	1.5

附表1-14 精密度测试数据表

验证单位：江苏省南京环境监测中心

测试日期：2021.12

平行样编号		试 样		
		2.00 µg/L	6.00 µg/L	8.00 µg/L
测定结果 (µg/L)	1	2.12	5.67	7.86
	2	2.09	5.78	7.75
	3	2.11	5.84	8.02
	4	1.97	5.82	7.68
	5	2.07	5.75	7.66
	6	1.99	6.11	8.09
平均值 \bar{x} (µg/L)		2.1	5.8	7.8
标准偏差 S (µg/L)		0.06	0.15	0.18
相对标准偏差 RSD (%)		2.9	2.6	2.3

附表1-15 精密度测试数据表

验证单位：江苏省镇江环境监测中心

测试日期：2021.12

平行样编号		试 样		
		2.00 µg/L	6.00 µg/L	8.00 µg/L
测定结果 (µg/L)	1	2.09	6.12	8.35
	2	2.07	6.23	7.99
	3	2.09	6.25	8.24
	4	2.08	6.12	7.87
	5	1.97	5.87	7.98
	6	2.12	6.11	8.23
平均值 \bar{x} (µg/L)		2.1	6.1	8.1
标准偏差 S (µg/L)		0.05	0.14	0.19
相对标准偏差 RSD (%)		2.4	2.3	2.3

附表1-16 精密度测试数据表

验证单位：江苏省泰州环境监测中心

测试日期：2021.12

平行样编号		试 样		
		2.00 µg/L	6.00 µg/L	8.00 µg/L
测定结果 (µg/L)	1	1.93	5.74	7.79
	2	2.04	5.67	8.12
	3	1.92	5.91	7.78
	4	1.89	5.77	7.82
	5	2.09	6.1	8.03
	6	1.89	5.89	7.75
平均值 \bar{x} (µg/L)		2.0	5.8	7.9
标准偏差 S (µg/L)		0.08	0.15	0.15
相对标准偏差 RSD (%)		4.0	2.6	1.9

附表1-17 精密度测试数据表

验证单位: 辽宁省大连生态环境监测中心

测试日期: 2022. 01

平行样编号		试 样		
		2.00 µg/L	6.00 µg/L	8.00 µg/L
测定结果 (µg/L)	1	1.91	5.82	7.69
	2	1.89	5.69	7.63
	3	1.9	5.67	7.68
	4	1.86	5.55	7.61
	5	2.05	5.74	8.01
	6	1.88	6.01	7.62
平均值 \bar{x} (µg/L)		1.9	5.7	7.7
标准偏差 S (µg/L)		0.07	0.16	0.15
相对标准偏差 RSD (%)		3.7	2.8	1.9

附表 1-18 精密度测试数据表

验证单位: 常州市疾病预防控制中心

测试日期: 2022. 1

平行样编号		试 样		
		2.00 µg/L	6.00 µg/L	8.00 µg/L

平行样编号		试 样		
		2.00 µg/L	6.00 µg/L	8.00 µg/L
测定结果 (µg/L)	1	1.97	6.02	8.11
	2	1.9	6.22	7.68
	3	2.06	5.96	7.71
	4	1.89	6.37	8.25
	5	1.88	6.44	7.71
	6	1.9	6.07	7.95
平均值 \bar{x} (µg/L)		1.9	6.2	7.9
标准偏差 S (µg/L)		0.07	0.20	0.24
相对标准偏差 RSD (%)		3.7	3.2	3.0

1.3.2 实际样品精密度数据

1.3.2.1 可溶性银精密度数据

6家实验室对可溶性银平均测定浓度分别为5.0 µg/L和10.0 µg/L地表水和地下水统一加标样品进行6次重复测定，根据测试结果对分析方法精密度进行统计。测试结果见附表1-19~附表1-24。

附表 1-19 精密度测试数据

验证单位：江苏省环境监测中心

测试日期：2021.12

平行样编号		试 样				备注
		地表水A (5.0 µg/L)	地下水B (5.0 µg/L)	地表水C (10.0 µg/L)	地下水D (10.0 µg/L)	
测定结果 (µg/L)	1	4.56	4.59	10.8	9.31	
	2	4.93	4.56	9.86	9.78	
	3	4.54	4.84	10.3	9.93	
	4	4.49	4.61	9.87	9.75	
	5	4.71	4.87	9.92	9.78	
	6	4.61	4.91	10.4	10.2	
平均值 \bar{x}_1 (µg/L)		4.6	4.7	10.2	9.8	
标准偏差 S_1 (µg/L)		0.16	0.16	0.38	0.29	
相对标准偏差 RSD ₁ (%)		3.5	3.4	3.7	3.0	
相对偏差最大绝对值 (%)		4.7	3.7	4.5	4.6	

平行样编号	试 样				备注
	地表水A (5.0 µg/L)	地下水B (5.0 µg/L)	地表水C (10.0 µg/L)	地下水D (10.0 µg/L)	
注 1: 地表水——地表水加标样品; 地下水——地下水加标样品。 注 2: 下标 2 为实验室编号。					

附表1-20 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: 2021.12

平行样编号	试 样				备注	
	地表水A (5.0 µg/L)	地下水B (5.0 µg/L)	地表水C (10.0 µg/L)	地下水D (10.0 µg/L)		
测定结果 (µg/L)	1	4.98	4.73	9.56	9.45	
	2	4.86	4.54	9.98	9.36	
	3	5.05	4.86	9.45	9.91	
	4	5.13	4.89	10.1	9.81	
	5	4.95	4.94	9.76	9.64	
	6	4.83	4.77	9.63	9.46	
平均值 \bar{x}_2 (µg/L)	5.0	4.8	9.7	9.6		
标准偏差 S_2 (µg/L)	0.11	0.14	0.25	0.22		
相对标准偏差 RSD_2 (%)	2.2	2.9	2.6	2.3		
相对偏差最大绝对值 (%)	3.0	4.2	3.3	2.9		
注 1: 地表水——地表水加标样品; 地下水——地下水加标样品。 注 2: 下标 2 为实验室编号。						

附表1-21 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: 2021.12

平行样编号	试 样				备注	
	地表水A (5.0 µg/L)	地下水B (5.0 µg/L)	地表水C (10.0 µg/L)	地下水D (10.0 µg/L)		
测定结果 (µg/L)	1	5.11	5.11	10.3	10.2	
	2	4.89	5.32	10.5	10.4	
	3	5.13	5.12	10.2	10.8	
	4	5.25	5.18	10.6	10.1	
	5	5.23	5.02	10.7	10.2	

平行样编号		试 样				备注
		地表水A (5.0 µg/L)	地下水B (5.0 µg/L)	地表水C (10.0 µg/L)	地下水D (10.0 µg/L)	
	6	5.19	5.31	10.3	10.7	
平均值 \bar{x}_3 (µg/L)		5.1	5.2	10.4	10.4	
标准偏差 S_3 (µg/L)		0.13	0.12	0.20	0.29	
相对标准偏差 RSD_3 (%)		2.5	2.3	1.9	2.8	
相对偏差最大绝对值 (%)		3.6	2.9	2.4	2.9	
注 1: 地表水——地表水加标样品; 地下水——地下水加标样品。 注 2: 下标 3 为实验室编号。						

附表 1-22 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: 2021.12

平行样编号		试 样				备注
		地表水A (5.0 µg/L)	地下水B (5.0 µg/L)	地表水C (10.0 µg/L)	地下水D (10.0 µg/L)	
测定结果 (µg/L)	1	4.78	5.21	9.38	10.5	
	2	5.13	5.02	9.45	10.1	
	3	4.76	4.73	9.21	9.96	
	4	4.81	5.16	9.46	10.9	
	5	4.45	5.22	9.71	10.7	
	6	4.55	5.17	9.63	10.9	
平均值 \bar{x}_4 (µg/L)		4.7	5.1	9.5	10.5	
标准偏差 S_4 (µg/L)		0.24	0.19	0.18	0.40	
相对标准偏差 RSD_4 (%)		5.1	3.7	1.9	3.8	
相对偏差最大绝对值 (%)		7.1	4.9	2.6	4.5	
注 1: 地表水——地表水加标样品; 地下水——地下水加标样品。 注 2: 下标 4 为实验室编号。						

附表 1-23 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: 2022.01

平行样编号		试 样				备注
		地表水A (5.0 µg/L)	地下水B (5.0 µg/L)	地表水C (10.0 µg/L)	地下水D (10.0 µg/L)	

平行样编号		试 样				备注
		地表水A (5.0 µg/L)	地下水B (5.0 µg/L)	地表水C (10.0 µg/L)	地下水D (10.0 µg/L)	
测定结果 (µg/L)	1	4.73	4.69	9.54	9.19	
	2	4.68	4.76	9.77	9.27	
	3	5.11	5.09	10.2	9.57	
	4	4.97	5.07	10.2	9.82	
	5	4.57	5.11	9.92	9.37	
	6	4.81	4.67	9.19	9.44	
平均值 \bar{x}_5 (µg/L)		4.8	4.9	9.8	9.4	
标准偏差 S_5 (µg/L)		0.20	0.21	0.39	0.23	
相对标准偏差 RSD_5 (%)		4.2	4.3	4.0	2.4	
相对偏差最大绝对值 (%)		5.6	4.5	5.2	3.3	
注 1: 地表水——地表水加标样品; 地下水——地下水加标样品。 注 2: 下标 5 为实验室编号。						

附表 1-24 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: 2022.1

平行样编号		试 样				备注
		地表水A (5.0 µg/L)	地下水B (5.0 µg/L)	地表水C (10.0 µg/L)	地下水D (10.0 µg/L)	
测定结果 (µg/L)	1	4.63	4.87	9.23	9.28	
	2	4.66	4.53	9.54	9.45	
	3	5.11	4.69	10.1	9.31	
	4	4.82	5.12	9.38	9.46	
	5	4.79	4.67	9.28	9.12	
	6	4.81	4.58	9.36	9.07	
平均值 \bar{x}_6 (µg/L)		4.8	4.7	9.5	9.3	
标准偏差 S_6 (µg/L)		0.17	0.22	0.32	0.16	
相对标准偏差 RSD_6 (%)		3.5	4.7	3.4	1.7	
相对偏差最大绝对值 (%)		4.9	6.1	4.5	2.1	
注 1: 地表水——地表水加标样品; 地下水——地下水加标样品。 注 2: 下标 6 为实验室编号。						

1.3.2.2 总银精密度数据

(1) 电热板消解法

6家实验室采用电热板消解法对总银平均测定浓度为5.0 μg/L的生活污水统一加标样品和总银平均测定浓度分别为2.2 μg/L、5.1 μg/L和110 μg/L的电镀工业废水统一实际样品进行6次重复测定。根据测试结果对分析方法精密度进行统计。

(2) 微波消解法

6家实验室采用微波消解法对总银平均测定浓度为10.0 μg/L生活污水统一加标样品和总银平均测定浓度分别为5.1 μg/L和110 μg/L的电镀工业废水统一实际样品进行6次重复测定。根据测试结果对分析方法精密度进行统计。

测试结果见附表1-25~附表1-30。

附表1-25 精密度测试数据

验证单位：江苏省环境监测中心

测试日期：2021.12

平行样编号		电热板消解法				微波消解法		
		生活污水E	电镀工业废水F	电镀工业废水G	电镀工业废水H	生活污水I	电镀工业废水G	电镀工业废水H
测定结果 (μg/L)	1	4.87	2.47	5.29	104	9.64	4.54	113
	2	4.68	2.39	5.36	103	9.57	4.56	99.0
	3	4.79	2.41	5.19	114	9.49	4.93	97.6
	4	5.08	2.25	5.22	117	10.2	4.51	108
	5	5.06	2.09	5.44	115	9.76	4.73	103
	6	5.07	2.51	4.94	106	9.63	4.62	107
平均值 \bar{x}_1 (μg/L)		4.9	2.4	5.2	110	9.7	4.6	105
标准偏差 S_1 (μg/L)		0.17	0.16	0.17	6.2	0.25	0.16	5.8
相对标准偏差 RSD_1 (%)		3.5	6.7	3.3	5.6	2.6	3.5	5.5
相对偏差最大绝对值 (%)		4.1	9.1	4.8	6.4	3.6	4.4	7.3
注1：生活污水——生活污水加标样品。 注2：下标1为实验室编号。								

附表1-26 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：2021.12

平行样编号	电热板消解法	微波消解法
-------	--------	-------

		生活污水E	电镀工业废水F	电镀工业废水G	电镀工业废水H	生活污水I	电镀工业废水G	电镀工业废水H
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	5.45	2.21	5.29	103	9.86	5.07	113
	2	5.18	2.37	5.36	107	9.84	5.17	121
	3	5.16	2.12	5.19	112	10.0	4.89	98.0
	4	5.34	2.07	5.22	110	10.5	5.03	115
	5	5.27	2.15	5.44	105	10.8	5.06	107
	6	5.23	2.38	4.94	111	10.9	5.21	107
平均值 \bar{X}_2 ($\mu\text{g/L}$)		5.3	2.2	5.2	108	10.3	5.10	110
标准偏差 S_2 ($\mu\text{g/L}$)		0.11	0.13	0.17	3.6	0.48	0.11	8.0
相对标准偏差 RSD_2 (%)		2.1	5.9	3.3	3.3	4.7	2.2	7.3
相对偏差最大绝对值 (%)		2.7	7.0	4.8	4.2	5.1	3.2	10.5
注 1: 生活污水——生活污水加标样品。 注 2: 下标 2 为实验室编号。								

附表1-27 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: 2021.12

平行样编号		电热板消解法				微波消解法		
		生活污水E	电镀工业废水F	电镀工业废水G	电镀工业废水H	生活污水I	电镀工业废水G	电镀工业废水H
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	5.12	2.33	5.41	112	10.1	5.21	112
	2	5.21	2.39	5.28	97.9	9.98	5.22	104
	3	4.87	2.38	4.80	99.6	9.74	5.18	109
	4	5.17	2.21	4.94	102	9.65	5.02	111
	5	5.06	2.47	5.30	113	9.76	5.05	123
	6	4.78	2.21	5.36	104	9.93	5.09	114
平均值 \bar{X}_3 ($\mu\text{g/L}$)		5.0	2.3	5.2	105	9.9	5.10	112
标准偏差 S_3 ($\mu\text{g/L}$)		0.17	0.10	0.25	6.4	0.17	0.09	6.3
相对标准偏差 RSD_3 (%)		3.4	4.3	4.8	6.1	1.7	1.8	5.6
相对偏差最大绝对值 (%)		3.4	5.6	6.0	7.2	2.3	2.0	8.4
注 1: 生活污水——生活污水加标样品。 注 2: 下标 3 为实验室编号。								

附表 1-28 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：2021.12

平行样编号		电热板消解法				微波消解法		
		生活污水E	电镀工业废水F	电镀工业废水G	电镀工业废水H	生活污水I	电镀工业废水G	电镀工业废水H
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	5.13	1.84	4.66	117	10.2	4.86	117
	2	5.23	1.81	4.77	122	10.5	4.67	122
	3	4.91	2.24	5.04	114	9.84	5.04	114
	4	5.21	1.83	5.09	107	10.1	4.69	107
	5	4.98	1.94	4.89	119	9.93	4.77	119
	6	5.15	1.84	4.55	103	10.3	4.55	103
平均值 \bar{x}_4 ($\mu\text{g/L}$)		5.1	1.9	4.8	114	10.1	4.8	114
标准偏差 S_4 ($\mu\text{g/L}$)		0.13	0.16	0.21	7.3	0.24	0.17	7.3
相对标准偏差 RSD_4 (%)		2.5	8.4	4.4	6.4	2.4	3.5	6.4
相对偏差最大绝对值 (%)		3.2	10.6	4.4	8.4	3.2	3.6	8.4
注 1：生活污水——生活污水加标样品。 注 2：下标 4 为实验室编号。								

附表 1-29 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：2022.01

平行样编号		电热板消解法				微波消解法		
		生活污水E	电镀工业废水F	电镀工业废水G	电镀工业废水H	生活污水I	电镀工业废水G	电镀工业废水H
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	4.74	2.36	5.17	93.8	9.15	5.11	109
	2	4.79	2.08	4.78	96.8	9.29	5.04	113
	3	5.04	2.11	4.9	104	9.38	4.82	121
	4	4.69	1.97	4.59	105	9.49	4.79	109
	5	5.13	2.21	4.75	96.6	9.55	5.13	101
	6	5.02	2.05	4.89	97.9	10.1	4.76	98.7
平均值 \bar{x}_5 ($\mu\text{g/L}$)		4.9	2.1	4.8	99.0	9.5	4.9	109
标准偏差 S_5 ($\mu\text{g/L}$)		0.18	0.14	0.19	4.5	0.33	0.17	8.1
相对标准偏差 RSD_5 (%)		3.7	6.7	4.0	4.5	3.5	3.5	7.4
相对偏差最大绝对值 (%)		4.5	9.0	5.9	5.6	1.2	3.7	10.2

注 1：生活污水——生活污水加标样品。
注 2：下标 5 为实验室编号。

附表 1-30 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：2022.1

平行样编号		电热板消解法				微波消解法		
		生活污水E	电镀工业废水F	电镀工业废水G	电镀工业废水H	生活污水I	电镀工业废水G	电镀工业废水H
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	4.82	2.34	5.38	103	10.2	4.88	123
	2	5.21	2.47	5.45	113	9.85	4.74	113
	3	5.14	2.43	5.33	111	9.34	4.73	121
	4	5.01	2.27	5.18	99	9.56	4.85	108
	5	5.11	2.33	5.14	109	9.71	5.01	107
	6	5.12	1.87	4.92	103	9.55	4.67	125
平均值 \bar{x}_6 ($\mu\text{g/L}$)		5.1	2.3	5.2	106	9.7	4.8	116
标准偏差 S_6 ($\mu\text{g/L}$)		0.14	0.22	0.19	5.5	0.30	0.12	7.9
相对标准偏差 RSD_6 (%)		2.7	9.6	3.7	5.2	3.1	2.5	6.8
相对偏差最大绝对值 (%)		3.9	13.8	5.1	6.6	4.4	3.5	7.8
注 1：生活污水——生活污水加标样品。 注 2：下标 6 为实验室编号。								

1.4 方法正确度测试数据

1.4.1 有证标准物质测定结果汇总

6 家实验室对银质量浓度为 $348 \mu\text{g/L} \pm 18 \mu\text{g/L}$ 的有证标准物质 204209 逐级稀释后重复测定 6 次，计算相对误差。结果见附表 1-31~附表 1-36。

附表 1-31 有证标准物质测试数据

验证单位：江苏省环境监测中心

测试日期：2021.12

平行样编号	有证标准物质 (204209)	
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	341
	2	338
	3	332

平行样编号		有证标准物质 (204209)
	4	344
	5	331
	6	345
平均值 \bar{x} ($\mu\text{g/L}$)		339
有证标准物质浓度 μ ($\mu\text{g/L}$)		348 ± 18
相对误差 RE (%)		-2.7

附表 1-32 有证标准物质测试数据表

验证单位: 江苏省南京环境监测中心

测试日期: 2021.12

平行样编号		有证标准物质 (204209)
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	358
	2	364
	3	362
	4	354
	5	363
	6	356
平均值 \bar{x} ($\mu\text{g/L}$)		360
有证标准物质浓度 μ ($\mu\text{g/L}$)		348 ± 18
相对误差 RE (%)		+3.3

附表1-33 有证标准物质测试数据表

验证单位: 江苏省镇江环境监测中心

测试日期: 2021.12

平行样编号		有证标准物质 (204209)
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	354
	2	331
	3	352
	4	334
	5	348
	6	335
平均值 \bar{x} ($\mu\text{g/L}$)		342

有证标准物质浓度 μ ($\mu\text{g/L}$)	348 \pm 18
相对误差 RE (%)	-1.6

附表 1-34 有证标准物质测试数据表

验证单位: 江苏省泰州环境监测中心

测试日期: 2021.12

平行样编号		有证标准物质 (204209)
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	324
	2	331
	3	362
	4	336
	5	335
	6	337
平均值 \bar{x} ($\mu\text{g/L}$)		338
有证标准物质浓度 μ ($\mu\text{g/L}$)		348 \pm 18
相对误差 RE (%)		-3.0

附表 1-35 有证标准物质测试数据表

验证单位: 辽宁省大连生态环境监测中心

测试日期: 2022.01

平行样编号		有证标准物质 (204209)
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	359
	2	355
	3	349
	4	345
	5	362
	6	363
平均值 \bar{x} ($\mu\text{g/L}$)		356
有证标准物质浓度 μ ($\mu\text{g/L}$)		348 \pm 18
相对误差 RE (%)		+2.2

附表1-36 有证标准物质测试数据表

验证单位: 常州市疾病预防控制中心

测试日期： 2022. 1

平行样编号		有证标准物质 (204209)
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	334
	2	345
	3	352
	4	339
	5	352
	6	335
平均值 \bar{x} ($\mu\text{g/L}$)		343
有证标准物质浓度 μ ($\mu\text{g/L}$)		348 ± 18
相对误差 RE (%)		-1.5

1.4.2 实际样品加标测试数据汇总

(1) 可溶性银

6家实验室对可溶性银未检出，加标浓度分别为 5.0 $\mu\text{g/L}$ 和 10.0 $\mu\text{g/L}$ 的地表水和地下水统一实际样品进行 6 次重复加标分析。测试数据见表 1-37~表 1-42。

附表1-37 实际样品加标测试数据

验证单位： 江苏省环境监测中心

测试日期： 2021. 12

平行样编号		实际样品							
		地表水J (加标5.0 $\mu\text{g/L}$)		地下水K (加标5.0 $\mu\text{g/L}$)		地表水J (加标10.0 $\mu\text{g/L}$)		地下水K (加标10.0 $\mu\text{g/L}$)	
		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	ND	5.03	ND	4.87	ND	9.21	ND	9.51
	2	ND	4.56	ND	4.75	ND	10.5	ND	9.43
	3	ND	4.56	ND	4.74	ND	9.87	ND	9.37
	4	ND	4.67	ND	5.08	ND	9.76	ND	9.29
	5	ND	4.89	ND	5.03	ND	9.45	ND	9.55
	6	ND	4.87	ND	4.84	ND	9.86	ND	9.24
平均值 \bar{x}_1 、 \bar{y}_1		ND	4.76	ND	4.89	ND	9.78	ND	9.40
加标量 μ ($\mu\text{g/L}$)		5.00		5.00		10.0		10.0	
平均加标回收率 P (%)		95.2		97.8		97.8		94.0	
最小加标回收率 (%)		91.2		94.8		94.5		92.4	

最大加标回收率 (%)	101	102	105	95.5
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 1-38 实际样品加标测试数据 (可溶性银)

验证单位: 江苏省南京环境监测中心

测试日期: 2021.12

平行样编号		实际样品							
		地表水J (加标5.0 µg/L)		地下水K (加标5.0 µg/L)		地表水J (加标10.0 µg/L)		地下水K (加标10.0 µg/L)	
		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	ND	4.54	ND	4.63	ND	9.57	ND	9.76
	2	ND	4.66	ND	4.58	ND	9.45	ND	9.45
	3	ND	4.73	ND	4.66	ND	9.47	ND	9.97
	4	ND	4.51	ND	4.87	ND	9.43	ND	9.77
	5	ND	4.65	ND	4.54	ND	9.51	ND	9.81
	6	ND	4.73	ND	4.97	ND	9.77	ND	9.56
平均值 \bar{x}_2, \bar{y}_2 (µg/L)		ND	4.64	ND	4.71	ND	9.53	ND	9.72
加标量 μ (µg/L)		5.00		5.00		10.0		10.0	
平均加标回收率 P_2 (%)		92.8		94.2		95.3		97.2	
最小加标回收率 (%)		90.8		91.6		94.3		94.5	
最大加标回收率 (%)		94.6		99.4		97.7		99.7	
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 1-39 实际样品加标测试数据 (可溶性银)

验证单位: 江苏省镇江环境监测中心

测试日期: 2021.12

平行样编号		实际样品							
		地表水J (加标5.0 µg/L)		地下水K (加标5.0 µg/L)		地表水J (加标10.0 µg/L)		地下水K (加标10.0 µg/L)	
		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	ND	5.13	ND	5.19	ND	10.3	ND	9.94
	2	ND	4.89	ND	5.34	ND	11.1	ND	9.96

平行样编号		实际样品							
		地表水J (加标5.0 µg/L)		地下水K (加标5.0 µg/L)		地表水J (加标10.0 µg/L)		地下水K (加标10.0 µg/L)	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
	3	ND	5.03	ND	5.13	ND	9.87	ND	10.1
	4	ND	5.11	ND	5.08	ND	10.7	ND	9.56
	5	ND	5.24	ND	5.12	ND	9.97	ND	9.57
	6	ND	5.17	ND	5.33	ND	9.73	ND	9.64
平均值 \bar{x}_3 、 \bar{y}_3 (µg/L)		ND	5.1	ND	5.2	ND	10.3	ND	9.8
加标量 μ (µg/L)		5.00		5.00		10.0		10.0	
平均加标回收率 P_3 (%)		102		104		103		98.0	
最小加标回收率 (%)		97.8		102		98.7		95.6	
最大加标回收率 (%)		105		107		111		101	
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 1-40 实际样品加标测试数据 (可溶性银)

验证单位: 江苏省泰州环境监测中心

测试日期: 2021.12

平行样编号		实际样品							
		地表水J (加标5.0 µg/L)		地下水K (加标5.0 µg/L)		地表水J (加标10.0 µg/L)		地下水K (加标10.0 µg/L)	
		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	ND	5.09	ND	5.23	ND	9.84	ND	9.87
	2	ND	5.11	ND	5.09	ND	9.77	ND	9.78
	3	ND	5.22	ND	4.99	ND	9.69	ND	10.7
	4	ND	5.13	ND	5.06	ND	10.5	ND	11.2
	5	ND	5.07	ND	5.12	ND	10.7	ND	10.9
	6	ND	5.25	ND	5.27	ND	9.91	ND	9.95
平均值 \bar{x}_4 、 \bar{y}_4 (µg/L)		ND	5.15	ND	5.13	ND	10.1	ND	10.4
加标量 μ (µg/L)		5.00		5.00		10.0		10.0	
平均加标回收率 P_4 (%)		103		103		101		104	
最小加标回收率 (%)		101		99.8		96.9		97.8	
最大加标回收率 (%)		105		105		107		112	

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1-41 实际样品加标测试数据 (可溶性银)

验证单位: 辽宁省大连生态环境监测中心

测试日期: 2022.01

平行样编号		实际样品							
		地表水J (加标5.0 µg/L)		地下水K (加标5.0 µg/L)		地表水J (加标10.0 µg/L)		地下水K (加标10.0 µg/L)	
		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	ND	4.53	ND	4.79	ND	9.47	ND	9.58
	2	ND	4.67	ND	4.86	ND	9.65	ND	9.72
	3	ND	5.13	ND	5.04	ND	8.91	ND	10.1
	4	ND	4.87	ND	4.58	ND	9.12	ND	9.16
	5	ND	4.77	ND	4.89	ND	9.35	ND	9.78
	6	ND	4.89	ND	5.05	ND	9.41	ND	10.1
平均值 \bar{x}_5 、 \bar{y}_5 (µg/L)		ND	4.81	ND	4.87	ND	9.32	ND	9.74
加标量 μ (µg/L)		5.00		5.00		10.0		10.0	
平均加标回收率 P_5 (%)		96.2		97.4		93.2		97.4	
最小加标回收率 (%)		90.6		91.6		89.1		95.8	
最大加标回收率 (%)		103		101		96.5		101	
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1-42 实际样品加标测试数据 (可溶性银)

验证单位: 常州市疾病预防控制中心

测试日期: 2022.1

平行样编号		实际样品							
		地表水J (加标5.0 µg/L)		地下水K (加标5.0 µg/L)		地表水J (加标10.0 µg/L)		地下水K (加标10.0 µg/L)	
		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	ND	4.87	ND	5.04	ND	9.13	ND	10.8
	2	ND	4.56	ND	4.56	ND	9.27	ND	11.3
	3	ND	5.09	ND	4.76	ND	9.12	ND	10.8

平行样编号		实际样品							
		地表水J (加标5.0 µg/L)		地下水K (加标5.0 µg/L)		地表水J (加标10.0 µg/L)		地下水K (加标10.0 µg/L)	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
	4	ND	4.84	ND	4.78	ND	9.46	ND	9.78
	5	ND	5.11	ND	5.02	ND	9.23	ND	9.56
	6	ND	4.75	ND	4.69	ND	9.42	ND	9.57
平均值 \bar{x}_6 、 \bar{y}_6 (µg/L)		ND	4.87	ND	4.81	ND	9.27	ND	10.3
加标量 μ (µg/L)		5.00		5.00		10.0		10.0	
平均加标回收率 P_6 (%)		97.4		96.2		92.7		103	
最小加标回收率 (%)		91.2		91.2		91.2		95.6	
最大加标回收率 (%)		102		101		94.2		113	
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) 总银

6家实验室采用电热板消解法分别对总银未检出,加标浓度为5.0 µg/L的生活污水统一加标样品和3种总银平均测定浓度分别为2.2 µg/L、5.1 µg/L和110 µg/L,加标浓度分别为5.0 µg/L、5.0 µg/L和60.0 µg/L的电镀工业废水实际样品进行6次重复加标分析。测试数据见表1-43~表1-48。

6家实验室采用微波消解法对总银未检出,加标浓度为10.0 µg/L生活污水统一加标样品和2种总银平均测定浓度分别为5.1 µg/L和110 µg/L,加标浓度分别为5.0 µg/L和100 µg/L的电镀工业废水实际样品进行6次重复加标分析。测试数据见附表1-49~附表1-54。

附表1-43 实际样品加标测试数据(电热板消解法)

验证单位: 江苏省环境监测中心

测试日期: 2021.12

平行样编号		实际样品							
		生活污水L		电镀工业废水F		电镀工业废水G		电镀工业废水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	ND	4.77	2.47	6.97	5.29	11.2	104	160
	2	ND	4.98	2.39	7.18	5.36	11.0	103	157
	3	ND	4.46	2.41	6.97	5.19	9.85	114	160
	4	ND	5.04	2.25	7.04	5.22	10.5	117	172
	5	ND	5.12	2.09	6.48	5.44	9.93	115	177

平行样编号		实际样品							
		生活污水L		电镀工业废水F		电镀工业废水G		电镀工业废水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
	6	ND	4.78	2.51	7.22	4.94	10.3	106	166
平均值 \bar{x}_1 、 \bar{y}_1 ($\mu\text{g/L}$)		ND	4.86	2.35	6.98	5.24	10.5	110	165
加标量 μ ($\mu\text{g/L}$)		5.00		5.00		5.00		60.0	
平均加标回收率 P (%)		97.2		93.0		105		91.7	
最小加标回收率 (%)		89.2		87.8		89.8		76.7	
最大加标回收率 (%)		102		95.8		118		103	
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 1-44 实际样品加标测试数据 (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: 2021.12

平行样编号		实际样品							
		生活污水L		电镀工业废水F		电镀工业废水G		电镀工业废水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	ND	4.52	2.21	6.57	5.29	10	103	163
	2	ND	4.43	2.17	6.89	5.36	10.1	107	168
	3	ND	4.51	2.12	7.05	5.19	10.2	112	172
	4	ND	4.66	2.12	6.98	5.22	10.4	110	164
	5	ND	4.87	2.15	6.87	5.44	9.89	105	161
	6	ND	4.57	2.18	7.13	4.94	10.3	111	163
平均值 \bar{x}_2 、 \bar{y}_2 ($\mu\text{g/L}$)		ND	4.59	2.16	6.92	5.24	10.1	108	165
加标量 μ ($\mu\text{g/L}$)		5.00		5.00		5.00		60.0	
平均加标回收率 P_2 (%)		91.8		95.2		97.2		95.3	
最小加标回收率 (%)		88.6		87.2		89.0		86.7	
最大加标回收率 (%)		97.4		99.0		107		102	
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 1-45 实际样品加标测试数据 (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：2021.12

平行样编号		实际样品							
		生活污水L		电镀工业废水F		电镀工业废水G		电镀工业废水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	ND	5.09	2.33	6.98	5.41	10.5	112	158
	2	ND	5.11	2.27	7.11	5.28	9.18	97.9	151
	3	ND	5.04	2.38	6.84	4.8	10.4	99.6	165
	4	ND	5.09	2.31	6.54	4.94	9.8	102	163
	5	ND	4.85	2.44	7.22	5.3	10.1	113	158
	6	ND	5.05	2.41	7.14	5.36	9.87	104	169
平均值 \bar{x}_3 、 \bar{y}_3 ($\mu\text{g/L}$)		ND	5.04	2.36	6.97	5.18	9.97	105	161
加标量 μ ($\mu\text{g/L}$)		5.00		5.00		5.00		60.0	
平均加标回收率 P_3 (%)		101		92.2		95.8		93.3	
最小加标回收率 (%)		97.0		84.6		78.0		77.0	
最大加标回收率 (%)		102		96.8		112		109	
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 1-46 实际样品加标测试数据 (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：2021.12

平行样编号		实际样品							
		生活污水L		电镀工业废水F		电镀工业废水G		电镀工业废水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	ND	4.98	1.84	6.26	4.66	9.63	117	170
	2	ND	5.04	1.81	6.53	4.77	9.8	116	169
	3	ND	5.13	2.24	6.59	5.04	9.91	114	172
	4	ND	5.11	1.83	6.37	5.09	10.3	107	167
	5	ND	5.07	1.94	6.58	4.89	9.78	119	163
	6	ND	5.21	1.84	6.61	4.55	9.78	103	165
平均值 \bar{x}_4 、 \bar{y}_4 ($\mu\text{g/L}$)		ND	5.09	1.92	6.49	4.83	9.87	113	168
加标量 μ ($\mu\text{g/L}$)		5.00		5.00		5.00		60.0	

平均加标回收率 P_4 (%)	102	91.4	101	91.7
最小加标回收率 (%)	99.6	87.0	97.4	73.3
最大加标回收率 (%)	104	95.4	105	103
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 1-47 实际样品加标测试数据 (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: 2022.01

平行样编号		实际样品							
		生活污水L		电镀工业废水F		电镀工业废水G		电镀工业废水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	ND	4.54	2.36	6.54	5.17	9.92	93.8	158
	2	ND	4.76	2.08	6.76	4.78	9.37	96.8	155
	3	ND	4.99	2.11	6.77	4.9	9.93	104	161
	4	ND	4.65	1.97	6.65	4.59	9.44	105	161
	5	ND	5.11	2.21	6.83	4.75	9.35	96.6	156
	6	ND	4.79	2.05	6.59	4.89	9.54	97.9	157
平均值 \bar{x}_5 、 \bar{y}_5 ($\mu\text{g/L}$)		ND	4.81	2.13	6.7	4.85	9.59	99	158
加标量 μ ($\mu\text{g/L}$)		5.00		5.00		5.00		60.0	
平均加标回收率 P_5 (%)		96.1		91.2		94.8		98.3	
最小加标回收率 (%)		90.8		83.6		92		93	
最大加标回收率 (%)		102		93.6		101		107	
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 1-48 实际样品加标测试数据 (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: 2022.1

平行样编号		实际样品							
		生活污水L		电镀工业废水F		电镀工业废水G		电镀工业废水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

平行样编号		实际样品							
		生活污水L		电镀工业废水F		电镀工业废水G		电镀工业废水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	ND	4.55	2.34	6.87	5.38	10.9	103	176
	2	ND	5.12	2.47	7.03	5.45	11.2	113	161
	3	ND	5.09	2.43	6.71	5.33	10.8	111	166
	4	ND	5.13	2.27	6.78	5.18	9.97	99	149
	5	ND	4.89	2.33	6.96	5.14	10.3	109	159
	6	ND	5.01	1.87	6.49	4.92	9.92	103	152
平均值 \bar{x}_6 、 \bar{y}_6 ($\mu\text{g/L}$)		ND	4.97	2.28	6.81	5.23	10.5	106	160
加标量 μ ($\mu\text{g/L}$)		5.00		5.00		5.00		60.0	
平均加标回收率 P_6 (%)		99.4		90.5		105		90.0	
最小加标回收率 (%)		91.0		85.6		95.8		80.0	
最大加标回收率 (%)		103		92.6		110		122	
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 1-49 实际样品加标测试数据 (微波消解法)

验证单位: 江苏省环境监测中心

测试日期: 2021.12

平行样编号		实际样品					
		生活污水L		电镀工业废水G		电镀工业废水H	
		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	ND	10.6	5.31	10.3	113	201
	2	ND	9.97	5.16	10.6	99	206
	3	ND	9.88	5.21	9.97	97.6	184
	4	ND	9.67	4.87	10.8	108	198
	5	ND	10.9	4.45	9.74	103	197
	6	ND	9.73	5.11	9.38	107	211
平均值 \bar{x}_1 、 \bar{y}_1 ($\mu\text{g/L}$)		ND	10.1	5.02	10.1	105	200
加标量 μ ($\mu\text{g/L}$)		10.0		5.00		100	
平均加标回收率 P_1 (%)		101		102		95.0	
最小加标回收率 (%)		96.7		85.4		86.4	
最大加标回收率 (%)		109		119		107	

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1-50 实际样品加标测试数据 (微波消解法)

验证单位: 江苏省南京环境监测中心

测试日期: 2021.12

平行样编号		实际样品					
		生活污水L		电镀工业废水G		电镀工业废水H	
		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	ND	9.74	5.07	9.9	113	201
	2	ND	9.53	5.17	10.7	121	211
	3	ND	9.41	4.89	9.47	98	205
	4	ND	9.37	5.03	9.43	115	209
	5	ND	9.86	5.06	9.74	107	195
	6	ND	10.2	5.21	9.93	104	199
平均值 \bar{x}_2 、 \bar{y}_2 ($\mu\text{g/L}$)		ND	9.65	5.07	9.86	110	203
加标量 μ ($\mu\text{g/L}$)		10.0		5.00		100	
平均加标回收率 P_2 (%)		96.5		95.8		93.0	
最小加标回收率 (%)		93.7		88.0		88.0	
最大加标回收率 (%)		102		111		107	
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1-51 实际样品加标测试数据 (微波消解法)

验证单位: 江苏省镇江环境监测中心

测试日期: 2021.12

平行样编号		实际样品					
		生活污水L		电镀工业废水G		电镀工业废水H	
		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	ND	9.29	5.21	9.97	112	214
	2	ND	9.38	5.22	9.06	104	215
	3	ND	9.67	5.18	9.73	109	207
	4	ND	9.53	5.02	10.6	111	202
	5	ND	9.47	5.05	10.1	123	218

平行样编号		实际样品					
		生活污水L		电镀工业废水G		电镀工业废水H	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
	6	ND	9.38	5.09	9.54	114	199
平均值 \bar{x}_3 、 \bar{y}_3 ($\mu\text{g/L}$)		ND	9.45	5.13	9.83	112	209
加标量 μ ($\mu\text{g/L}$)		10.0		5.00		100	
平均加标回收率 P_3 (%)		94.5		94.0		97.0	
最小加标回收率 (%)		92.9		76.8		85	
最大加标回收率 (%)		96.7		112		111	
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1-52 实际样品加标测试数据 (微波消解法)

验证单位: 江苏省泰州环境监测中心

测试日期: 2021.12

平行样编号		实际样品					
		生活污水L		电镀工业废水G		电镀工业废水H	
		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	ND	9.48	4.86	9.19	117	206
	2	ND	9.24	4.67	9.24	122	211
	3	ND	9.71	5.04	9.65	114	207
	4	ND	9.38	4.69	9.48	107	205
	5	ND	9.52	4.77	9.48	119	207
	6	ND	9.47	4.55	8.87	103	189
平均值 \bar{x}_4 、 \bar{y}_4 ($\mu\text{g/L}$)		ND	9.47	4.76	9.32	114	204
加标量 μ ($\mu\text{g/L}$)		10.0		5.00		100	
平均加标回收率 P_4 (%)		94.7		91.1		90.0	
最小加标回收率 (%)		92.4		86.4		86.0	
最大加标回收率 (%)		97.1		95.8		98.0	
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1-53 实际样品加标测试数据 (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： 2022.01

平行样编号		实际样品					
		生活污水L		电镀工业废水G		电镀工业废水H	
		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	ND	9.21	5.11	11.4	109	213
	2	ND	9.44	5.04	9.52	113	201
	3	ND	9.18	4.82	9.72	121	208
	4	ND	9.22	4.79	9.23	109	197
	5	ND	9.14	5.13	9.88	101	195
	6	ND	9.37	4.76	9.23	98.7	187
平均值 \bar{x}_5 、 \bar{y}_5 ($\mu\text{g/L}$)		ND	9.26	4.94	9.83	109	200
加标量 μ ($\mu\text{g/L}$)		10.0		5.00		100	
平均加标回收率 P_5 (%)		92.6		97.8		91.6	
最小加标回收率 (%)		91.4		88.8		88.0	
最大加标回收率 (%)		94.4		126		104	
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1-54 实际样品加标测试数据 (微波消解法)

验证单位: 常州市疾病预防控制中心

测试日期: 2022.1

平行样编号		实际样品					
		生活污水L		电镀工业废水G		电镀工业废水H	
		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	ND	9.35	4.88	9.43	123	211
	2	ND	9.08	4.74	9.75	113	204
	3	ND	9.26	4.73	9.37	121	206
	4	ND	9.21	4.85	10.3	108	198
	5	ND	9.07	5.01	11.3	107	195
	6	ND	9.31	4.67	9.84	125	218
平均值 \bar{x}_6 、 \bar{y}_6 ($\mu\text{g/L}$)		ND	9.21	4.81	10	116	205
加标量 μ ($\mu\text{g/L}$)		10.0		5.00		100	
平均加标回收率 P_6 (%)		92.1		104		89.2	

最小加标回收率 (%)	90.7	91.0	85.0
最大加标回收率 (%)	93.5	126	93
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。

附表 2-1 检出限测试数据汇总表

实验室 编号	试 样								
	计算的方法 检出限 (μg/L)		仪器检出 限 (μg/L)	比值 (测定均值/检出限)		确定方法检出限 (μg/L)		测定下限 (μg/L)	
	可溶性银	总银	可溶性银/ 总银	可溶性银	总银	可溶 性银	总银	可溶 性银	总银
1	0.24	0.31	0.08	3.4	4.0	0.3	0.4	1.2	1.6
2	0.19	0.27	0.08	3.8	4.9	0.2	0.3	0.8	1.2
3	0.25	0.35	0.11	3.9	3.9	0.3	0.4	1.2	1.6
4	0.21	0.32	0.11	3.0	4.6	0.3	0.4	1.2	1.6
5	0.25	0.28	0.12	3.7	4.2	0.3	0.3	1.2	1.2
6	0.22	0.34	0.09	3.0	4.1	0.3	0.4	1.2	1.6

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 家实验室计算的可溶性银方法检出限在 0.19 μg/L~0.25 μg/L 之间; 计算的总银方法检出限在 0.27 μg/L~0.35 μg/L 之间。各实验室采用的空白加标样品可溶性银和总银的平均测定浓度与计算的可溶性银和总银的方法检出限比值分别为 3.0~3.9 和 3.9~4.9, 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。6 家实验室参加验证的仪器检出限为 0.08 μg/L~0.12 μg/L。在没有离群值的情况下, 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。最终方法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。

确定本标准可溶性银的方法检出限为 0.3 μg/L, 测定下限为 1.2 μg/L; 总银的方法检出限为 0.4 μg/L, 测定下限为 1.6 μg/L。

2.2 方法精密度数据汇总

精密度结果汇总见附表 2-2~附表 2-8。

附表 2-2 标准溶液精密度测试数据汇总表

实验室 编号	浓度 (2.00 µg/L)			浓度 (6.00 µg/L)			浓度 (8.00 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} (µg/L)	S_i (µg/L)	RSD _i (%)
1	2.1	0.08	3.8	6.0	0.23	3.8	8.2	0.12	1.5
2	2.1	0.06	2.9	5.8	0.15	2.6	7.8	0.18	2.3
3	2.1	0.05	2.4	6.1	0.14	2.3	8.1	0.19	2.3
4	2.0	0.08	4.0	5.8	0.15	2.6	7.9	0.15	1.9
5	1.9	0.07	3.7	5.7	0.16	2.8	7.7	0.15	1.9
6	1.9	0.07	3.7	6.2	0.20	3.2	7.9	0.24	3.0
\bar{x} (µg/L)	2.0			5.9			7.9		
S' (µg/L)	0.08			0.20			0.19		
RSD' (%)	5.0			3.4			2.4		
重复性限 r (µg/L)	0.2			0.5			0.5		
再现性限 R (µg/L)	0.3			0.7			0.7		

结论：6家实验室对银质量浓度分别为2.00 µg/L、6.00 µg/L和8.00 µg/L的统一标准溶液重复测定6次：实验室内相对标准偏差分别为2.4%~4.0%、2.3%~3.8%和1.7%~3.0%，实验室内相对标准偏差分别为5.0%、3.4%和2.4%；重复性限分别为0.2 µg/L、0.5 µg/L和0.5 µg/L，再现性限分别为0.3 µg/L、0.7 µg/L和0.7 µg/L。

附表 2-3 实际样品精密度测试数据汇总表

实验室编 号	地表水A (加标量5.0 µg/L)			地下水B (加标量5.0 µg/L)		
	\bar{x}_i (µg/L)	S_i (µg/L)	RSD _i (%)	\bar{x}_i (µg/L)	S_i (µg/L)	RSD _i (%)
1	4.6	0.16	3.5	4.7	0.16	3.4
2	5.0	0.11	2.2	4.8	0.14	2.9
3	5.1	0.13	2.5	5.2	0.12	2.3
4	4.7	0.24	5.1	5.1	0.19	3.7
5	4.8	0.2	4.2	4.9	0.21	4.3
6	4.8	0.17	3.5	4.7	0.22	4.7
\bar{x} (µg/L)	4.8			4.9		
S' (µg/L)	0.19			0.21		
RSD' (%)	4.0			4.3		

实验室编号	地表水A (加标量5.0 µg/L)			地下水B (加标量5.0 µg/L)		
	\bar{x}_i (µg/L)	S_i (µg/L)	RSD _i (%)	\bar{x}_i (µg/L)	S_i (µg/L)	RSD _i (%)
重复性限 r (µg/L)	0.5			0.5		
再现性限 R (µg/L)	0.7			0.7		

附表 2-4 实际样品精密度测试数据汇总表

实验室编号	地表水 C(加标量 10.0 µg/L)			地下水 D (加标量 10.0 µg/L)			生活污水 E(加标量 5.0 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 (%)
1	10.2	0.38	3.7	9.8	0.29	3.0	4.9	0.17	3.5
2	9.7	0.25	2.6	9.6	0.22	2.3	5.3	0.11	2.1
3	10.4	0.20	1.9	10.4	0.29	2.8	5.0	0.17	3.4
4	9.5	0.18	1.9	10.5	0.40	3.8	5.1	0.13	2.5
5	9.8	0.39	4.0	9.4	0.23	2.4	4.9	0.18	3.7
6	9.5	0.32	3.4	9.3	0.16	1.7	5.1	0.14	2.7
\bar{x}	9.8			9.8			5.1		
S' (µg/L)	0.37			0.51			0.15		
RSD (%)	3.7			5.2			2.9		
重复性限 r (µg/L)	0.8			0.8			0.4		
再现性限 R (µg/L)	1.3			1.6			0.6		

结论: 6家实验室对可溶性银平均测定浓度分别为5.0 µg/L和10.0 µg/L的地表水和地下水统一加标样品重复测定6次: 实验室内相对标准偏差分别为2.2%~5.1%、2.3%~4.7%、1.9%~4.0%和1.7%~3.8%, 实验室间相对标准偏差分别为4.0%、4.3%、3.7%和5.2%; 重复性限分别为0.5 µg/L、0.5 µg/L、0.8 µg/L和0.8 µg/L, 再现性限分别为0.7 µg/L、0.7 µg/L、1.3 µg/L和1.6 µg/L。

附表 2-5 实际样品精密度测试数据汇总表 (电热板消解法)

实验室编号	电镀废水F (2.2 µg/L)			电镀废水G (5.1 µg/L)			电镀废水H (110 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 (%)
1	2.4	0.16	6.7	5.2	0.17	3.3	110	6.2	5.6
2	2.2	0.13	5.9	5.2	0.17	3.3	108	3.6	3.3
3	2.3	0.10	4.3	5.2	0.25	4.8	105	6.4	6.1

实验室 编号	电镀废水F (2.2 µg/L)			电镀废水G (5.1 µg/L)			电镀废水H (110 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 (%)
4	1.9	0.16	8.4	4.8	0.21	4.4	114	7.3	6.4
5	2.1	0.14	6.7	4.8	0.19	4.0	99.0	4.5	4.5
6	2.3	0.22	9.6	5.2	0.19	3.7	106	5.5	5.2
\bar{x} (µg/L)	2.2			5.1			107		
S' (µg/L)	0.18			0.21			5.1		
RSD' (%)	8.2			4.1			4.8		
重复性限 r (µg/L)	0.4			0.6			16		
再现性限 R (µg/L)	0.6			0.8			20		

结论：6家实验室采用电热板消解法对总银平均测定浓度为5.0 µg/L生活污水统一加标样品和总银平均测定浓度分别为2.2 µg/L、5.1 µg/L和110 µg/L的电镀工业废水统一实际样品重复测定6次：实验室内相对标准偏差分别为2.1%~3.7%、4.3%~9.6%、3.3%~4.8%和3.3%~6.4%，实验室内相对标准偏差分别为2.9%、8.2%、4.1%和4.8%；重复性限分别为0.4 µg/L、0.4 µg/L、0.6 µg/L和16 µg/L，再现性限分别为0.6 µg/L、0.6 µg/L、0.8 µg/L和20 µg/L。

附表 2-6 实际样品精密度测试数据汇总表（微波消解法）

实验室编 号	生活污水I(加标量10.0 µg/L)			电镀废水G (5.1 µg/L)			电镀废水H (110 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 (%)
1	9.7	0.25	2.6	4.6	0.16	3.5	105	5.8	5.5
2	10.3	0.48	4.7	5.1	0.11	2.2	110	8.0	7.3
3	9.9	0.17	1.7	5.1	0.09	1.8	112	6.3	5.6
4	10.1	0.24	2.4	4.8	0.17	3.5	114	7.3	6.4
5	9.5	0.33	3.5	4.9	0.17	3.5	109	8.1	7.4
6	9.7	0.30	3.1	4.8	0.12	2.5	116	7.9	6.8
\bar{X} (µg/L)	9.9			4.9			111		
S' (µg/L)	0.29			0.19			3.9		
RSD' (%)	2.9			3.9			3.5		
重复性限 r (µg/L)	0.9			0.4			20		
再现性限 R (µg/L)	1.1			0.7			22		

结论：6家实验室采用微波消解法对总银平均测定浓度为10.0 µg/L生活污水统一加标样

品和总银平均测定浓度分别为5.1 μg/L和110 μg/L的电镀工业废水统一实际样品重复测定6次：实验室内相对标准偏差分别为1.7%~4.7%、1.8%~3.5%和5.5%~7.4%，实验室间相对标准偏差分别为2.9%、3.9%和3.5%；重复性限分别为0.9 μg/L、0.4 μg/L和20 μg/L，再现性限分别为1.1 μg/L、0.7 μg/L和22 μg/L。

附表 2-7 平行双样相对偏差最大绝对值汇总表

实验室编号	平行双样相对偏差最大绝对值 (%)			
	地表水 A	地下水 B	地表水 C	地下水 D
1	4.7	3.7	4.5	4.6
2	3.0	4.2	3.3	2.9
3	3.6	2.9	2.4	2.9
4	7.1	4.9	2.6	4.5
5	3.9	4.5	5.2	3.3
6	4.9	6.1	4.5	2.1
相对偏差 Max (%)	7.1	6.1	5.2	4.5

附表 2-8 平行双样相对偏差最大绝对值 (%) 汇总表

实验室 编号	电热板消解				微波消解		
	生活污水 E	电镀工业 废水F	电镀工业 废水G	电镀工业 废水H	生活污 水 I	电镀工业废 水G	电镀工业废 水H
1	4.1	9.1	4.8	6.4	3.6	4.4	7.3
2	2.7	7.0	4.8	4.2	5.1	3.2	10.5
3	3.4	5.6	6.0	7.2	2.3	2.0	8.4
4	3.2	10.6	4.4	8.4	3.2	3.6	8.4
5	4.5	8.6	5.9	5.6	4.9	3.7	10.2
6	3.9	13.8	5.1	6.6	4.4	3.5	7.8
相对偏差 Max (%)	4.1	13.8	6.0	8.4	5.1	4.4	10.5

结论：统计分析了 6 家实验室内的相对偏差最大绝对值，再取 6 家实验室中的最大值，6 种统一实际样品的相对偏差最大绝对值范围分别为 4.5%~7.1%(可溶性银)、4.1%~13.8% (总银，电热板消解法)和 4.4%~10.5% (总银，微波消解法)，综合考虑各地仪器和实验室的实际情况，本标准推荐平行双样测定的相对偏差应在±20%以内。

2.3 方法正确度数据汇总

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2-9。

附表 2-9 有证标准物质测试数据汇总表

实验室编号	204209 (348 μg/L ± 18 μg/L)	
	\bar{x}_i (μg/L)	RE _i (%)
1	339	-2.7
2	360	+3.3
3	342	-1.6
4	338	-3.0
5	356	+2.2
6	343	-1.5
\overline{RE} (%)	-0.6	
S_{RE} (%)	2.6	

结论：6家实验室对银质量浓度为 348 μg/L ± 18 μg/L 的有证标准物质 204209 重复测定 6 次：计算相对误差为 -3.0% ~ 3.3%，相对误差的最终值为 -0.6% ± 5.2%。

2.3.2 实际样品加标测试汇总

(1) 可溶性银

6家实验室分别对 2 种可溶性银未检出，加标浓度分别为 5.0 μg/L 和 10.0 μg/L 的地表水和地下水实际样品进行 6 次重复加标分析。加标测试数据汇总见附表 2-10 和附表 2-13。

(2) 总银

6家实验室采用电热板消解法对总银未检出，加标浓度为 5.0 μg/L 的生活污水统一加标样品和 3 种总银平均测定浓度分别为 2.2 μg/L、5.1 μg/L 和 110 μg/L，加标浓度分别为 5.0 μg/L、5.0 μg/L 和 60.0 μg/L 的电镀工业废水实际样品进行 6 次重复加标分析。

6家实验室采用微波消解法对总银未检出，加标浓度为 10.0 μg/L 的生活污水统一加标样品和 2 种总银平均测定浓度分别为 5.1 μg/L 和 110 μg/L，加标浓度分别为 5.0 μg/L 和 100 μg/L 的电镀工业废水实际样品进行 6 次重复加标分析。

总银加标测试数据汇总见附表 2-11、附表 2-12、附表 2-14 和附表 2-15。

附表 2-10 实际样品加标测试数据汇总表（可溶性银）

实验室编号	地表水 J (加标量 5.0 μg/L)	地下水 K (加标量 5.0 μg/L)	地表水 J (加标量 10.0 μg/L)	地下水 K (加标量 10.0 μg/L)
	P _i (%)	P _i (%)	P _i (%)	P _i (%)
1	95.2	97.8	97.8	94.0
2	92.8	94.2	95.3	97.2
3	102	104	103	98.0
4	103	103	101	104
5	96.2	97.4	93.2	97.4

实验室 编号	地表水 J (加标量 5.0 μg/L)	地下水 K (加标量 5.0 μg/L)	地表水 J (加标量 10.0 μg/L)	地下水 K (加标量 10.0 μg/L)
	P_i (%)	P_i (%)	P_i (%)	P_i (%)
6	97.4	96.2	92.7	103
\bar{P}	97.8	98.8	97.2	98.9
$S_{\bar{P}}$	4.0	3.9	4.2	3.8

结论：6家实验室对可溶性银未检出，加标浓度分别为 5.0 μg/L 和 10.0 μg/L 的地表水和地下水统一加标样品重复测定 6 次：加标回收率分别为 92.8%~103%、94.2%~104%、92.7%~103%和 94.0%~104%，加标回收率最终值分别为 97.8%±8.0%、98.8%±7.8%、97.2%±8.4%和 98.9%±7.6%。

附表 2-11 实际样品加标测试数据汇总表（电热板消解法）

实验室 编号	生活污水 L	电镀工业废水 F	电镀工业废水 G	电镀工业废水 H
	P_i (%)	P_i (%)	P_i (%)	P_i (%)
1	97.2	93.0	105	91.7
2	91.8	95.2	97.2	95.3
3	101	92.2	95.8	93.3
4	102	91.4	101	91.7
5	96.1	91.2	94.8	98.3
6	99.4	90.5	105	90.0
\bar{P}	97.9	92.3	100	93.4
$S_{\bar{P}}$	3.7	1.7	4.8	3.0

结论：6家实验室采用电热板消解法对总银未检出，加标浓度为5.0 μg/L的生活污水统一加标样品和3种总银平均测定浓度分别为2.2 μg/L、5.1 μg/L和110 μg/L，加标浓度分别为5.0 μg/L、5.0 μg/L和60.0 μg/L的电镀工业废水统一加标样品重复测定6次：加标回收率分别为 91.8%~102%、90.5%~95.2%、94.8%~105%和90.0%~98.3%，加标回收率最终值分别为 97.9%±7.4%、92.3%±3.4%、100%±9.6%和93.4%±6.0%。

附表 2-12 实际样品加标测试数据汇总表（微波消解法）

实验室编号	生活污水 L	电镀工业废水 G	电镀工业废水 H
	P_i (%)	P_i (%)	P_i (%)
1	101	102	95.0
2	96.5	95.8	93.0
3	94.5	94.0	97.0
4	94.7	91.2	90.0

实验室编号	生活污水 L	电镀工业废水 G	电镀工业废水 H
	P_i (%)	P_i (%)	P_i (%)
5	92.6	97.8	91.0
6	92.1	104	89.0
\bar{P}	95.2	97.5	92.5
$S_{\bar{P}}$	3.2	4.8	3.1

结论：6家实验室采用微波消解法对总银未检出，加标浓度为10.0 $\mu\text{g/L}$ 的生活污水统一加标样品和2种总银平均测定浓度分别为5.1 $\mu\text{g/L}$ 和110 $\mu\text{g/L}$ ，加标浓度分别为5.0 $\mu\text{g/L}$ 和100 $\mu\text{g/L}$ 的电镀工业废水统一加标样品重复测定6次：加标回收率分别为92.1%~101%、91.2%~104%和89.0%~97.0%，加标回收率最终值分别为95.2% \pm 6.4%、97.5% \pm 9.6%和92.5% \pm 6.2%。

附表 2-13 实际样品加标测试数据汇总表（可溶性银）

实验室编号	地表水 J (加标量 5.00 $\mu\text{g/L}$)		地下水 K (加标量 5.00 $\mu\text{g/L}$)		地表水 J (加标量 10.0 $\mu\text{g/L}$)		地下水 K (加标量 10.0 $\mu\text{g/L}$)	
	P_{Min} (%)	P_{Max} (%)						
1	91.2	101	95.0	102	94.5	105	92.4	95.5
2	90.8	94.6	91.6	99.4	94.3	97.7	94.5	99.7
3	97.8	105	102	107	103	111	95.6	101
4	101	105	99.8	105	96.9	107	97.8	112
5	90.6	103	91.6	101	89.1	96.5	95.8	101
6	91.2	102	91.2	101	91.2	94.6	95.6	113
最小值	91.2	/	91.2	/	89.1	/	91.6	/
最大值	/	105	/	105	/	111	/	112

附表 2-14 实际样品加标测试数据汇总表（电热板消解法）

实验室编号	生活污水L		电镀工业废水F		电镀工业废水G		电镀工业废水H	
	P_{Min} (%)	P_{Max} (%)						
1	89.2	102	87.8	95.8	89.8	118	76.7	103
2	88.6	97.4	87.2	99.0	89.0	107	87.0	102
3	97.0	102	84.6	96.8	78.0	112	77.0	109
4	99.6	104	87.0	95.4	97.4	104	73.3	103
5	90.8	102	83.6	93.6	92.0	101	93.0	107
6	91.0	103	85.6	92.6	95.8	110	80.0	122
最小值	88.6	/	83.6	/	78.0	/	73.3	/

实验室 编号	生活污水L		电镀工业废水F		电镀工业废水G		电镀工业废水H	
	P_{Min} (%)	P_{Max} (%)						
最大值		104	/	99.0	/	118	/	122

附表 2-15 实际样品加标测试数据汇总表（微波消解法）

实验室编号	生活污水L		电镀工业废水G		电镀工业废水H	
	P_{Min} (%)	P_{Max} (%)	P_{Min} (%)	P_{Max} (%)	P_{Min} (%)	P_{Max} (%)
1	96.7	109	85.4	119	86.4	107
2	93.7	102	88.0	111	88.0	107
3	92.9	96.7	76.8	112	85.0	111
4	92.4	97.1	86.4	95.8	86.0	98.0
5	91.4	94.4	88.8	126	88.0	104
6	90.7	93.5	91.0	126	85.0	93.0
最小值	90.7	/	76.8	/	85.0	/
最大值	/	109	/	126	/	111

结论：统计分析每家实验室加标回收率的范围，再取 6 家实验室中的最小值作为下限，6 家实验室中的最大值为上限，6 家实验室加标回收率下限和上限分别为 105%和 112%（可溶性银）、73.3%和 122%（总银，电热板消解法）和 76.8%和 126%（总银，微波消解法）。根据测定结果并综合考虑各地仪器和实验室的实际情况，本标准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

实验室空白数据汇总见附表 2-16。

附表 2-16 实验室空白数据汇总表

实验室编号	空白测定结果 ($\mu\text{g/L}$)
1	0.00~0.11
2	0.09~0.20
3	0.00~0.04
4	0.00~0.08
5	0.10~0.19
6	0.07~0.17

结论：6 家实验室空白测定结果在 0.0 $\mu\text{g/L}$ ~0.20 $\mu\text{g/L}$ 之间，均低于本标准方法检出限。

2.3.4 校准控制指标数据汇总

校准控制指标数据汇总见附表 2-17。

附表 2-17 校准控制指标数据汇总表

实验室编号	标准曲线相关系数 (r)	标准曲线中间浓度点相对误差 (%)
1	0.9969~0.9992	+2.3~+3.1
2	0.9968~0.9985	+4.8~+9.4
3	0.9961~0.9980	+3.5~+6.5
4	0.9976~0.9993	-1.9~+3.5
5	0.9980~0.9990	-3.9~+5.4
6	0.9959~0.9987	-9.0~+4.7

结论：6 家实验室标准曲线相关系数均大于 0.995，中间点浓度测定的相对误差结果均小于±10%。

3 方法验证结论

3.1 方法的检出限、测定下限确定

6 家实验室计算的可溶性银方法检出限在 0.19 $\mu\text{g/L}$ ~0.25 $\mu\text{g/L}$ 之间；计算的总银方法检出限在 0.27 $\mu\text{g/L}$ ~0.35 $\mu\text{g/L}$ 之间。各实验室采用的空白加标样品可溶性银和总银平均测定浓度与计算的可溶性银和总银的方法检出限值比值分别为 3.0~3.9 和 3.9~4.9，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。6 家实验室参加验证的仪器检出限为 0.08 $\mu\text{g/L}$ ~0.12 $\mu\text{g/L}$ 。在没有离群值的情况下，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。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。确定本标准可溶性银的方法检出限为 0.3 $\mu\text{g/L}$ ，测定下限为 1.2 $\mu\text{g/L}$ ；总银的方法检出限为 0.4 $\mu\text{g/L}$ ，测定下限为 1.6 $\mu\text{g/L}$ 。

3.2 方法精密度

3.2.1 标准溶液精密度

6家实验室对银质量浓度分别为2.00 $\mu\text{g/L}$ 、6.00 $\mu\text{g/L}$ 和8.00 $\mu\text{g/L}$ 的统一标准溶液重复测定6次：实验室内相对标准偏差分别为2.4%~4.0%、2.3%~3.8%和1.7%~3.0%，实验室间相对标准偏差分别为5.0%、3.4%和2.4%；重复性限分别为0.2 $\mu\text{g/L}$ 、0.5 $\mu\text{g/L}$ 和0.5 $\mu\text{g/L}$ ，再现性限分别为0.3 $\mu\text{g/L}$ 、0.7 $\mu\text{g/L}$ 和0.7 $\mu\text{g/L}$ 。

3.2.2 实际样品精密度

(1) 可溶性银

6家实验室对可溶性银平均测定浓度分别为5.0 $\mu\text{g/L}$ 和10.0 $\mu\text{g/L}$ 的地表水和地下水统一加标样品重复测定6次：实验室内相对标准偏差分别为2.2%~5.1%、2.3%~4.7%、1.9%~4.0%

和1.7%~3.8%，实验室间相对标准偏差分别为4.0%、4.3%、3.7%和5.2%；重复性限分别为0.5 μg/L、0.5 μg/L、0.8 μg/L和0.8 μg/L，再现性限分别为0.7 μg/L、0.7 μg/L、1.3 μg/L和1.6 μg/L。

(2) 总银

6家实验室采用电热板消解法对总银平均测定浓度为5.0 μg/L的生活污水统一加标样品和总银平均测定浓度分别为2.2 μg/L、5.1 μg/L和110 μg/L的电镀工业废水统一实际样品重复测定6次：实验室内相对标准偏差分别为2.1%~3.7%、4.3%~9.6%、3.3%~4.8%和3.3%~6.4%，实验室间相对标准偏差分别为2.9%、8.2%、4.1%和4.8%；重复性限分别为0.4 μg/L、0.4 μg/L、0.6 μg/L和16 μg/L，再现性限分别为0.6 μg/L、0.6 μg/L、0.8 μg/L和20 μg/L。

6家实验室采用微波消解法对总银平均测定浓度为10.0 μg/L的生活污水统一加标样品和总银平均测定浓度分别为5.1 μg/L和110 μg/L的电镀工业废水统一实际样品重复测定6次：实验室内相对标准偏差分别为1.7%~4.7%、1.8%~3.5%和5.5%~7.4%，实验室间相对标准偏差分别为2.9%、3.9%和3.5%；重复性限分别为0.9 μg/L、0.4 μg/L和20 μg/L，再现性限分别为1.1 μg/L、0.7 μg/L和22 μg/L。

3.3 方法正确度

3.3.1 有证标准物质

6家实验室对银质量浓度为348 μg/L±18 μg/L的有证标准物质204209重复测定6次：计算相对误差为-3.0%~3.3%，相对误差的最终值为-0.6%±5.2%。

3.3.2 实际样品加标回收率

(1) 可溶性银

6家实验室对可溶性银未检出，加标浓度分别为5.0 μg/L和10.0 μg/L的地表水和地下水统一加标样品重复测定6次：加标回收率分别为92.8%~103%、94.2%~104%、92.7%~103%和94.0%~104%，加标回收率最终值分别为97.8%±8.0%、98.8%±7.8%、97.2%±8.4%和98.9%±7.6%。

(2) 总银

6家实验室采用电热板消解法对总银未检出，加标浓度为5.0 μg/L的生活污水统一加标样品和3种总银平均测定浓度分别为2.2 μg/L、5.1 μg/L和110 μg/L，加标浓度分别为5.0 μg/L、5.0 μg/L和60.0 μg/L的电镀工业废水统一加标样品重复测定6次：加标回收率分别为91.8%~102%、90.5%~95.2%、94.8%~105%和90.0%~98.3%，加标回收率最终值分别为97.9%±7.4%、92.3%±3.4%、100%±9.6%和93.4%±6.0%。

6家实验室采用微波消解法对总银未检出，加标浓度为10.0 μg/L的生活污水和2种总银平均测定浓度分别为5.1 μg/L和110 μg/L，加标浓度分别为5.0 μg/L和100 μg/L的电镀工业废水统一加标样品重复测定6次：加标回收率分别为92.1%~101%、91.2%~104%和89.0%~97.0%，加标回收率最终值分别为95.2%±6.4%、97.5%±9.6%和92.5%±6.2%。

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。