



中华人民共和国国家环境保护标准

HJ 700-2014

水质 65 种元素的测定 电感耦合等离子体质谱法

Water quality—Determination of 65 elements—

Inductively coupled plasma-mass spectrometry

(发布稿)

本电子版为发布稿。请以中国环境科学出版社出版的正式标准文本为准。

2014-05-16发布

2014-07-01实施

环 境 保 护 部 发布

目 次

前 言.....	I
1 适用范围.....	1
2 规范性引用文件.....	1
3 术语和定义.....	1
4 方法原理.....	1
5 干扰及消除.....	2
6 试剂和材料.....	2
7 仪器和设备.....	3
8 样品.....	3
9 分析步骤.....	4
10 结果计算与表示.....	5
11 精密度和准确度.....	5
12 质量保证和质量控制.....	6
13 废物的处理.....	7
14 注意事项.....	7
附录 A（规范性附录） 方法检出限和测定下限	8
附录 B（资料性附录） 多原子离子的干扰、干扰校正方程、推荐的混合标准储备溶液分组 及保存介质、分析物质量与内标物.....	9
附录 C（资料性附录） 方法的精密度和准确度	12

前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》和《中华人民共和国水污染防治法》，保护环境，保障人体健康，规范水中 65 种元素的监测方法，制定本标准。

本标准规定了测定水中 65 种元素的电感耦合等离子体质谱法。

本标准为首次发布。

本标准的附录 A 为规范性附录，附录 B～附录 C 为资料性附录。

本标准由环境保护部科技标准司组织制订。

本标准主要起草单位：江苏省环境监测中心、苏州市环境监测中心站。

参加本标准验证的单位有：南京市环境监测中心站、无锡市环境监测中心站、绍兴市环境监测中心站、宁波市环境监测中心、苏州市自来水公司水质检测中心、马鞍山环境监测中心站。

本标准环境保护部 2014 年 05 月 16 日批准。

本标准自 2014 年 07 月 01 日起实施。

本标准由环境保护部解释。

5 干扰及消除

5.1 质谱型干扰

质谱型干扰主要包括多原子离子干扰、同量异位素干扰、氧化物和双电荷干扰等。多原子离子干扰是 ICP-MS 最主要的干扰来源,可以利用干扰校正方程、仪器优化以及碰撞反应池技术加以解决,常见的多原子离子干扰见附录表 B.1。同量异位素干扰可以使用干扰校正方程进行校正,或在分析前对样品进行化学分离等方法进行消除,主要的干扰校正方程见附录表 B.2。氧化物干扰和双电荷干扰可通过调节仪器参数降低影响。

5.2 非质谱型干扰

非质谱型干扰主要包括基体抑制干扰、空间电荷效应干扰、物理效应干扰等。非质谱型干扰程度与样品基体性质有关,可通过内标法、仪器条件最佳化或标准加入法等措施消除。

6 试剂和材料

本标准所用试剂除非另有说明,分析时均使用符合国家标准的优级纯化学试剂。

6.1 实验用水:电阻率 $\geq 18\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$,其余指标满足 GB/T 6682 中的一级标准。

6.2 硝酸: $\rho(\text{HNO}_3)=1.42\text{ g/mL}$,优级纯或优级纯以上,必要时经纯化处理。

6.3 盐酸: $\rho(\text{HCl})=1.19\text{ g/mL}$,优级纯或优级纯以上,必要时经纯化处理。

6.4 硝酸溶液:1+99。

6.5 硝酸溶液:2+98。

6.6 硝酸溶液:1+1。

6.7 盐酸溶液:1+1。

6.8 标准溶液

6.8.1 单元素标准储备溶液: $\rho=1.00\text{ mg/mL}$ 。

可用光谱纯金属(纯度大于 99.99%)或其他标准物质配制成浓度为 1.00 mg/mL 的标准储备溶液,根据各元素的性质选用合适的介质(参见附录表 B.3 混合标准储备溶液分组推荐的保存介质)。也可购买有证标准溶液。

6.8.2 混合标准储备溶液

可购买有证混合标准溶液,也可根据元素间相互干扰的情况、标准溶液的性质以及待测元素的含量,将元素分组配制成混合标准储备溶液(参见附录表 B.3 推荐的混合标准储备溶液分组及保存介质)。

注 1:所有元素的标准储备溶液配制后均应在密封的聚乙烯或聚丙烯瓶中保存。

注 2:包含元素 Ag 的溶液需要避光保存。

6.8.3 混合标准使用溶液

可购买有证混合标准溶液,也可根据元素间相互干扰的情况、标准溶液的性质以及待测元素的含量,用硝酸溶液(6.5)稀释元素标准储备溶液(6.8.1 或 6.8.2),将元素分组配制成混合标准使用溶液,钾、钠、钙、镁储备溶液即为其使用溶液,浓度为 100 mg/L ;其余元素混合使用溶液浓度为 1 mg/L 。

6.9 内标标准储备溶液: $\rho=100\mu\text{g/L}$ 。

宜选用 ^6Li 、 ^{45}Sc 、 ^{74}Ge 、 ^{89}Y 、 ^{103}Rh 、 ^{115}In 、 ^{185}Re 、 ^{209}Bi 为内标元素(内标元素的选择

取可参考附录表 B.4)。可直接购买有证标准溶液，用硝酸溶液（6.4）稀释至 100 $\mu\text{g/L}$ 。

6.10 内标标准使用溶液

用硝酸溶液（6.4）稀释内标储备液（6.9），配制内标标准使用溶液。由于不同仪器采用不同内径蠕动泵管在线加入内标，致使内标进入样品中的浓度不同，故配制内标使用液浓度时应考虑使内标元素在样液中的浓度约为 5 $\mu\text{g/L}$ ~50 $\mu\text{g/L}$ 。

6.11 质谱仪调谐溶液： $\rho=10\mu\text{g/L}$ 。

宜选用含有 Li、Y、Be、Mg、Co、In、Tl、Pb 和 Bi 元素为质谱仪的调谐溶液。可直接购买有证标准溶液，用硝酸溶液（6.4）稀释至 10 $\mu\text{g/L}$ 。

6.12 氩气：纯度不低于 99.99%。

7 仪器和设备

7.1 电感耦合等离子体质谱仪及其相应的设备。仪器工作环境和对电源的要求需根据仪器说明书规定执行。仪器扫描范围：5-250amu，分辨率：10%峰高处所对应的峰宽应优于 1amu。

7.2 温控电热板。

7.3 微波消解仪。

7.4 过滤装置，0.45 μm 孔径水系微孔滤膜。

7.5 聚四氟乙烯烧杯：250mL。

7.6 聚乙烯容量瓶：50mL、100mL。

7.7 聚丙烯或聚四氟乙烯瓶：100mL。

7.8 一般实验室常用仪器设备。

8 样品

8.1 样品的采集

样品采集参照 HJ/T 91 和 HJ/T 164 的相关规定执行，可溶性元素样品和元素总量样品分别采集。

8.2 样品的保存

可溶性元素样品采集后立即用 0.45 μm 滤膜（7.4）过滤，弃去初始的滤液 50mL，用少量滤液清洗采样瓶，收集所需体积的滤液于采样瓶中，加入适量硝酸（6.6）将酸度调节至 pH<2。

元素总量样品的保存参照 HJ 493 的相关规定进行，样品采集后，加入适量硝酸（6.6）将酸度调节至 pH<2。

8.3 试样的制备

8.3.1 可溶性元素

样品处理方法见 8.2。

8.3.2 元素总量

8.3.2.1 电热板消解法

准确量取（100.0 $\pm$ 1.0）mL 摇匀后的样品（8.2）于 250mL 聚四氟乙烯烧杯（7.5）中（视水样实际情况，取样量可适当减少，但需注意稀释倍数的计算），加入 2mL 硝酸溶液（6.6）

和 1.0mL 盐酸溶液（6.7）于上述烧杯中，置于电热板上加热消解，加热温度不得高于 85℃（详见注 3）。消解时，烧杯应盖上表面皿或采取其他措施，保证样品不受通风柜周边的环境污染。持续加热，保持溶液不沸腾，直至样品蒸发至 20mL 左右。在烧杯口盖上表面皿以减少过多的蒸发，并保持轻微持续回流 30min。待样品冷却后，用去离子水冲洗烧杯至少三次，并将冲洗液倒入容量瓶中，确保消解液转移至 50mL 容量瓶（7.6）中，用去离子水定容，加盖，摇匀保存。若消解液中存在一些不溶物可静置过夜或离心以获得澄清液。（若离心或静置过夜后仍有悬浮物，则可过滤去除，但应避免过滤过程中可能的污染。）

8.3.2.2 微波消解法

准确量取 45.0mL 摇匀后的样品（8.2）于消解罐中，加入 4.0 mL 浓硝酸（6.2）和 1.0mL 浓盐酸（6.3）（可根据微波消解罐的体积等比例减少取样量和加入的酸量），在 170℃温度下微波消解 10 分钟。消解完毕，冷却至室温后，将消解液移至 100mL 容量瓶（7.6）中，用去离子水定容至刻度，摇匀，待测。也可适度浓缩样品，定容至 50mL 容量瓶（7.6）中。

注 3：使用电热板消解法时，正确的加热方法为将烧杯放在电热板中间位置，调节电热板的温度，使盛放有水样、未加盖的烧杯的受热温度不高于 85℃。若烧杯上盖有表面皿，水温可升至约 95℃。

注 4：当目标元素为银、铝、砷、铍、钡、钙、镉、钴、铬、铜、铁、钾、镁、锰、钼、镍、铅、铈、钒、锌的总量时，可采用 HJ677 或 HJ 678 对样品进行消解处理；其余元素参考本方法执行。样品前处理完毕，应尽快进行分析。

注 5：对于有机物含量较高的样品，酌情加入适量过氧化氢。

8.4 实验室空白试样的制备

以实验用水代替样品，按照 8.3 步骤制备实验室空白试样。

9 分析步骤

9.1 仪器调试

9.1.1 仪器的参考操作条件

不同型号的仪器其最佳工作条件不同，标准模式、碰撞/反应池模式等应按照仪器使用说明书进行操作。

9.1.2 仪器调谐

点燃等离子体后，仪器需预热稳定 30 分钟。首先用质谱仪调谐溶液（6.11）对仪器的灵敏度、氧化物和双电荷进行调谐，在仪器的灵敏度、氧化物、双电荷满足要求的条件下，调谐溶液中所含元素信号强度的相对标准偏差 $\leq 5\%$ 。然后在涵盖待测元素的质量范围内进行质量校正和分辨率校验，如质量校正结果与真实值差别超过 $\pm 0.1\text{amu}$ 或调谐元素信号的分辨率在 10%峰高所对应的峰宽超过 0.6~0.8amu 的范围，应依照仪器使用说明书的要求对质谱进行校正。

9.2 校准曲线的绘制

依次配制一系列待测元素标准溶液，可根据测量需要调整校准曲线的浓度范围。在容量瓶中取一定体积的标准使用液（6.8.3），使用硝酸溶液（6.4）配制系列标准曲线，建议浓度如下：铝、硼、钡、钴、铜、铁、锰、钛、锌浓度为 0 $\mu\text{g/L}$ 、10.0 $\mu\text{g/L}$ 、50.0 $\mu\text{g/L}$ 、100 $\mu\text{g/L}$ 、

用 ICP-MS 测定标准溶液,以标准溶液浓度为横坐标,以样品信号与内标信号的比值为纵坐标建立校准曲线。用线性回归分析方法求得其斜率用于样品含量计算。

9.4.1 试样的测定

9.4.2 实验室空白试样的测定

10 结果计算与表示

样品中元素含量按照公式 (1) 进行计算。

式中: ρ ——样品中元素的浓度, $\mu\text{g/L}$ 或 mg/L ;

ρ_1 ——稀释后样品中元素的质量浓度, $\mu\text{g/L}$ 或 mg/L ;

ρ_2 ——稀释后实验室空白样品中元素的质量浓度, $\mu\text{g/L}$ 或 mg/L ;

f ——稀释倍数。

测定结果小数位数与方法检出限保持一致，最多保留三位有效数字。

11.1 精密度

实验室内相对标准偏差分别为: 2.90%~12.8%、1.27%~7.93%、1.46%~6.85%。

实验室间相对标准偏差分别为: 2.83%~7.71%、3.99%~5.70%、1.41~3.53%。

重复性限范围为：0.99mg/L~1.26mg/L、1.78mg/L~3.42mg/L、3.56mg/L~5.67mg/L。

再现性限范围为：1.01mg/L~1.53mg/L、3.06mg/L~4.60mg/L、4.85mg/L~7.58mg/L。

6家实验室对其余61种元素浓度为0.10~20.0μg/L、20.0~50.0μg/L和50.0~100μg/L的标准溶液进行了直接测定：

实验室内相对标准偏差分别为：2.01%~14.1%、1.27%~10.1%、1.15%~7.84%。

实验室间相对标准偏差分别为：0.86%~10.4%、1.00%~9.81%、0.85~4.80%。

重复性限范围为：0.02μg/L~3.31μg/L、0.08μg/L~7.38μg/L、3.47μg/L~11.9μg/L。

再现性限范围为：0.02μg/L~4.37μg/L、0.08μg/L~8.24μg/L、3.82μg/L~16.9μg/L。

11.2 准确度

6家实验室对地表水样品进行可溶性元素的加标回收实验，地表水可溶性元素的加标回收率范围为：86.8%~102%，加标回收率最终值为86.8%±8.6%~102%±7.7%。

6家实验室对废水样品进行可溶性元素的加标回收实验，废水可溶性元素加标回收率范围为：85.7%~109%，加标回收率最终值为85.7%±7.6%~109%±9.9%。

6家实验室对地表水样品进行元素总量的加标回收实验，地表水元素总量的加标回收率范围为：91.3%~110%，加标回收率最终值为91.3%±14.4%~110%±13.2%。

6家实验室对废水样品进行元素总量的加标回收实验，废水元素总量的加标回收率范围为：92.1%~108%，加标回收率最终值为92.0%±11.4%~108%±3.6%。

精密度和准确度结果统计见附录C。

12 质量保证和质量控制

12.1 标准曲线：每次分析样品均应绘制校准曲线。通常情况下，校准曲线的相关系数应达到0.999以上。

12.2 内标：在每次分析中必须监测内标的强度，试样中内标的响应值应介于校准曲线响应值的70%~130%，否则说明仪器发生漂移或有干扰产生，应查找原因后重新分析。如果发现基体干扰，需要进行稀释后测定；如果发现样品中含有内标元素，需要更换内标或提高内标元素浓度。

12.3 空白：每批样品应至少做一个全程序空白及实验室空白。空白值应符合下列的情况之一才能被认为是可接受的：（1）空白值应低于方法检出限；（2）低于标准限值的10%；（3）低于每一批样品最低测定值的10%。否则须查找原因，重新分析直至合格之后才能分析样品。

12.4 实验室控制样品：在每批样品中，应在试剂空白中加入每种分析物质，其加标回收率应在80%~120%之间；也可以使用有证标准样品代替加标，其测定值应在标准要求的范围内。

12.5 基体加标和基体重复加标：每批样品应至少测定一个基体加标和一个基体重复加标，测定的加标回收率应在70%~130%之间；两个基体重复加标样品测定值的偏差在20%以内。若不在范围内，应考虑存在基体干扰，可采用稀释样品或增大内标浓度的方法消除干扰。

12.6 平行样：每批样品应至少测定10%的平行双样，样品数量少于10时，应测定一个平行双样；做平行样时，两个平行样品测定结果的相对偏差应小于等于20%。

12.7 连续校准：每分析10个样品，应分析一次校准曲线中间浓度点，其测定结果与实际浓度值相对偏差应 $\leq 10\%$ ，否则应查找原因或重新建立校准曲线。每批样品分析完毕后，应进行一次曲线最低点的分析，其测定结果与实际浓度值相对偏差应 $\leq 30\%$ 。

13 废物的处理

实验中产生的废液应集中收集，并清楚地做好标记贴上标签，如“有毒废液（重金属）”，委托有资质的单位进行处理。

14 注意事项

14.1 实验所用器皿，在使用前须用硝酸溶液（6.6）浸泡至少 12h 后，用去离子水冲洗干净后方可使用。

14.2 钾、钠、钙、镁等元素含量相对较高时，可选用其他国标方法测定。对于未知的废水样品，建议先用其他国标方法初测样品浓度，避免分析期间样品对检测器的潜在损害，同时鉴别浓度超过线性范围的元素。

14.3 丰度较大的同位素会产生拖尾峰，影响相邻质量峰的测定。可调整质谱仪的分辨率以减少这种干扰。

14.4 在连续分析浓度差异较大的样品或标准品时，样品中待测元素（如硼等元素）易沉积并滞留在真空界面、喷雾腔和雾化器上会导致记忆干扰，可通过延长样品间的洗涤时间来避免这类干扰的发生。

附录 A

（规范性附录）

方法检出限和测定下限

本方法的检出限和测定下限见表 A。

表 A 方法检出限和测定下限

单位：μg/L

元素	检出限	测定下限
银 Ag	0.04	0.16
铝 Al	1.15	4.60
砷 As	0.12	0.48
金 Au	0.02	0.08
硼 B	1.25	5.00
钡 Ba	0.20	0.80
铍 Be	0.04	0.16
铋 Bi	0.03	0.12
钙 Ca	6.61	26.4
镉 Cd	0.05	0.20
铈 Ce	0.03	0.12
钴 Co	0.03	0.12
铬 Cr	0.11	0.44
铯 Cs	0.03	0.12
铜 Cu	0.08	0.32
镝 Dy	0.03	0.12
铒 Er	0.02	0.08
铕 Eu	0.04	0.16
铁 Fe	0.82	3.28
镓 Ga	0.02	0.08
钆 Gd	0.03	0.12
锗 Ge	0.02	0.08

元素	检出限	测定下限
铪 Hf	0.03	0.12
钬 Ho	0.03	0.12
铟 In	0.03	0.12
铱 Ir	0.04	0.16
钾 K	4.50	18.0
镧 La	0.02	0.08
锂 Li	0.33	1.32
镱 Lu	0.04	0.16
镁 Mg	1.94	7.76
锰 Mn	0.12	0.48
钼 Mo	0.06	0.24
钠 Na	6.36	25.4
铌 Nb	0.02	0.08
钕 Nd	0.04	0.16
镍 Ni	0.06	0.24
磷 P	19.6	78.4
铅 Pb	0.09	0.36
钯 Pd	0.02	0.08
镨 Pr	0.04	0.16
铂 Pt	0.03	0.12
铷 Rb	0.04	0.16
铼 Re	0.04	0.16

元素	检出限	测定下限
铑 Rh	0.03	0.12
钌 Ru	0.05	0.20
锑 Sb	0.15	0.60
钪 Sc	0.20	0.80
硒 Se	0.41	1.64
钐 Sm	0.04	0.16
锡 Sn	0.08	0.32
锶 Sr	0.29	1.16
铽 Tb	0.05	0.20
碲 Te	0.05	0.20
钍 Th	0.05	0.20
钛 Ti	0.46	1.84
铊 Tl	0.02	0.08
铥 Tm	0.04	0.16
铀 U	0.04	0.16
钒 V	0.08	0.32
钨 W	0.43	1.72
铀 Y	0.04	0.16
镱 Yb	0.05	0.20
锌 Zn	0.67	2.68
锆 Zr	0.04	0.16

附录B

(资料性附录)

多原子离子的干扰、干扰校对方程、推荐的混合标准储备溶液分组及保存介质、

分析物质量与内标物

本方法列出 ICP-MS 测定中常见的多原子离子干扰见表 B.1，常用的干扰校对方程见表 B.2，推荐的混合标准储备溶液分组、分析物质量与内标物分别见表 B.3 和 B.4。

表B.1 ICP-MS测定中常见的多原子离子干扰

分子离子	质量	受干扰元素	分子离子	质量	受干扰元素
$^{14}\text{N}^1\text{H}^+$	15	—	$^{40}\text{Ar}^{81}\text{Br}^+$	121	Sb
$^{16}\text{O}^1\text{H}^+$	17	—	$^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^+$	51	V
$^{16}\text{O}^1\text{H}_2^+$	18	—	$^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$	52	Cr
$^{12}\text{C}_2^+$	24	Mg	$^{37}\text{Cl}^{16}\text{O}^+$	53	Cr
$^{12}\text{C}^{14}\text{N}^+$	26	Mg	$^{37}\text{Cl}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$	54	Cr
$^{12}\text{C}^{16}\text{O}^+$	28	Si	$^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$	75	As
$^{14}\text{N}_2^+$	28	Si	$^{40}\text{Ar}^{37}\text{Cl}^+$	77	Se
$^{14}\text{N}_2^1\text{H}^+$	29	Si	$^{32}\text{S}^{16}\text{O}^+$	48	Ti
$^{14}\text{N}^{16}\text{O}^+$	30	Si	$^{32}\text{S}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$	49	Ti
NOH^+	31	P	$^{34}\text{S}^{16}\text{O}^+$	50	V, Cr
$^{16}\text{O}_2^1\text{H}^+$	32	S	$^{34}\text{S}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$	51	V
$^{16}\text{O}_2^1\text{H}^+$	33	S	$^{34}\text{S}^{16}\text{O}_2^+, ^{32}\text{S}_2^+$	64	Zn
$^{36}\text{ArH}^+$	37	Cl	$^{40}\text{Ar}^{32}\text{S}^+$	72	Ge
$^{38}\text{ArH}^+$	39	K	$^{40}\text{Ar}^{34}\text{S}^+$	74	Ge
$^{40}\text{ArH}^+$	41	K	$^{31}\text{P}^{16}\text{O}^+$	47	Ti
$^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2^+$	44	Ca	$^{31}\text{P}^{17}\text{O}^1\text{H}^+$	49	Ti
$^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2^+\text{H}$	45	Se	$^{31}\text{P}^{16}\text{O}_2^+$	63	Cu
$^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}^+, ^{36}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$	52	Cr	$^{40}\text{Ar}^{31}\text{P}^+$	71	Ga
$^{40}\text{Ar}^{14}\text{N}^+$	54	Cr, Fe	$^{40}\text{Ar}^{23}\text{Na}^+$	63	Cu
$^{40}\text{Ar}^{14}\text{N}^1\text{H}^+$	55	Mn	$^{40}\text{Ar}^{39}\text{K}^+$	79	Br
$^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$	56	Fe	$^{40}\text{Ar}^{40}\text{Ca}^{++}$	80	Se
$^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$	57	Fe	$^{130}\text{Ba}^{2+}$	65	Cu
$^{40}\text{Ar}^{36}\text{Ar}^+$	76	Se	$^{132}\text{Ba}^{2+}$	66	Cu
$^{40}\text{Ar}^{38}\text{Ar}^+$	78	Se	$^{134}\text{Ba}^{2+}$	67	Cu
$^{40}\text{Ar}_2^+$	80	Se	TiO	62-66	Ni, Cu, Zn
$^{81}\text{BrH}^+$	82	Se	ZrO	106-112	Ag, Cd
$^{79}\text{Br}^{16}\text{O}^+$	95	Mo	MoO	108-116	Cd
$^{81}\text{Br}^{16}\text{O}^+$	97	Mo	$^{93}\text{Nb}^{16}\text{O}$	109	Ag
$^{81}\text{Br}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$	98	Mo			

表B.2 ICP-MS测定中常用的干扰校正方程

同位素	干扰校正方程
51V	$51M - 3.127 \times (53M - 0.113 \times 52M)$
75As	$75M - 3.127 \times (77M - 0.815 \times 82M)$
82Se	$82M - 1.009 \times 83M$
98Mo	$98M - 0.146 \times 99M$
111Cd	$111M - 1.073 \times 108M - 0.712 \times 106M$
114Cd	$114M - 0.027 \times 118M - 1.63 \times 108M$
115In	$115M - 0.016 \times 118M$
208Pb	$206M + 207M + 208M$

注 1: “M”为元素通用符号。

注 2: 在仪器配备碰撞反应池的条件下, 选用碰撞反应池技术消除干扰时, 可忽略上述干扰校正方程。

表 B.3 推荐的混合标准储备溶液分组及保存介质

元素	介质
Ce, Dy, Er, Eu, Gd, Ho, La, Lu, Nd, Pr, Sm, Sc, Tb, Th, Tm, Yb, Y	5%硝酸
Al, As, Ba, Be, Bi, Cd, Cs, Cr, Co, Cu, Ga, In, Fe, Pb, Li, Mn, Ni, Rb, Se, Ag, Sr, Tl, U, V, Zn	5%硝酸
Sb, Au, Hf, Ir, Pd, Pt, Rh, Ru, Te, Sn	10%盐酸及 1%硝酸
B, Ge, Mo, Nb, P, Re, Ti, W, Zr	水及痕量硝酸、痕量氢氟酸
Ca, K, Mg, Na	2%硝酸

表 B.4 推荐的分析物质量与内标物

元素	质量数	内标
银	107	Rh
铝	27	Sc
砷	75	Ge
金	197	Re
硼	11	Sc
钡	135	In
铍	9	Sc
铋	209	Re
钙	44	Sc
镉	111	Rh
	114	In
铈	140	In
钴	59	Sc
铬	52	Sc
铬	53	Sc
铯	133	In
铜	63	Ge
	65	Ge
镓	163	In
铪	166	In
铈	151	In
铁	57	Sc
镓	69	Ge
钪	157	In
	158	In

元素	质量数	内标
锆	74	Y
钛	165	In
铟	115	Rh
铷	193	Re
钾	39	Sc
镧	139	In
锂	7	Sc
镱	175	Re
镁	24	Sc
锰	55	Sc
钼	95	Rh
	98	Rh
钠	23	Sc
铌	93	Rh
钹	146	In
镍	60	Sc
磷	31	Ge
铅	208	Re
钡	108	Rh
镨	141	In
铂	195	Re
铷	85	Y
铈	187	Bi
铈	103	In
钪	102	Rh

元素	质量数	内标
铈	121	In
铈	45	Ge
硒	77	Ge
钐	147	In
锡	118	In
	120	In
铈	88	Y
铈	159	In
碲	126	In
钪	232	Re
钛	48	Sc
铈	205	Re
铈	169	In
铈	238	Re
钪	51	Sc
钨	184	Re
钪	89	Ge
铈	172	Re
铈	66	Ge
铈	90	Y

附录 C
(资料性附录)
方法的精密度和准确度

六家实验室的精密度、准确度汇总结果见表 C.1、表 C.2 和表 C.3。

表 C.1 精密度汇总

元素	浓度水平	总平均值 $\bar{X}$ (μg/L)	实验室内相对标准偏差(%)	室间相对标准偏差 RSD% 偏差 RSD% 偏差 RSD%	重复性限 r(μg/L)	再现性限 R(μg/L)
银 Ag	1	0.93	5.9~14.1	3.7	0.25	0.26
	2	18.4	2.4~10.1	2.8	3.07	3.14
	3	46.8	2.2~5.0	2.7	5.21	5.90
铝 Al	1	4.92	5.5~9.3	1.6	1.01	1.07
	2	18.9	2.9~6.9	3.3	2.50	2.86
	3	46.0	2.9~7.7	2.2	6.75	6.77
砷 As	1	0.96	5.1~12.0	3.6	0.24	0.24
	2	18.6	2.1~6.6	1.6	1.89	1.92
	3	46.7	2.9~6.8	0.8	5.68	6.04
金 Au	1	0.09	5.0~11.8	6.4	0.02	0.03
	2	18.2	1.9~5.5	5.3	1.66	3.08
	3	46.0	1.9~4.1	2.5	4.21	4.98
硼 B	1	4.55	5.6~7.7	1.9	0.86	0.90
	2	18.8	1.9~7.1	2.8	2.18	2.47
	3	47.1	2.1~6.5	2.3	4.77	5.31
钡 Ba	1	0.92	3.0~8.5	2.8	0.16	0.16
	2	18.6	2.2~4.7	1.7	1.68	1.78
	3	46.6	2.0~4.9	1.8	4.42	4.68
铍 Be	1	0.92	4.1~8.5	2.0	0.18	0.19
	2	18.3	2.1~7.6	2.5	2.09	2.30
	3	46.0	2.0~6.7	2.0	4.64	4.97
铋 Bi	1	0.93	3.2~11.2	3.9	0.19	0.20
	2	18.7	2.5~7.2	1.6	2.81	2.91
	3	46.8	1.6~7.0	1.5	6.99	7.27
钙 Ca*	1	4.89	6.6~12.8	6.5	1.26	1.45
	2	23.9	2.0~6.0	5.7	2.81	4.60
	3	47.0	1.8~4.5	3.5	4.51	6.16
镉 Cd	1	0.96	4.4~8.4	3.5	0.17	0.18
	2	18.6	2.0~6.7	2.5	2.19	2.40
	3	46.4	1.8~6.8	1.3	5.40	5.59
铈 Ce	1	0.10	7.2~10.4	6.6	0.03	0.03
	2	18.6	2.3~6.6	3.7	1.98	2.65
	3	46.5	2.0~6.8	3.0	5.00	5.98
钴 Co	1	0.95	4.1~11.3	5.1	0.20	0.23
	2	19.1	2.3~7.3	3.0	2.80	3.03
	3	47.9	2.1~6.9	2.5	6.23	6.61
铬 Cr	1	0.92	3.4~8.8	8.2	0.18	0.27
	2	18.6	1.9~4.1	4.1	1.47	2.50
	3	46.0	2.0~4.1	1.9	3.47	4.00
铯 Cs	1	0.93	5.5~6.8	2.3	0.17	0.17
	2	18.9	1.9~6.8	2.0	1.90	2.02
	3	46.9	1.2~6.8	1.5	4.43	4.50
铜 Cu	1	0.97	4.0~9.6	5.8	0.20	0.24
	2	18.8	2.0~4.1	3.1	1.69	2.25
	3	47.1	1.6~4.9	2.7	4.38	5.37

续表

元素	浓度 水平	总平均值 $\bar{X}$ (μg/L)	实验室内相对标准 偏差(%)	室间相对标准 偏差 RSD%	重复性限 r(μg/L)	再现性限 R(μg/L)
镝 Dy	1	0.10	4.5~13.2	5.3	0.03	0.03
	2	18.8	2.1~4.7	2.8	2.13	2.44
	3	47.1	2.6~4.5	2.7	4.88	5.69
铽 Er	1	0.10	4.2~11.1	8.3	0.02	0.03
	2	18.8	2.2~4.0	3.6	1.86	2.54
	3	46.8	2.8~3.9	2.8	4.44	5.46
铕 Eu	1	0.10	4.9~9.5	7.5	0.02	0.03
	2	19.0	2.1~6.8	4.0	2.02	2.83
	3	46.8	1.5~6.7	2.4	4.63	5.27
铁 Fe	1	4.94	6.4~9.2	2.6	1.01	1.03
	2	19.0	2.0~7.3	4.1	2.35	3.04
	3	46.1	2.6~7.5	2.7	5.58	6.18
镓 Ga	1	0.97	4.1~11.3	2.2	0.20	0.21
	2	18.8	1.9~6.8	2.1	1.97	2.12
	3	46.6	1.8~7.1	1.6	4.81	4.86
钆 Gd	1	0.10	3.4~11.1	7.5	0.02	0.03
	2	18.6	3.3~7.2	1.6	2.39	2.44
	3	46.9	3.1~6.5	2.7	5.50	6.11
锗 Ge	1	0.97	7.2~11.3	4.3	0.26	0.26
	2	18.7	3.0~6.9	2.7	2.72	2.86
	3	47.4	2.1~6.9	2.2	6.46	6.57
铪 Hf	1	0.09	5.5~9.6	5.4	0.02	0.02
	2	18.5	2.1~3.6	2.1	1.45	1.71
	3	46.6	2.4~4.0	1.6	4.09	4.27
铥 Ho	1	0.10	3.7~10.1	5.2	0.02	0.02
	2	18.9	3.1~6.1	4.3	2.18	3.04
	3	47.1	2.4~6.8	2.3	5.26	5.65
铟 In	1	0.93	3.4~9.1	4.5	0.16	0.19
	2	18.4	2.3~6.5	4.4	2.69	3.34
	3	47.0	3.4~6.5	3.7	6.72	7.86
铱 Ir	1	0.10	4.3~13.4	8.0	0.02	0.03
	2	18.7	2.7~4.8	3.5	1.94	2.55
	3	47.0	3.0~4.7	1.8	4.74	4.92
钾 K*	1	5.06	5.1~9.2	7.6	1.12	1.49
	2	23.4	2.3~4.2	4.0	2.28	3.35
	3	45.8	1.8~4.4	5.1	4.32	7.58
镧 La	1	0.10	3.8~13.6	8.5	0.02	0.03
	2	18.8	3.4~6.8	3.1	2.36	2.69
	3	47.3	2.9~7.2	2.8	5.70	6.42
锂 Li	1	0.93	3.2~7.4	3.0	0.15	0.16
	2	18.1	1.9~6.8	2.3	2.15	2.29
	3	47.1	1.9~7.4	3.2	6.17	7.06
镨 Lu	1	0.10	3.1~12.8	6.6	0.02	0.03
	2	19.4	2.2~6.5	3.3	2.27	2.74
	3	47.8	1.5~7.0	3.4	5.60	6.81
镁 Mg*	1	4.70	2.9~11.8	2.8	0.99	1.01
	2	23.9	1.8~7.9	4.5	3.42	4.34
	3	45.8	2.1~6.9	3.6	5.67	6.93
锰 Mn	1	0.96	2.6~9.8	5.9	0.20	0.24
	2	18.8	1.7~4.8	2.7	1.82	2.20
	3	46.6	1.7~4.6	1.9	3.92	4.36

续表

元素	浓度水平	总平均值 $\bar{X}$ (μg/L)	实验室内相对标准偏差(%)	室间相对标准偏差 RSD%	重复性限 r(μg/L)	再现性限 R(μg/L)
钼 Mo	1	4.64	3.1~8.8	7.6	0.14	0.24
	2	18.4	3.5~7.8	9.8	2.97	5.73
	3	48.1	3.0~5.6	4.4	5.77	7.95
钠 Na*	1	4.96	5.1~11.4	7.7	1.19	1.53
	2	23.2	1.3~3.5	4.0	1.78	3.06
	3	45.9	1.5~3.4	2.8	3.56	4.85
铌 Nb	1	0.95	5.8~10.1	3.4	0.21	0.21
	2	18.8	2.7~5.7	3.0	1.87	2.33
	3	47.5	2.3~5.3	3.2	4.82	6.12
钕 Nd	1	0.10	4.7~9.7	9.6	0.02	0.03
	2	18.5	4.0~6.8	2.0	2.68	2.70
	3	47.4	3.6~7.1	2.5	6.83	7.05
镍 Ni	1	0.99	3.6~8.1	7.6	0.18	0.27
	2	18.7	2.8~5.5	1.0	2.05	2.15
	3	46.4	2.7~5.2	2.5	4.97	5.55
磷 P	1	19.8	5.3~7.3	7.3	3.31	5.1
	2	48.7	3.4~6.4	3.5	7.38	8.24
	3	97.3	3.1~5.5	4.8	11.92	16.93
铅 Pb	1	0.92	4.9~10.6	1.7	0.19	0.20
	2	18.6	2.2~6.7	3.1	2.11	2.50
	3	46.6	1.5~7.3	2.1	4.98	5.32
钯 Pd	1	0.09	4.9~10.9	7.1	0.02	0.03
	2	18.8	2.1~6.9	3.0	2.65	2.90
	3	47.0	2.4~7.0	2.2	6.95	7.00
镨 Pr	1	0.10	3.6~12.1	6.9	0.02	0.03
	2	18.8	2.2~7.1	2.6	2.49	2.66
	3	47.0	2.4~7.0	2.3	6.44	6.63
铂 Pt	1	0.10	4.8~9.5	6.4	0.02	0.02
	2	18.8	2.6~6.9	2.2	2.62	2.66
	3	47.1	2.5~6.3	2.2	6.31	6.48
铷 Rb	1	0.96	6.4~10.6	3.5	0.23	0.23
	2	18.4	2.0~6.8	2.0	1.98	2.07
	3	46.3	2.0~6.6	2.7	4.51	5.44
铽 Re	1	0.94	4.9~11.5	0.9	0.20	0.22
	2	19.0	2.0~6.4	2.5	2.36	2.53
	3	46.9	1.9~7.1	3.5	6.20	7.27
铑 Rh	1	0.10	5.6~11.5	9.0	0.02	0.03
	2	18.9	2.1~6.9	2.5	2.56	2.69
	3	47.3	2.8~7.6	2.1	6.91	6.95
钌 Ru	1	0.09	4.6~9.1	2.2	0.02	0.02
	2	18.6	2.1~4.0	2.7	1.50	1.95
	3	46.5	2.5~5.5	2.3	4.85	5.34
锑 Sb	1	0.48	2.0~11.8	2.1	0.13	0.13
	2	19.0	3.0~7.3	2.3	2.63	2.70
	3	47.5	3.7~6.9	2.6	6.61	6.96
钪 Sc	1	0.55	6.1~9.0	1.7	0.11	0.11
	2	18.7	3.4~6.8	7.2	2.61	4.48
	3	46.5	3.4~6.8	4.8	6.66	8.72
硒 Se	1	0.94	6.5~10.2	6.4	0.22	0.26
	2	18.7	2.9~6.8	2.8	2.54	2.75
	3	47.1	2.3~7.8	2.5	5.89	6.33

续表

元素	浓度水平	总平均值 $\bar{X}$ (μg/L)	实验室内相对标准偏差(%)	室间相对标准偏差 RSD%	重复性限 r(μg/L)	再现性限 R(μg/L)
钐 Sm	1	0.10	4.4~9.8	7.7	0.02	0.03
	2	18.6	3.2~6.3	2.1	2.53	2.56
	3	47.4	3.0~7.0	2.2	6.67	6.76
锡 Sn	1	0.45	5.6~7.7	1.3	0.08	0.09
	2	18.9	2.0~6.9	1.9	2.48	2.48
	3	47.5	1.7~7.2	1.8	6.68	6.79
锶 Sr	1	0.91	4.4~9.5	3.0	0.19	0.19
	2	19.2	2.0~6.8	1.4	2.01	2.04
	3	47.4	2.2~7.1	1.9	4.94	5.16
铽 Tb	1	0.10	5.2~10.7	6.4	0.02	0.03
	2	19.0	2.6~6.0	3.3	1.99	2.52
	3	47.1	1.3~6.8	2.0	5.30	5.51
碲 Te	1	0.10	3.3~11.2	5.4	0.02	0.03
	2	18.9	1.8~6.1	2.6	2.01	2.28
	3	47.0	2.1~6.0	2.3	5.18	5.60
钍 Th	1	0.10	5.3~7.4	9.7	0.02	0.03
	2	19.1	2.1~5.7	3.7	1.96	2.65
	3	46.6	1.9~7.0	2.4	5.30	5.74
钛 Ti	1	4.59	7.4~13.4	3.7	1.27	1.29
	2	19.0	2.4~6.2	1.6	1.99	2.00
	3	47.0	1.9~7.4	3.1	5.20	6.29
铊 Tl	1	0.93	6.0~10.4	1.8	0.20	0.21
	2	18.9	3.4~5.0	3.0	2.19	2.55
	3	47.2	2.8~5.5	2.3	5.34	5.78
铥 Tm	1	0.10	4.1~6.1	7.4	0.02	0.03
	2	19.1	1.7~7.3	2.2	2.73	2.74
	3	47.6	1.8~6.9	1.9	6.85	6.97
铀 U	1	0.92	4.2~11.2	1.6	0.22	0.23
	2	18.7	2.8~6.7	2.6	2.24	2.46
	3	47.4	2.3~6.9	2.6	5.64	6.19
钒 V	1	0.94	5.9~8.6	4.7	0.20	0.22
	2	18.7	2.3~3.8	1.8	1.63	1.76
	3	46.3	1.8~3.5	0.9	3.68	3.82
钨 W	1	4.53	3.7~10.1	7.2	1.05	1.32
	2	18.3	2.1~8.7	7.3	2.74	4.49
	3	48.2	2.4~7.2	6.1	7.02	10.91
钇 Y	1	0.10	5.1~9.4	6.6	0.02	0.03
	2	18.7	2.3~4.1	3.6	1.54	2.35
	3	46.8	2.5~4.2	1.8	4.30	4.60
镱 Yb	1	0.10	5.0~11.9	6.3	0.02	0.03
	2	18.8	3.6~5.9	2.5	2.25	2.44
	3	47.2	3.2~6.8	1.9	5.92	5.98
锌 Zn	1	1.00	3.2~8.8	10.4	0.17	0.33
	2	18.2	2.0~6.6	2.5	1.90	2.15
	3	46.0	2.1~6.8	2.6	4.62	5.42
锆 Zr	1	0.94	5.0~11.1	2.4	0.21	0.22
	2	19.1	2.5~6.6	3.0	2.07	2.46
	3	47.3	2.3~6.8	1.5	5.14	5.20

注：加*单位为 mg/L。

表 C.2 准确度汇总（可溶性元素）

元素	样品	实验室间加标 回收率 $\overline{P}$	实验室间加标回收率 相对标准偏差 S_p	实验室间加标回收率 最终值 $\overline{P} \pm 2 S_p$
银 Ag	地表水	98.2	5.9	98.2±11.8
	废水	97.0	3.3	97.0±6.6
铝 Al	地表水	89.6	6.5	89.6±13.0
	废水	99.4	5.1	99.4±10.2
砷 As	地表水	91.8	6.7	91.8±13.4
	废水	89.1	4.1	89.1±8.2
金 Au	地表水	91.9	7.4	91.9±14.8
	废水	94.3	7.9	94.3±15.8
硼 B	地表水	98.0	8.9	98.0±17.8
	废水	96.6	7.3	96.6±14.6
钡 Ba	地表水	96.4	5.7	96.4±11.4
	废水	90.6	3.3	90.6±6.6
铍 Be	地表水	89.3	4.1	89.3±8.2
	废水	98.1	5.3	98.1±10.6
铋 Bi	地表水	95.2	8.3	95.2±16.6
	废水	92.3	4.5	92.3±9.0
钙 Ca	地表水	99.3	6.6	99.3±13.2
	废水	96.5	7.1	96.5±14.2
镉 Cd	地表水	93.5	1.9	93.5±3.8
	废水	102	10.0	102±20.0
铈 Ce	地表水	101	3.0	101±6.0
	废水	91.8	3.9	91.8±7.8
钴 Co	地表水	93.1	4.3	93.1±8.6
	废水	89.8	4.1	89.8±8.2
铬 Cr	地表水	93.2	5.8	93.2±11.6
	废水	91.1	3.4	91.1±6.8
铯 Cs	地表水	96.1	4.4	96.1±8.8
	废水	95.7	1.6	95.7±3.2
铜 Cu	地表水	94.6	7.3	94.6±14.6
	废水	92.3	5.3	92.3±10.6
镝 Dy	地表水	92.3	3.1	92.3±6.2
	废水	98.7	2.6	98.7±5.2
铒 Er	地表水	97.7	4.1	97.7±8.2
	废水	106	4.8	106±9.6
铕 Eu	地表水	91.8	2.0	91.8±4.0
	废水	93.3	5.6	93.3±11.2
铁 Fe	地表水	97.2	9.1	97.2±18.2
	废水	98.7	5.0	98.7±10.0
镓 Ga	地表水	102	3.9	102±7.8
	废水	98.8	3.6	98.8±7.2
钆 Gd	地表水	101	8.9	101±17.8
	废水	109	5.0	109±10.0
锗 Ge	地表水	93.7	4.9	93.7±9.8
	废水	94.2	6.1	94.2±12.2
铪 Hf	地表水	93.5	5.9	93.5±11.8
	废水	99.7	9.7	99.7±19.4
钬 Ho	地表水	86.8	4.1	86.8±8.2
	废水	91.9	2.7	91.9±5.4
铟 In	地表水	90.8	3.8	90.8±7.6
	废水	90.4	1.9	90.4±3.8

续表

元素	样品	实验室间加标 回收率 $\overline{P}$	实验室间加标回收率 相对标准偏差 S_p	实验室间加标回收率 最终值 $\overline{P} \pm 2 S_p$
铱 Ir	地表水	87.4	3.3	87.4±6.6
	废水	85.7	3.8	85.7±7.6
钾 K	地表水	92.4	8.2	92.4±16.4
	废水	96.4	8.5	96.4±17.0
镧 La	地表水	99.0	5.2	99.0±10.4
	废水	99.0	5.9	99.0±11.8
锂 Li	地表水	93.5	5.4	93.5±10.8
	废水	91.5	4.0	91.5±8.0
镱 Lu	地表水	91.1	3.6	91.1±7.2
	废水	97.7	3.0	97.7±6.0
镁 Mg	地表水	94.4	6.9	94.4±13.8
	废水	93.0	6.3	93.0±12.6
锰 Mn	地表水	95.5	7.6	95.5±15.2
	废水	92.0	1.9	92.0±3.8
钼 Mo	地表水	92.0	6.0	91.8±12.0
	废水	100	4.9	100±9.8
钠 Na	地表水	89.5	4.7	89.5±9.4
	废水	100	5.2	100±10.4
铌 Nb	地表水	90.5	1.7	90.5±3.4
	废水	95.5	5.3	95.5±10.6
钕 Nd	地表水	95.8	8.3	95.8±16.6
	废水	99.1	6.1	99.1±12.2
镍 Ni	地表水	93.8	7.3	93.8±14.6
	废水	89.6	4.1	89.6±8.2
磷 P	地表水	89.8	4.4	89.8±8.8
	废水	92.8	1.4	92.8±2.8
铅 Pb	地表水	92.4	5.0	92.4±10.0
	废水	91.1	3.7	91.1±7.4
钯 Pd	地表水	89.2	5.1	89.2±10.2
	废水	91.6	4.8	91.6±9.6
镨 Pr	地表水	91.2	7.2	91.2±14.4
	废水	97.3	6.3	97.3±12.3
铂 Pt	地表水	88.1	5.2	88.1±10.4
	废水	90.4	3.8	90.4±7.6
铷 Rb	地表水	93.8	1.4	93.8±2.8
	废水	91.8	4.3	91.8±8.6
铼 Re	地表水	99.9	2.6	99.9±5.2
	废水	99.6	2.4	99.6±4.8
铑 Rh	地表水	88.8	3.6	88.8±7.2
	废水	105	9.8	105±19.6
钌 Ru	地表水	94.4	9.2	94.4±18.4
	废水	91.7	5.4	91.7±10.8
锑 Sb	地表水	98.4	4.3	98.4±8.6
	废水	93.2	8.0	93.2±16.0
钪 Sc	地表水	87.6	4.0	87.6±8.0
	废水	87.8	5.2	87.8±10.3
硒 Se	地表水	99.8	7.8	99.8±15.6
	废水	89.8	4.0	89.8±8.0
钐 Sm	地表水	89.0	7.0	89.0±14.0
	废水	94.3	4.6	94.3±9.2
锡 Sn	地表水	91.4	3.3	91.4±6.6
	废水	90.1	6.0	90.1±12.0

续表

元素	样品	实验室间加标 回收率 $\overline{P}$	实验室间加标回收率 相对标准偏差 S_p	实验室间加标回收率 最终值 $\overline{P} \pm 2S_p$
锶 Sr	地表水	86.8	3.7	86.8±7.4
	废水	88.1	5.6	88.1±11.2
铽 Tb	地表水	91.4	5.3	91.4±10.3
	废水	97.5	6.3	97.5±12.6
碲 Te	地表水	101	5.2	101±10.4
	废水	96.6	9.3	96.6±18.6
钍 Th	地表水	85.9	4.9	85.9±9.8
	废水	95.2	8.4	95.2±16.5
钛 Ti	地表水	88.4	5.5	88.4±11.0
	废水	89.1	4.8	89.1±9.6
铊 Tl	地表水	91.6	5.4	91.6±10.8
	废水	89.8	2.5	89.8±5.0
铥 Tm	地表水	100	4.1	100±8.2
	废水	106	4.8	106±9.6
铀 U	地表水	93.7	5.3	93.7±10.3
	废水	92.5	3.4	92.5±6.8
钒 V	地表水	96.3	4.2	96.3±8.4
	废水	92.0	3.4	92.0±6.8
钨 W	地表水	95.1	5.8	95.1±11.6
	废水	102	5.8	102±11.7
钇 Y	地表水	98.2	5.6	98.2±11.2
	废水	98.5	4.0	98.5±8.0
镱 Yb	地表水	91.7	1.4	91.7±2.8
	废水	94.4	4.2	94.4±8.4
锌 Zn	地表水	96.1	3.6	96.1±7.2
	废水	91.4	3.0	91.4±6.0
锆 Zr	地表水	100	10.5	100±2.1
	废水	104	8.4	104±16.8

表 C.3 准确度汇总（元素总量）

元素	样品	实验室间加标回收率 $\bar{P}$ (%)	实验室间加标回收率相对标准偏差 S_p	实验室间加标回收率最终值 $\bar{P} \pm 2S_p$ (%)
银 Ag	地表水	99.3	5.9	99.3±11.8
	废水	98.0	3.3	98.0±6.6
铝 Al	地表水	91.3	7.2	91.3±14.4
	废水	97.3	8.7	97.3±17.4
砷 As	地表水	107	6.4	107±12.8
	废水	99.9	4.6	99.9±9.2
金 Au	地表水	98.0	9.4	98±18.8
	废水	103	7.4	103±14.8
硼 B	地表水	100	9.3	100±18.6
	废水	94.8	9.0	94.8±18.0
钡 Ba	地表水	108	7.6	108±15.2
	废水	103	7.0	103±13.8
铍 Be	地表水	103	4.7	103±9.4
	废水	100	5.4	100±10.8
铋 Bi	地表水	96.2	8.4	96.2±16.8
	废水	93.2	4.6	93.2±9.2
钙 Ca	地表水	105	7.2	105±14.4
	废水	98.4	8.4	98.4±16.8
镉 Cd	地表水	96.3	1.9	96.3±3.8
	废水	97.2	6.7	97.2±13.4
铈 Ce	地表水	104	7.5	104±15.0
	废水	102	7.1	102±14.2
钴 Co	地表水	101	4.7	101±9.4
	废水	96.9	4.4	96.9±8.8
铬 Cr	地表水	100	6.2	100±12.4
	废水	98.3	3.6	98.3±7.2
铯 Cs	地表水	104	4.8	104±9.6
	废水	103	1.7	103±3.4
铜 Cu	地表水	102	8.0	102±16.0
	废水	96.0	9.8	96.0±19.6
镝 Dy	地表水	99.5	3.4	99.5±6.8
	废水	106	2.6	106±5.2
铒 Er	地表水	98.1	4.2	98.1±8.4
	废水	106	4.1	106±8.2
铕 Eu	地表水	98.8	2.1	98.8±4.2
	废水	100	6.0	100±12.0
铁 Fe	地表水	101	10.8	101±21.6
	废水	103	3.9	103±7.8
镓 Ga	地表水	104	3.9	104±7.8
	废水	100	3.6	100±7.2
钆 Gd	地表水	101	9.2	101±18.4
	废水	107	4.0	107±8.0
锗 Ge	地表水	105	5.4	105±10.8
	废水	106	6.8	106±13.6
铪 Hf	地表水	105	7.0	105±14.0
	废水	99.8	7.8	99.8±15.6
钬 Ho	地表水	97.3	4.6	97.3±9.2
	废水	103	3.3	103±6.6
铟 In	地表水	102	4.3	102±8.6
	废水	101	2.1	101±4.2
铱 Ir	地表水	93.7	6.7	93.7±13.4
	废水	97.1	5.8	97.1±11.6

续表

元素	样品	实验室间加标回收率 $\overline{P}$ (%)	实验室间加标回收率相对标准偏差 S_p	实验室间加标回收率最终值 $\overline{P} \pm 2 S_p$ (%)
钾 K	地表水	96.0	8.8	96.0±17.6
	废水	94.1	8.1	94.1±16.2
镧 La	地表水	106	5.8	106±11.6
	废水	103	5.8	103±11.6
锂 Li	地表水	101	5.9	101±11.8
	废水	98.6	4.3	98.6±8.6
镱 Lu	地表水	98.4	3.9	98.4±7.8
	废水	105	3.1	105±6.2
镁 Mg	地表水	94.3	7.1	94.3±14.2
	废水	106	9.5	106±19.0
锰 Mn	地表水	103	8.2	103±16.4
	废水	99.4	2.0	99.4±4.0
钼 Mo	地表水	93.6	8.9	93.6±17.8
	废水	105	5.5	105±11.0
钠 Na	地表水	92.2	4.9	92.2±9.8
	废水	103	5.4	103±10.8
铌 Nb	地表水	97.4	1.8	97.4±3.6
	废水	102	5.4	102±10.8
钕 Nd	地表水	102	9.2	102±18.4
	废水	102	8.5	102±17.0
镍 Ni	地表水	101	7.9	101±15.8
	废水	96.6	4.5	96.6±9.0
磷 P	地表水	98.6	9.6	98.6±19.2
	废水	98.5	5.7	98.5±11.4
铅 Pb	地表水	99.8	5.4	99.8±10.8
	废水	98.3	4.0	98.3±8.0
钯 Pd	地表水	95.1	6.8	95.1±13.6
	废水	101	6.1	10±12.2
镨 Pr	地表水	98.2	7.9	98.2±15.8
	废水	104	6.7	104±13.4
铂 Pt	地表水	95.0	5.6	95.0±11.2
	废水	97.4	4.0	97.4±8.0
铷 Rb	地表水	101	1.5	101±3.0
	废水	98.9	4.7	98.9±9.4
铼 Re	地表水	108	2.8	108±5.6
	废水	108	2.6	108±5.2
铑 Rh	地表水	96.3	5.8	96.3±11.6
	废水	102	9.5	102±19.0
钌 Ru	地表水	97.2	4.5	97.2±9.0
	废水	103	6.0	103±12.0
锑 Sb	地表水	104	10.3	104±20.6
	废水	106	9.0	106±18.0
钪 Sc	地表水	92.0	2.1	92.0±4.2
	废水	96.9	6.0	96.9±12.0
硒 Se	地表水	110	6.6	110±13.2
	废水	100	4.4	100±8.8
钐 Sm	地表水	100	7.7	100±15.4
	废水	106	5.4	106±10.8
锡 Sn	地表水	98.0	3.9	98.0±7.8
	废水	95.1	7.8	95.1±15.6
锶 Sr	地表水	99.3	7.8	99.3±15.6
	废水	97.2	8.5	97.2±17.0

续表

元素	样品	实验室间加标回收率 $\overline{P}$ (%)	实验室间加标回收率相对标准偏差 S_p	实验室间加标回收率最终值 $\overline{P} \pm 2 S_p$ (%)
铽 Tb	地表水	95.8	5.6	95.8±11.2
	废水	102	6.8	102±13.6
碲 Te	地表水	106	6.8	106±13.6
	废水	92.0	5.7	92.0±11.4
钍 Th	地表水	93.5	8.2	93.5±16.4
	废水	101	9.2	101±18.4
钛 Ti	地表水	94.4	6.1	94.4±12.2
	废水	99.2	6.3	99.2±12.6
铊 Tl	地表水	98.9	5.8	98.9±11.6
	废水	97.0	2.7	97.0±5.4
铥 Tm	地表水	96.8	4.2	96.8±8.4
	废水	102	3.8	102±7.6
铀 U	地表水	101	5.7	101±11.4
	废水	99.9	3.6	99.9±7.2
钒 V	地表水	104	4.6	104±9.2
	废水	99.3	3.7	99.3±7.4
钨 W	地表水	92.1	7.4	92.1±14.8
	废水	100	6.7	100±13.4
钇 Y	地表水	105	6.1	105±12.2
	废水	102	3.7	102±7.4
镱 Yb	地表水	98.8	1.6	98.8±3.2
	废水	102	4.6	102±9.2
锌 Zn	地表水	105	3.9	105±7.8
	废水	96.8	3.4	96.8±6.8
锆 Zr	地表水	97.1	10.3	97.1±20.6
	废水	108	1.8	108±3.6