

附件9

《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

《水质 银的测定 火焰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 火焰原子吸收分光光度法

项目统一编号：943-1

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、曾俊源、张燕波、孙 燕、潘 晨、
李艳萍、毛志瑛、陆慧慧、巢文军

环境标准研究所技术管理负责人：裴淑玮

生态环境监测司项目负责人：仇 鹏

目 录

1	项目背景	3
1.1	任务来源	3
1.2	工作过程	3
2	标准制订的必要性	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	火焰原子吸收测定水质银的相关研究	17
3.4	与本标准之间的关系	17
4	标准制订的基本原则和技术路线	18
4.1	标准制订的基本原则	18
4.2	标准的适用范围和主要技术内容	19
4.3	标准制订的技术路线	20
5	方法研究报告	21
5.1	方法研究目标	22
5.2	规范性引用文件	28
5.3	术语和定义	28
5.4	方法原理	29
5.5	试剂和材料	29
5.6	仪器和设备	31
5.7	样品	31
5.8	分析步骤	41
5.9	结果计算与表示	50
5.10	方法检出限的确定方法	51
5.11	方法测定下限	52
5.12	准确度	52
5.13	质量保证和质量控制	59
6	方法比对	60
6.1	方法比对方案	60
6.2	方法比对过程及结论	61
7	方法验证	64
7.1	方法验证方案	65
7.2	方法验证过程	65

7.3 方法验证结论	67
8 与开题报告的差异说明	69
9 标准实施建议	70
10 参考文献	71
附件一：方法验证报告	74

《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

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），下达了《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）^[1]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，开展初期试验。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10月至2011年6月,标准编制组根据计划任务书和《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168-2010)的要求及开题论证会的专家意见,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、准确度及质量保证与质量控制等方面要求开展了深入的研究。

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数据。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、方法标准初稿和编制说明初稿。

1.2.6 召开第一次专家研讨会

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 火焰原子吸收分光光度法》。与会专家经质询和讨论,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) 选择代表性的行业,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和方法验证报告。

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,开展如下工作:

(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) 补充了样品前处理和方法建立过程中涉及的关键技术、酸度的干扰、干扰离子种类及含量等内容的描述;

(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”的精密度和准确度验证数据及相关内容的描述;

(4) 选择了电镀工业废水和地下水作为代表性样品开展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,补充了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订技术导则》(HJ 168-2020)^[2]的要求对《水质 银的测定 火焰原子吸收分光光度法》的标准文本及编制说明进行了进一步修改和完善。

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）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，优化并确定消解方法；

(2) 补充完善了仪器条件参数的技术要求；

(3) 补充了火焰原子吸收分光光度法测定银的实验室间验证；

(4) 完善了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) 补充了火焰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 32种元素的测定 电感耦合等离子体发射光谱法》（HJ 776-2015）的方法比对数据；

(7) 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了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，统一派发了加标样品和实际样品。2022年2月，标准编制组收回全部的验证数据，并对所有数据进行汇总和数理统计分析，编制完成了《水质 银的测定 火焰原子吸收分光光度法》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 火焰原子吸收分光光度法》标准文本和编制说明（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) 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了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 火焰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可生成氯化银薄膜;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,也可用于装饰业、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℃)	10.5	g/cm ³
熔点	961.93	℃
沸点	2212	℃
熔化热	10.30	kJ/mol
汽化热	250.580	kJ/mol
热导率(0℃~100℃)	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 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^[6]中规定了银的标准限值为 0.1 mg/L。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的放射状网，即所谓的“职业性斑点症”。银质沉着症如果发生在呼吸道，还可能会伴有支气管炎，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，在口腔内会有刺激、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^[4]，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；并强调了“第一类污染物”危害严重，易对环境 and 人类健康造成严重影响，必须严格控制。

目前我国与银相关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），对生活饮用水中银的标准限值予以规定。

国际上关于废水排放标准中银的限值规定：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的限值规定：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	选择控制项目最高允许排放浓度	0.1

标准名称	银最低限值 (mg/L)		
18918-2002)			
《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	0.05	
《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)	0.5	
《电子工业水污染物排放标准》 (GB 39731-2020)	直接排放	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,国内测定水中银的方法主要包括:《水质 银的测定 3,5-Br₂-PADAP 分光光度法》(HJ 489-2009)^[18]、《水质 银的测定 镉试剂 2B 分光光度法》(HJ 490-2009)^[19]、《水质 银的测定 火焰原子吸收分光光度法》(GB 11907-89)^[20]、《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”^[21]、《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）^[22]、《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）^[23]、《水质 65种元素的测定 电感耦合等离子体质谱法》（HJ 700-2014）^[24]等方法。

其中，《水质 银的测定 3,5-Br₂-PADAP 分光光度法》（HJ 489-2009）、《水质 银的测定 镉试剂 2B 分光光度法》（HJ 490-2009）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。

《水质 银的测定 火焰原子吸收分光光度法》（GB 11907-89）、《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”，两种方法的检出限均为 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和使用。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》（GB 21900-2008）、《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）等标准中银的排放限值要求。

但《水质 银的测定 火焰原子吸收分光光度法》（GB 11907-89）发布较早，无“可溶性银”和“总银”定义和相应的制备方法，且其样品前处理主要采用电热板消解，无微波消解的规定和应用，无相应质量保证与质量控制条款的规定等。在某种程度上已不能满足当下我国生态环境工作的需求。因此，开展银测定方法研究，使其能够进一步规范和完善，为环境监测部门提供技术支持并服务当前生态环境管理需要具有重要意义。

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^[25]和 EPA Method 7761^[26]，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^[27]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、Pb、Mn、Ni、Ag、Tl、V、Zn 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^[28]规定了地下水、工业废物、浸出液、土壤、污泥、沉积物以及其他

废弃物中 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，该标准中银的检出限为 0.2 $\mu\text{g/L}$ ，强调了含银样品分析过程中应避免使用盐酸。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^[29]规定了饮用水、天然水和废水中 Al、Sb、As、Ba、Be、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^[30]规定了地表水、工业废水、土壤及污泥中 Al、Sb、As、Ba、Be、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 $\mu\text{g/L}$ 。

EPA Method 200.9^[31]规定了地下水、地表水、饮用水、雨水、工业和生活废水中 Al、Sb、As、Be、Cd、Ag 等 16 种元素测定的石墨炉原子吸收分光光度法，该标准中银的检出限为 0.5 $\mu\text{g/L}$ 。标准指出：大多数石墨炉优先选择使用硝酸，当分析 Sb 和 Ag 时，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的干扰，可采用硝酸钡-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、地下水等样品时均需要消解，若直接分析会导致回收率偏低。标准前处理均采用“硝酸+盐酸”电热板消解。

ISO 15586-2003^[32]规定了地下水、地表水、饮用水、废水和沉积物中 Ag、Al、As、Cd、Co 等 17 种元素测定的石墨炉原子吸收分光光度法，该标准中银的检出限为 0.5 $\mu\text{g/L}$ 。

ISO 17294-2-2003^[33]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、Ag 等 62 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 1 $\mu\text{g/L}$ 。

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^[34]和 ISO 15587-2^[35]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^[36]规定了 Sb、As、Cd、Cr、Co、Cu、Pb、Mn、Hg、Ni、Ag、Tl 等多种元素测定的电感耦合等离子体发射光谱法，标准中银的检出限为 4.7 $\mu\text{g/L}$ 。

EPA Method 3005A^[37]是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^[38]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、B、Cd、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^[39]是关于测定水溶液和浸出液样品中元素总量的酸消解方法，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。该前处理方法并不适用于银。

EPA Method 3020A^[40]是关于测定水溶液和浸出液样品中元素总量的酸消解方法，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^[41]是关于土壤、沉积物和污泥中 Al、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,选择“硝酸+盐酸”进行电热板消解;若采用 GFAA 或 ICP-MS 进行分析,前处理选择“硝酸+过氧化氢”进行电热板消解。

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。其中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测定水中银的检出限分别为 0.003 μg/L (银质量数为 107 时)和 0.002 μg/L (银质量数为 109 时)。该方法电热板消解采用“硝酸+盐酸”体系,微波消解则采用硝酸体系。

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（酸组合体系）	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、土壤和沉积物
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、工业和生活废水
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、生活污水及工业废水
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、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、ICP-MS 分析	/	各种类型的水

序号	分析方法标准	前处理方法（酸组合体系）	分析方法	检出限	适用范围
12	EPA Method 3005A-1992	电热板消解：2 ml 硝酸+5 ml 盐酸	适用于 FLAA、ICP-AES 分析	/	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：4 ml 硝酸+1 ml 盐酸	适用于 FLAA、GFAA、ICP-AES、ICP-MS 分析	/	水溶液、饮用水、土壤及固废浸出液
14	EPA Method 3020A-1992	硝酸	适用于 GFAA、ICP-MS 分析	/	水溶液和浸出液样品（不适合银）
15	EPA Method 3010A-1992	硝酸	适用于 FLAA、ICP-AES、ICP-MS 分析	/	元素总量的前处理消解方法（不适合银）
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 分析		
17	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、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法（ICP-MS）	0.003 μg/L (¹⁰⁷ Ag) 0.002 μg/L (¹⁰⁹ Ag)	

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 分光光度法》（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，但水体共存离子干扰较严重。

《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）》“第三篇 第四章 金属及其化合物 银 原子吸收分光光度法”两种方法具有操作简便、迅速、灵敏度高、选择性好等特点且设备购置费用和运行成本都较低，在国内已经广泛应用。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，该方法银的最低检出质量浓度为 2.5 μg/L，方法具有灵敏度高、适合痕量分析、试样用量少等优点，但样品分析耗时，且仅适用于生活饮用水及水源水中银的测定，方法的适用范围相对较窄。

《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），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。该方法中银的检出限分别为 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。该方法的前处理采用电热板和微波消解两种方式，其中电热板采用“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）规定了地表水、地下水、生活污水、低浓度工业废水 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。该方法的前处理选择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）^[42]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）^[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 4。

表 4 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》 (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
			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
			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
6	《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、工业废水
7	《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
8	《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
9	《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 火焰原子吸收测定水质银的相关研究

火焰原子吸收分光光度法具有操作简便、迅速、灵敏度高、设备成本和运行成本都较低等优点，已成为实验室常用的重金属分析仪器之一。

杜青等^[44]采用硝酸消解样品，通过氘灯扣背景校正技术消除非特征吸收和光散射影响，利用火焰原子吸收分光光度法测定水中银，方法检出限为 0.01 mg/L，样品加标回收率为 93.0%~101%。庄道友^[45]等采用 8%盐酸作为测定介质，利用火焰原子吸收分光光度法测定水样中的银，方法检出限为 0.02 mg/L，加标回收率为 100%~105%，并强调氯离子是水中大量存在的离子之一，水样中微量金属银主要是以氯银络合物的形式存在。白晶^[46]采用火焰原子吸收分光光度法测定水中微量银，方法的最低检出浓度为 0.04 mg/L，加标回收率为 106%~108%。李文等^[47]通过对水样进行浓缩富集，利用火焰原子吸收分光光度法测定水中银，结果表明：当取 50 ml 水样浓缩时，方法检出限为 0.01 mg/L，样品加标回收率为 95.8%~98.5%。潘玲^[48]利用火焰原子吸收分光光度法测定饮用水中的银，发现在纯水或者盐酸条件下，银测定的灵敏度均较低，通过改加氨水-氰化钾溶液作为测定介质，提高了测定灵敏度，方法检出限为 0.001 mg/L，加标回收率在 98.0%~103%之间；同时强调使用硝酸、硫酸、过氧化氢和高氯酸消解样品并不适合银的测定，当加入碘化氰或氨-氰化钾时，由于银与氨、氰化物生成银氨、银氰络离子，避免了银的沉淀，可保证样品加标回收率在 100%左右。刘德成^[49]研究发现：银易吸附于容器壁上且易与盐酸反应生成氯化银沉淀，所以在纯水或在 2%盐酸中测定银灵敏度均较低，且银浓度随放置时间的延长而逐渐下降。在含有 2%盐酸、1.5%硝酸、2%硫酸和 2%高氯酸的水样中加入银标准溶液，测得银的回收率均较低，而在含有碘化氰和氨-氰化钾的水样中加入银标准溶液，可保证银的回收率在 100%左右。

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，采用火焰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。标准编制组参考了 HJ 677、EPA 3005A、ISO15587-1、EPA 3015A、HJ 678 等前处理技术，优化并制订了本标准的前处理方法；参考《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”，开展酸度及共存离子干扰及消除的试验研究；吸纳了 GB 11907、EPA Method 7000B 等分析测试工作程序、实验室内部质量控制和质量保证条款、标准加入法的方法及计算等方面的相关成果，建立了火焰原子吸收分光光度法测定水中银的分析方法。

表 5 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 ^[50] 、《国家地表水环境质量监测网任务作业指导书（试行）》 ^[51] 、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

编号	本标准与其他标准之间的关系
	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 °C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 ^[52] 、HJ 91.2 ^[53] 、HJ 164 ^[54] ; 样品保存条件和保存期限参考 HJ 91.1、HJ 164、HJ 493 ^[55] 、GB 11907、GB/T 14848、EPA 200.9 等相关规定经试验验证后确认。
4	共存离子干扰及消除主要参考《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”, 开展离子干扰试验: 主要为阴离子(SO ₄ ²⁻ 、PO ₄ ³⁻ 、I ⁻ 、Br ⁻ 、S ²⁻ 、Cl ⁻)干扰和阳离子(Cu ²⁺ 、Zn ²⁺ 、Pb ²⁺ 、Ni ²⁺ 、Cd ²⁺ 、Fe ³⁺ 、Mn ²⁺ 、Ca ²⁺ 、Mg ²⁺ 、K ⁺)干扰; 开展酸度(硝酸、盐酸、硫酸等含量)对银测定的干扰试验。
5	电热板消解法综合参考 HJ 677、EPA 3005A、ISO 15587-1 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。 微波消解法综合参考 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	分析测试程序(标准溶液的配制、标准曲线的建立、试样的测定等)主要参考 GB 11907 和 EPA Method 7000B。
7	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 7000B 和各验证实验室测定结果制订。
8	实验室安全主要参考 EPA Method 6010C 中相关规定: “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应合理处理, 产生废气应合理排放。”

4 标准制订的基本原则和技术路线

4.1 标准制订的基本原则

本标准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) 方法的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

我国现行《城市供水水质标准》(CJ/T 206-2005)银的标准限值为 0.05 mg/L; 其他排放标准限值均在 0.1 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、精密性、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。方法操作简便、灵敏度高，适合各级环境监测部门日常检测工作，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，大洋水中银的浓度一般在 $0.01 \mu\text{g/L} \sim 0.08 \mu\text{g/L}$ ；海水一般在 $0.04 \mu\text{g/L}$ ，均远低于本标准的方法检出限。现有《海洋监测规范 第 4 部分：海水分析》（GB 17378-2007）^[57]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，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干扰，并提高了待测微量成分的浓度，然后进行测定。而本标准前处理主要采用“逆王水”电热板和微波消解，无富集、分离的环节，不能消除海水中大量存在的 K、Ca、Na、Mg 等盐类基体，而试样中的盐分会在雾化器喷口析出分析晶体，降低雾化效率，直接影响测定的灵敏度和稳定性，最终导致火焰原子吸收测定海水中的银难以获得准确的结果。

标准编制组分别选择大连近岸海域和连云港近岸海域海水为基体，分别向其中加入银标准溶液配制成海水加标样品 1#~4#，其银质量浓度分别为 0.2 mg/L 、 0.3 mg/L 、 0.4 mg/L 和 0.5 mg/L ，样品经微波消解后，采用火焰原子吸收分光光度法进行分析，海水加标样品经持续进样后，银浓度变化趋势见图 1、图 2。

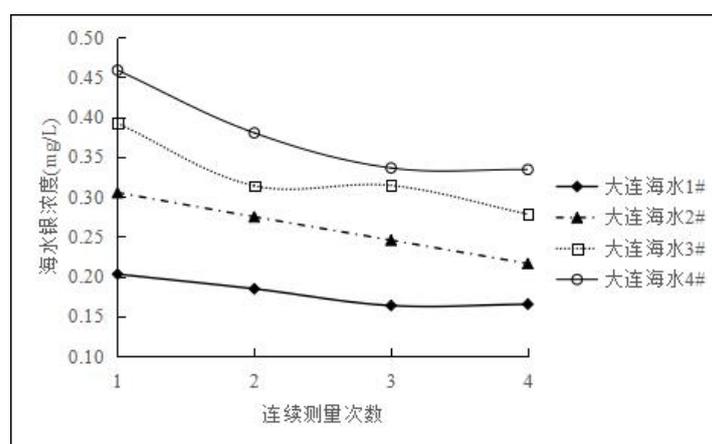


图 1 大连海水连续测定银质量浓度变化趋势

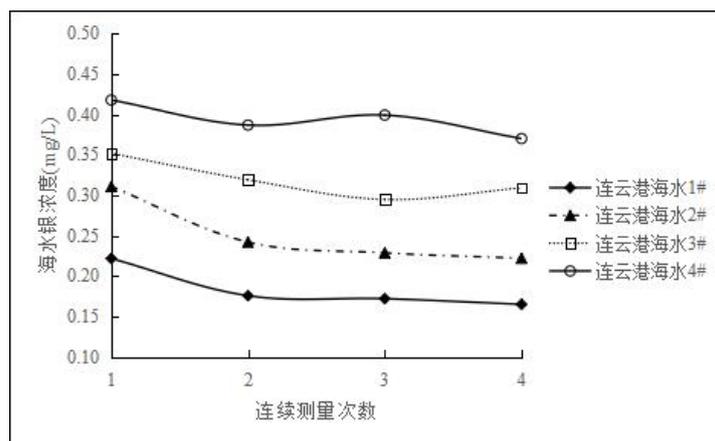


图2 连云港海水连续测定银质量浓度变化趋势

由图1、图2可知，海水加标样品中银质量浓度随着分析时间增加，均呈下降趋势，回收率也持续下降。

4.2.2 主要技术内容

本标准规定了测定水中银的火焰原子吸收分光光度法，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、酸度和离子的干扰、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、正确度及质量保证与质量控制的规定和不同实验室方法验证。

4.2.3 主要技术难点

主要技术难点在于样品前处理的验证、筛选及优化等。

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”类逆王水体系（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。

当前，前处理技术上需要解决的问题有两个，其一是上述常见各种酸组合体系对于银的测定是否存在差异需要通过试验进行验证；其二是水和废水中银前处理酸组合种类较多，且体系有差异，适用仪器及水质也不完全相同，需要筛选并优化水和废水中银的前处理方法，使其能够同时满足火焰原子吸收分光光度法和石墨炉原子吸收分光光度法仪器的需求。

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调研，对比国内外现行的主要标准方法，制订本标准的技术路线，本标准《水质 银的测定 火焰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 3。

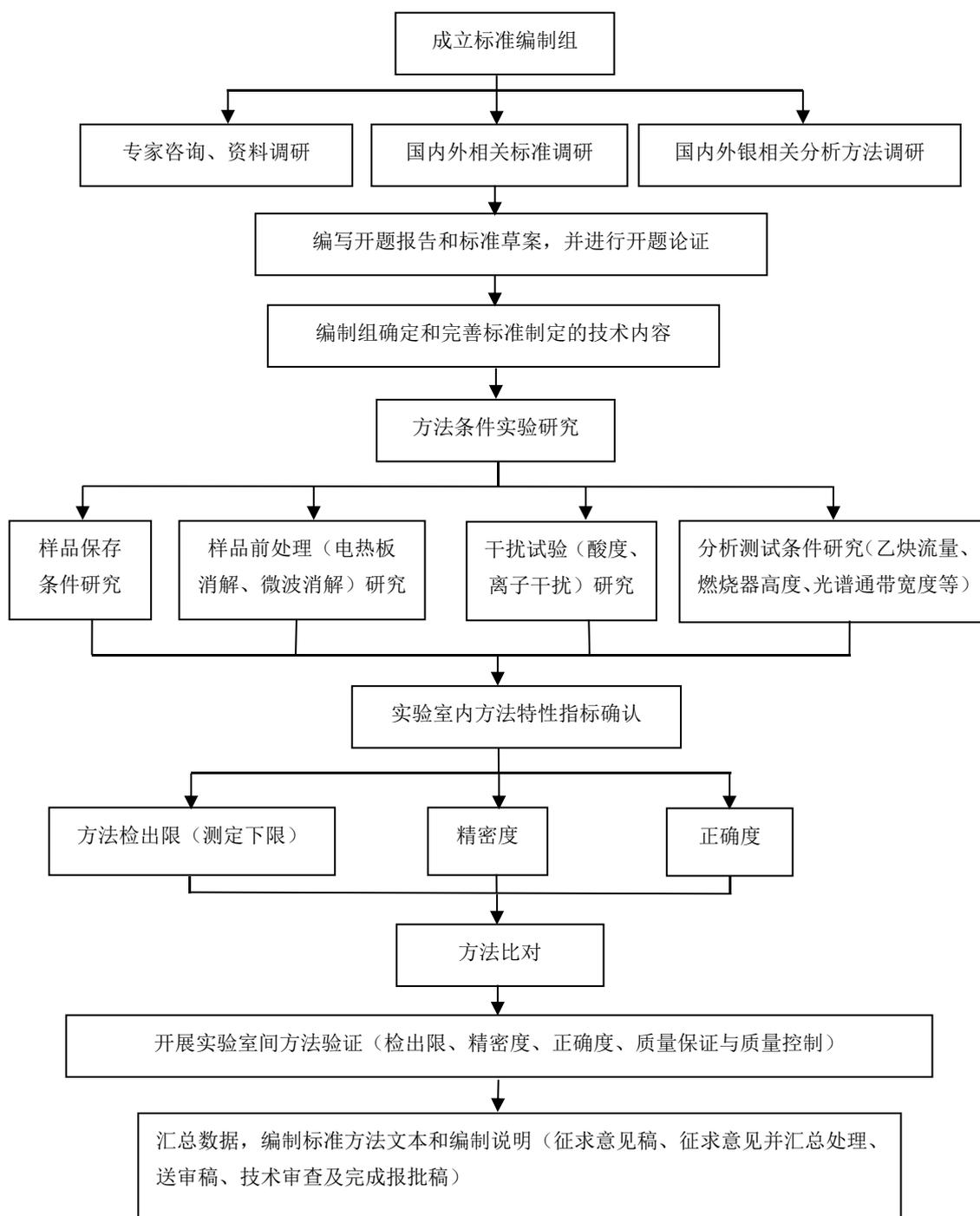


图 3 标准制订的技术路线图

5 方法研究报告

现行《水质 银的测定 火焰原子吸收分光光度法》(GB 11907-89)方法检出限为 0.03 mg/L, 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)、《电镀污染物排放标准》(GB 21900-2008)、《铁矿采选工业污染物排放标准》(GB 28661-2012)、《电子工业水污染物排放标准》(GB 39731-2020)等标准中排放限值要求。

但《水质 银的测定 火焰原子吸收分光光度法》(GB 11907-89)制订较早, 该方法的适用范围、银相关的术语和定义、样品制备(电热板消解方法的优化、微波消解的使用)等方面存在诸多的局限性, 在某种程度上已不能满足最新的生态环境标准、规范和生态环境管理工作的需要; 此外, 方法文本的条款、内容等已经不能满足现行《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ 168-2020)结构要素和文本格式等要求。

鉴于此, 标准编制组综合参考 HJ 677、ISO 15587-1、EPA Method 3005A 和 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、优化并建立了本标准样品的前处理方法; 吸纳了《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)》“第三篇 第四章 金属及其化合物 银 原子吸收分光光度法”及 EPA Method 7000B 等标准的相关成果, 开展了仪器参数优化、干扰离子的影响、标准加入法的计算及应用、方法检出限、精密度、正确度相关研究及相应质量保证和质量控制条款的规定, 建立了火焰原子吸收分光光度法测定水中银的方法; 并开展不同实验室方法验证工作, 进一步优化了方法标准的检出限、精密度和正确度等参数, 制订了本标准, 使其能够进一步满足相关生态环境管理工作的需要。

关于本标准对《水质 银的测定 火焰原子吸收分光光度法》(GB 11907-89)修订增删条款及内容说明详见表 6。

5.1 方法研究目标

本标准建立了火焰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: 可溶性银的方法检出限为 0.01 mg/L, 测定下限为 0.04 mg/L; 总银的方法检出限为 0.02 mg/L, 测定下限为 0.08 mg/L; 精密度测定相对偏差应在±20%以内; 测定水和废水加标回收率范围为 80.0%~120%。可满足我国现行生态环境管理工作对银的监测要求。

表 6 标准修订增删条款及内容说明

内容		类型	原标准 (GB 11907-89)	修订后标准	依据
警告		新增	/	警告: 实验过程中使用的浓硝酸和浓盐酸具有强烈的腐蚀性和刺激性, 试剂配制和样品前处理过程应在通风橱中操作, 按要求佩戴防护器具, 避免吸入呼吸道或接触皮肤和衣物。	HJ 168-2020“7 标准的结构要素”中的要求。
1 适用范围	适用范围	修改	1.2 本标准适用感光材料生产、胶片洗印、镀银、冶炼等行业排放废水及受银污染的地面水中银的测定。	1 适用范围 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。 本标准可溶性银和总银的方法检出限均为 0.02 mg/L, 测定下限均为 0.08 mg/L。	按照最新的生态环境标准和生态环境管理工作的需要, 扩展了标准的适用范围并对原标准中的“地面水”定义进行修正。
	方法检出限	修改	1.3 本标准的最低检出浓度为 0.03 mg/L, 测定上限为 5.0 mg/L。经稀释或浓缩测定范围可以扩展。	0.02 mg/L	按照 HJ 168-2020 中“6.2.1 检出限验证”开展 6 家实验室验证后确定最终的方法检出限。
	测定上限	删除		/	HJ 168-2020 中“5.5 实验室内方法特性指标确认”测定上限作为表示有条件时宜确认的特性指标。因不同实验室不同型号仪器的检出上限差别较大, 本标准不予考虑该条款。
	检出下限	增加	/	0.08 mg/L	按照 HJ 168-2020 中“5.5 实验室内方法特性指标确认”增加检出下限。

内容		类型	原标准 (GB 11907-89)	修订后标准	依据
					按照 HJ 168-2020 中“附录 A (规范性附录) 方法特性指标确定方法” A.2 测定下限：一般情况下以 4 倍检出限作为测定下限。
2	规范性引用文件	增加	/	2 规范性引用文件	HJ 168-2020 中“7 标准的结构要素”要求。根据标准制修订过程中实际引用文件进行修改。
3	术语与定义	修改	/	3 可溶性银和总银	按照最新的生态环境标准、规范和生态环境管理工作需要增加了可溶性银和总银的术语和定义。
5	干扰及消除	修改	1.4 大量氯化物、溴化物、碘化物、硫代硫酸盐对银的测定有干扰，试样经消解处理后，干扰可被消除。	5.1 浓度低于 10000 mg/L 的 Cu、Zn、Pb、Ni、Cd、Fe、Mn、Ca、Mg、K 和低于 8000mg/L 的 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 对测定结果无显著影响；浓度高于 1 mg/L 的 Br^- 、 I^- 和 S^{2-} 及 1 mg/L~5000 mg/L 的 Cl^- 对测定结果产生负干扰。试样经消解处理后， S^{2-} 的干扰可被消除。	增加了阳离子干扰试验；同时对阴离子的干扰浓度进行了量化。
6	试剂与材料	修改	3.6 银标准贮备液： $\rho(\text{Ag})=1000 \text{ mg/L}$ ，4 °C 以下可保存半年。 3.7 银标准中间液： $\rho(\text{Ag})=50.0 \text{ mg/L}$ ，稳定两周。 8 精密度和准确度 四个实验室分析用蒸馏水配制	6.6 银标准贮备液： $\rho(\text{Ag})=1000 \text{ mg/L}$ ，4 °C 以下可冷藏保存 2 a。 6.7 银标准中间液： $\rho(\text{Ag})=100 \text{ mg/L}$ ，4 °C 以下可冷藏保存 1 a。 6.8 银标准中间液： $\rho(\text{Ag})=10.0 \text{ mg/L}$ ，4 °C 以下可冷藏保存 180 d。	标准编制组参考市售标准溶液保存期限；同时开展银标准贮备液、标准中间液和标准使用液保存期限的实验室内试验，综合考虑所得。 考虑碘化氰为剧毒，属政府管控试剂，采购困难，本标准标准

内容		类型	原标准 (GB 11907-89)	修订后标准	依据	
			的含银 1 mg/L 的统一样品 (样品加氨水和碘化氰 (CNI) 保存)。		溶液和样品统一采用保存介质为硝酸。	
8 样品	8.1 样品的采集	修改	5 采集及样品 采用聚乙烯瓶这类合适的容器贮存样品, 用硝酸将水样酸化至 pH 1~2, 并尽快分析。感光材料生产、胶片洗印和镀银等行业废水, 采集后不加酸并立即分析, 含银水样避免光照。	8.1 样品的采集 按照 HJ 91.1、HJ 91.2 和 HJ 164 的相关规定采集样品。测定可溶性银和总银的样品应分别采集。 8.2 样品的保存 8.2.1 可溶性银 样品采集后, 用滤膜 (6.10) 过滤, 弃去初始滤液, 收集所需体积的滤液于样品瓶 (7.1) 中, 加入适量硝酸 (6.1) 将酸度调节至 pH 值 \leq 2, 避光保存, 14 d 内测定。 8.2.2 总银 样品采集后, 加入适量硝酸 (6.1) 将酸度调节至 pH 值 \leq 2, 储存于样品瓶 (7.1) 中, 避光保存, 14 d 内测定。 注: 感光材料生产和镀银等行业含氰化物的废水采集后不加酸保存应尽快分析。	参考含银样品保存的标准 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 和 EPA Method 200.9 等水样保质期并在实验室开展试验所得。	
	8.2 样品的保存					
	8.3 试样的制备	8.3.1 可溶性银的制备	增加	/	8.3.1 可溶性银 样品采集后, 用滤膜 (6.10) 过滤, 弃去初始滤液, 收集所需体积的滤液于样品瓶 (7.1) 中, 加入适量硝酸 (6.1) 将酸度调节至 pH 值 \leq 2, 避光保存, 14 d 内测定。	按照最新的生态环境标准、规范和生态环境管理工作的需要增加了可溶性银和总银的术语和定义和制备方法。
		8.3.2 总银的制备 (电	修改	6.2.1 前处理 取 50.0 ml 均匀的样品于 150 ml	8.3.2.1 电热板消解法 准确量取 50.0 ml 混合均匀的样品 (5.7.2.3) 于 150	“硝酸+硫酸+过氧化氢+高氯酸” 该前处理方法使用试剂种类较

内容		类型	原标准 (GB 11907-89)	修订后标准	依据
	热板消解法)		烧杯中,依次加入 10 ml 硝酸,1 ml 硫酸,1 ml 过氧化氢,在电热板上蒸至冒白烟。冷却后,加入 2 ml 高氯酸,加盖表面皿,继续加热至冒白烟并蒸至近干,冷却后,加入硝酸溶液 2 ml 溶解残渣,然后小心用水洗入 50 ml 容量瓶中,稀释至标线,摇匀,备测。	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(5.6.4)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,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,用水定容至标线,摇匀待测。	多,消解过程涉及高氯酸赶酸,整个消解周期相对较长。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。
	8.3.2 总银的制备(微波消解法)	增加	/	8.3.2.2 微波消解法 准确量取 25.0 ml 混合均匀的水样(5.7.2.3)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(5.6.5)中,按照表 19 推荐的升温程序进行消解。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,用水荡洗消解罐内壁至少 2 次,收集所有溶液,转移至 50 ml 容量瓶中,用水定容至标线,摇匀,待测。也可用电热板在亚沸状态下,保持溶液温度(95℃±5℃),加热浓缩,定容至 25 ml 容量瓶中。	考虑标准的微波消解法与《水质金属总量的消解 微波消解法》(HJ 678-2013)相衔接并经实验室验证优化所得。
10 结果计算与表示		增加	/	10.2 结果与表示 测定结果小于 1.00 mg/L 时,保留小数点后 2 位;	HJ 168-2020 中“8.15.5 结果表达”一般要求小数位数与检出

内容	类型	原标准 (GB 11907-89)	修订后标准	依据
			测定结果大于或等于 1.00 mg/L 时, 保留 3 位有效数字。	限保持一致, 但一般不超过 3 位有效数字。
12 质量保证与质量控制	修改	8 精密度和准确度	12 质量保证与质量控制 质量保证与质量控制条款: 主要包括实验室空白、相关系数检查、标准曲线检查、平行样测定、加标回收试验等内容。	HJ 168-2020 中“7 标准的结构要素”要求增加该条款。
13 废物处置	增加	/	13 实验中产生的废液应分类收集, 集中保管, 并做好相应标识, 依法处置。	HJ 168-2020 中“7 标准的结构要素”要求增加该条款。

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 HJ 678-2013。《水质 金属总量的消解 微波消解法》（HJ 678-2013）为地表水、地下水、生活污水和工业废水中 Ag、Al、As 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。

本标准中关于感光行业排放废水样品的制备也可参考 GB/T 24793-2009。《摄影 加工废液 银含量的测定》（GB/T 24793-2009）规定了摄影加工废液中银含量的分析测试方法，包括采样、样品保存和分析方法。该方法给出了两种分析方法的三个分析步骤：

- a) 火焰原子吸收分光光度法（AAS）；
- b) 两种碘化物的电位滴定法（PT）。

其中，当分析方法选择 AAS 法时，碘化氰处理或保存的样品可以直接分析。

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见表 7。

表 7 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）	在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	/

相关标准或规范	可溶性金属	金属总量
	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“未过滤的水样经消解后测定的金属含量。”

标准编制组依据表 7 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喷入贫燃性空气-乙炔火焰，在高温火焰中形成的银基态原子对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值与银的质量浓度成正比。

5.5 试剂和材料

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

5.5.1 硝酸（HNO₃）：ρ=1.4 g/ml，w∈65%~68%。

5.5.2 盐酸（HCl）：ρ=1.18 g/ml，w∈36%~38%。

5.5.3 硝酸银（AgNO₃）。

5.5.4 硝酸溶液 I。

硝酸（5.5.1）和水以 1:1 的体积比混合。

5.5.5 硝酸溶液 II。

硝酸（5.5.1）和水以 1:99 的体积比混合。

5.5.6 银标准贮备液：ρ(Ag)=1000 mg/L。

准确称取硝酸银（5.5.3）0.157 g（精确到 0.1 mg），溶于适量水中，加入 2 ml 硝酸溶液 I（5.5.4），溶解完全后转移至 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℃以下可冷藏保存2 a。也可使用市售有证标准溶液，参照说明书要求保存。

5.5.7 银标准中间液： $\rho(\text{Ag})=100\text{ mg/L}$ 。

准确移取10.00 ml银标准贮备液(5.5.6)于100 ml棕色容量瓶中，用硝酸溶液II(5.5.5)稀释至标线，摇匀。转入聚全氟乙丙烯瓶中避光保存，4℃以下可冷藏保存1 a。

5.5.8 银标准使用液： $\rho(\text{Ag})=10.0\text{ mg/L}$ 。

准确移取10.00 ml银的标准中间溶液(5.5.7)转移至100 ml棕色容量瓶中，用硝酸溶液II(5.5.5)稀释至标线，摇匀。转入聚全氟乙丙烯瓶中避光保存，4℃以下可冷藏保存180 d。

5.5.9 燃气：乙炔，纯度 $\geq 99.6\%$ 。

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

相关标准中银标准贮备液的配制见表8。标准编制组参考相关标准和市售标准溶液保存期限开展本标准银标准贮备液、标准中间液和标准使用液保存期限的试验(见表9和表10)。

表8 相关标准中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。贮于棕色细口瓶中，4℃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)，溶于适量硝酸溶液(1+99)，转移至500 ml容量瓶中，用硝酸溶液(1+99)稀释至标线，储存于棕色细口玻璃瓶中。
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9 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 mg/L	10 mg/L	1 mg/L	0.1 mg/L
ISO 15586	1 a	/	/	180 d	180 d	30 d
GB 11907	4℃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10 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	100 mg/L 待测保存期的标准中间液	10.0 mg/L 待测保存期的标准使用液
0	+2.2	-2.1	+1.9
10	-2.4	-1.8	+2.1
30	-2.3	+2.4	-2.9
60	+2.3	-3.2	-3.3
90	-3.2	-3.5	-4.1
180	-2.9	-3.6	-4.6
270	-3.4	-4.1	-5.6
360	-3.5	-4.5	/
540	-4.5	-5.6	
720	-4.3	/	/

表 10 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%；100 mg/L 标准中间液 1 a 内的相对误差为-4.5%~2.4%；10.0 mg/L 标准使用液 180 d 的相对误差为-4.6%~2.1%。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、1 a 和 180 d。

5.6 仪器和设备

- 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 火焰原子吸收分光光度计。
- 5.6.3 光源：银空心阴极灯或具有 328.1 nm 波长的其他光源。
- 5.6.4 温控电热板：具有温控功能，温控范围为室温~300 °C，温控精度为±5 °C。
- 5.6.5 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。
- 5.6.6 离心机：转速可达到 3000 r/min 以上。
- 5.6.7 一般实验室常用仪器和设备。

5.7 样品

5.7.1 样品的采集

样品采集按照 HJ 91.1、HJ 91.2 和 HJ 164 的相关规定执行。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 和 EPA Method 200.9 等，见表 11。

表 11 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。感光材料生产、胶片洗印和镀银等行业废水, 采集后不加酸并立即分析。	/	/
《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, 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	生活饮用水和水源水	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溶液的保存条件和保存期限,分别选择地表水、地下水、生活污水、电镀工业废水和感光行业废水开展试验。

5.7.2.1 样品保存期限试验确认

标准编制组参考 HJ 91.1、HJ 164、HJ 493、GB 11907、GB/T 14848、EPA 200.9 等样品保存剂及其用量的规定,选择地表水、地下水、生活污水、电镀工业废水和感光行业废水加入不同含量硝酸并测定样品 pH 值的变化,结果表明(见图 4):当样品中加入 0.2%的硝酸,上述不同样品(感光行业废水除外)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。

选择地表水、地下水、生活污水、电镀工业废水和感光行业废水开展样品保存期限试验。

地表水、地下水和生活污水为加入银标准溶液的加标样品(银含量约为 0.10 mg/L);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 0.10 mg/L 和 0.50 mg/L);感光行业废水为感光行业废液原样的稀释样品(银含量约为 0.20 mg/L)。

地表水和地下水样品测定可溶性银;生活污水、电镀工业废水和感光行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 12、表 13。

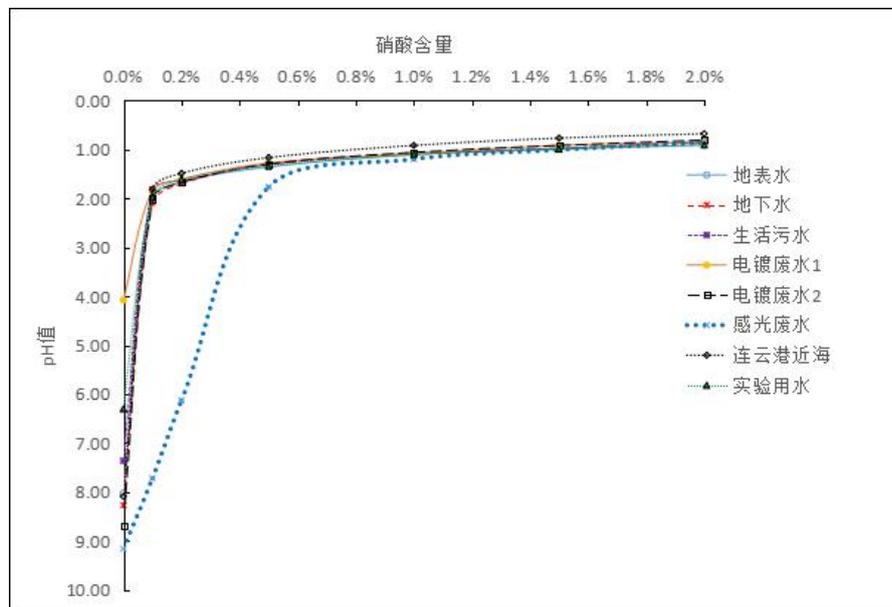


图 4 样品中硝酸含量与 pH 的变化关系

表 12 样品保存期限试验结果统计表

样品		测定结果 (%)								
样品编号	浓度 (mg/L)	原始结果	1 d	3 d	5 d	7 d	9 d	11 d	13 d	14 d
地表水 1#	0.10	100	95.5	98.5	97.5	95.5	96.0	97.0	97.5	95.5
地下水 1#	0.10	100	104	103	101	97.1	100	101	99.0	96.1
生活污水 1#	0.10	100	100	99.5	98.0	97.5	96.6	94.6	95.1	96.1
电镀工业废水 1#	0.10	100	99.1	98.5	-	99.5	-	101	-	95.3
电镀工业废水 4#	0.68	100	98.6	97.8	-	102	-	103	-	102

表 12 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。

表 13 样品保存期限试验结果统计表

样品		测定结果 (%)						
样品名称	浓度 (mg/L)	原始结果	6 h	12 h	24 h	36 h	48 h	72 h
感光行业废水 1# (碱性条件, 样品不加酸直接分析)	0.20	100	112	105	118	103	106	93.1
感光行业废水 1# (酸性条件)	0.20	100	93.5	99.1	92.6	108	107	90.3
镀银废水 1# (不加酸)	4.42	100	/	/	102	/	103	102

表 13 试验结果表明：涉及感光材料生产和镀银行业排放废水采集后不加酸直接分析，感光材料生产行业废水保存期不得超 48 h。

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 (5.5.10) 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。

注：涉及感光材料生产、镀银等行业排放废水采集后不加酸直接分析，并尽快分析。

5.7.3 试样的制备

5.7.3.1 可溶性银

可溶性银样品的制备参照 5.7.2.2 (1) 进行。

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：

a) 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、冶炼等行业废水及受银污染的地面水中银的测定，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，整个消解周期相对较长。

b) 硝酸或硝酸+过氧化氢消解体系

HJ 677 主要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，需要反复加入硝酸导致硝酸用量较大，且消解周期过长。

c) 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。

d) 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、王水消解体系或者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”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）等前处理方法进行比对、验证并优化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银的检测需求。

表 14 水和废水中银消解方法汇总

酸消解体系	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的地面水 (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 23st edition, 2017	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 “硝酸+过氧化氢”和“硝酸+盐酸”消解比对试验

标准编制组选择“硝酸+过氧化氢”和“硝酸+盐酸”分别对总银平均质量浓度为 0.29 mg/L 的电镀工业废水 2# 样品及总银平均质量浓度分别为 0.30 mg/L 和 0.70 mg/L 的感光行业废水 2# 和 4# 样品开展电热板和微波消解加标回收试验，加标量分别为 0.30 mg/L、0.30 mg/L 和 0.40 mg/L，结果见表 15。

表 15 “硝酸+过氧化氢”与“硝酸+盐酸”消解比对结果

消解方法	电热板消解				微波消解			
	HNO ₃ -3 ml H ₂ O ₂ -1 ml		HNO ₃ -3 ml HCl-1 ml		HNO ₃ -3 ml H ₂ O ₂ -1 ml		HNO ₃ -3 ml HCl-1 ml	
样品名称	原样品测定结果 (mg/L)	加标回收率 (%)	原样品测定结果 (mg/L)	加标回收率 (%)	原样品测定结果 (mg/L)	加标回收率 (%)	原样品测定结果 (mg/L)	加标回收率 (%)
电镀工业废水 2#	0.26	85.2	0.28	92.7	0.24	69.6	0.27	93.5
感光行业废水 2#	0.14	30.6	0.32	96.5	0.13	45.5	0.34	101
感光行业废水 4#	0.38	76.1	0.63	110	0.35	41.6	0.64	104

备注：“硝酸+过氧化氢”电热板消解为反复加入硝酸的试验结果。

由表 15 中结果可以看出：当使用“硝酸+过氧化氢”开展电热板消解时，对于电镀废水和感光行业废水样品，银的测定结果和回收率均偏低。特别是对于基体复杂的感光废水，仅使用“硝酸+过氧化氢”其样品测定结果和加标回收率要远远低于“硝酸+盐酸”的测定结果。而且当使用“硝酸+过氧化氢”开展电热板消解时，因消解过程中需反复加入硝酸（总量约 25 ml），消解周期较长，一般为 15 h 左右。

当使用“硝酸+过氧化氢”开展微波消解时，无论是电镀工业废水还是感光行业废水，其测定结果及回收率均较低。而采用“硝酸+盐酸”消解时，样品测定结果及回收率均较高。

因此，仅使用硝酸消解，不利于复杂基体样品的溶出和回收；相反当消解体系中加入盐酸，能达到良好的消解效果，且消解周期缩短，一般在 5 h 左右。

因此，标准编制组选择“硝酸+盐酸”体系开展本标准的验证和优化试验。

5.7.3.2.3 电热板消解和微波消解验证试验

标准编制组选择地下水、生活污水、电镀工业废水和感光行业废水开展火焰原子吸收分光光度法的电热板消解和微波消解的验证试验，结果见表 16 和表 17。

表 16 电热板消解试验结果汇总（单位：mg/L）

方法来源	ISO 15587-1		EPA Method 3005A	逆王水	
消解试剂	HNO ₃ -1 ml HCl-3 ml	HNO ₃ -2 ml HCl-6 ml	HNO ₃ -2 ml HCl-5 ml	HNO ₃ -3 ml HCl-1 ml	HNO ₃ -6 ml HCl-2 ml
地下水加标样 1#	0.09	0.11	0.10	0.11	0.10
地下水加标样 3#	0.50	0.52	0.49	0.52	0.51
地下水加标样 4#	0.77	0.81	0.78	0.79	0.79
生活污水加标样 1#	0.09	0.10	0.10	0.10	0.10
生活污水加标样 3#	0.50	0.50	0.48	0.52	0.52
生活污水加标样 4#	0.76	0.79	0.81	0.81	0.81
电镀工业废水 2#	0.27	0.28	0.27	0.28	0.27
电镀工业废水 4#	0.70	0.73	0.73	0.69	0.69
感光行业废水 4#	0.75	0.73	/	0.73	0.72

表 16 结果可知：对于地下水、生活污水、电镀工业废水和感光行业废水，各种前处理方法的测定结果之间无显著差异，表明上述前处理方法均可用于水和废水中银的电热板消解。

表 17 微波消解试验结果汇总（单位：mg/L）

方法来源	EPA Method 3015A	逆王水	王水	HJ 678-2013
消解试剂	HNO ₃ -4 ml HCl-1 ml	HNO ₃ -3 ml HCl-1 ml	HNO ₃ -1 ml HCl-3 ml	HNO ₃ -4 ml HCl-1 ml H ₂ O ₂ -1 ml
电镀工业废水 1#	0.09	0.09	0.10	0.10
电镀工业废水 3#	0.46	0.46	0.51	0.47
电镀工业废水 5#	0.80	0.75	0.83	0.82
地表水加标样 1#	0.09	0.09	0.10	0.12
地表水加标样 3#	0.48	0.47	0.51	0.53
地表水加标样 4#	0.74	0.74	0.81	0.80
地下水加标样 1#	0.10	0.10	0.10	0.12
地下水加标样 3#	0.49	0.49	0.51	0.50
地下水加标样 4#	0.79	0.80	0.79	0.80
生活污水加标样 1#	0.09	0.09	0.10	0.12
生活污水加标样 3#	0.48	0.42	0.50	0.51
生活污水加标样 4#	0.74	0.74	0.78	0.79
感光行业废水 4#	/	0.71 ^a ; 0.71 ^b	0.70 ^c ; 0.72 ^d	/

^a为加入 3 ml HNO₃+1 ml HCl 消解测定结果；^b为加入 6 ml HNO₃+2 ml HCl 消解测定结果。
^c为加入 1 ml HNO₃+3 ml HCl 消解测定结果；^d为加入 2 ml HNO₃+6 ml HCl 消解测定结果。

表 17 结果可知：采用表 17 中的前处理方法开展微波消解，测定结果之间无显著差异，表明上述方法均可用于水和废水中银的微波消解。考虑到王水中盐酸配比比较高，用于微波消解后不赶酸或者赶酸不彻底，盐酸易对银的测定产生干扰，标准编制组将首选逆王水作为消解试剂。

5.7.3.2.4 消解后含银溶液保存期限试验结果

消解后含银溶液的保存期限试验结果见表 18。

表 18 消解后含银溶液的保存期限

消解方式	电热板、微波消解			
	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、生活污水和电镀工业废水（0.1 mg/L~0.5 mg/L）	>20 d	>20 d	>20 d	>20 d
地表水、地下水、生活污水和电镀工业废水（0.5 mg/L~0.8 mg/L）	<3 d	>10 d	>20 d	>20 d
感光行业废水（0.7 mg/L）	<24 h	7 d~10 d	7 d~10 d	7 d~10 d

由表 18 结果可以得出：对于银含量 0.1 mg/L~0.5 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 20 d；对于银含量高于 0.5 mg/L 的样品，6 ml HNO₃+2 ml HCl 比 3 ml HNO₃+1 ml HCl 更有助于保持消解后溶液的稳定。

5.7.3.2.5 逆王水电热板消解回流时间优化试验

标准编制组选择感光行业废水、电镀工业废水和生活污水加标样品开展逆王水电热板消解加热回流时间优化试验，结果见图 5 和图 6。

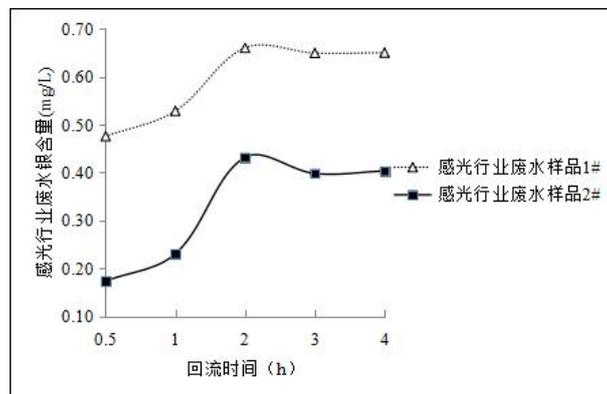


图 5 逆王水消解回流时间对感光行业废水中银含量的影响

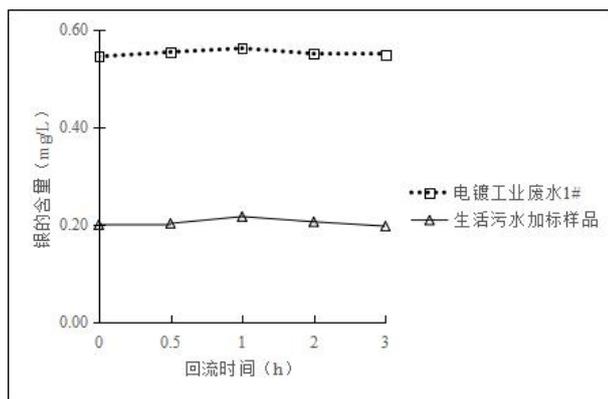


图 6 逆王水消解回流时间对电镀工业废水和生活污水中银含量的影响

由图 5 和图 6 结果可以看出：对于感光行业废水，当回流时间在 2 h 时，银的含量达到较高水平；对于电镀工业废水和生活污水，当回流时间 1 h 之后，银的含量相对较高。因此，逆王水电热板消解回流时间选择 2 h。

由此，综合表 16～表 18 及图 5 和图 6 可以得出以下结论：

(1) 消解体系中加入盐酸比单纯使用硝酸更有助于保持体系的稳定性，这与 EPA 3015A、EPA 3052 和 EPA 7000 A 标准中强调“对于 Ag、Ba、Sb 等元素，为保证元素的稳定性，确保回收率，必须加入盐酸”的结论一致。

(2) 采用逆王水或者王水消解时，均能达到较好的消解效果。考虑到王水中盐酸用量大，若微波消解后不赶酸或者赶酸不彻底，氯离子易对银的测定产生干扰，因此标准编制组首选逆王水作为消解试剂。

(3) 对于银含量较高的样品（大于 0.5 mg/L），6 ml HNO₃+2 ml HCl 逆王水电热板消解后溶液稳定性增强。

(4) 感光行业废水逆王水电热板消解，当回流时间为 2 h 时，可以达到较为理想的消解效果。

由此，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：

准确量取 50.0 ml 混合均匀的样品（5.7.3.2）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（5.6.4）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，用水定容至标线，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。

注 4：感光材料生产废水样品前处理也可参照 GB/T 24793-2009 样品制备。

b) 微波消解：

因本标准微波消解使用的试剂及用量（3 ml HNO₃+1 ml HCl）与 HJ 678（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（5.7.3.2）于微波消解罐中，加入 3 ml 硝酸（5.5.1）和 1 ml 盐酸（5.5.2），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（5.6.5）中，按照表 19 推荐的升温程序进行消解。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，用水荡洗消解罐内壁至少 2 次，收集所有溶液，转移至 50 ml 容量瓶中，用水定容至标线，摇匀，待测。也可用电热板在亚沸状态下，保持溶液温度（95 ℃±5 ℃），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，采用离心机（5.6.6）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（5.5.10）过滤。

表 19 微波消解仪参考条件

步骤	消解功率（W）	温度（℃）	保持时间（min）
1	800	120	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，按照与试样的制备（5.7.3）相同的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

5.8.1.1 乙炔流量对银标准溶液吸光度的影响

调整仪器的乙炔流量（因仪器条件所限，乙炔流量最低只能控制在 1.0 L/min），分别测定不同乙炔流量下银标准溶液（1.0 mg/L）的吸光度，测定结果见表 20。

表 20 乙炔流量对银标准溶液吸光度的影响

乙炔流量（L/min）	吸光度（A）
1.0	0.196
1.3	0.186
1.5	0.186
1.7	0.188
1.9	0.188
2.0	0.187

由表 20 可以看出：当乙炔流量为 1.0 L/min 时，银标准溶液（1.00 mg/L）的吸光度相对较高。本试验选择乙炔流量为 1.0 L/min。

5.8.1.2 燃烧器高度对银标准溶液吸光度的影响

调整仪器燃烧器高度，分别测定不同的燃烧器高度下银标准溶液（1.00 mg/L）的吸光度，测定结果见图 7。

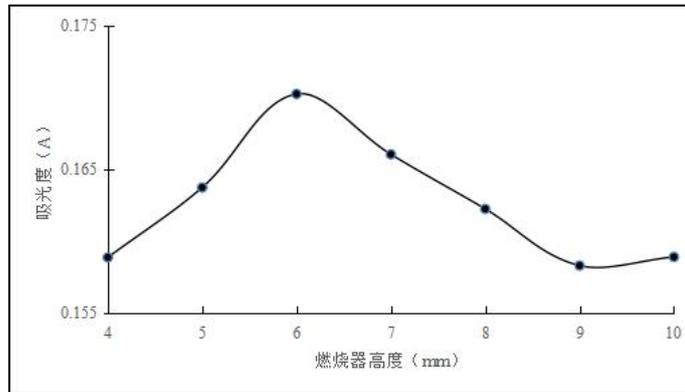


图 7 燃烧器高度对银标准溶液吸光度的影响

由图 7 结果可以看出：燃烧器高度为 6 mm 时，吸光度较高。因此，本试验选择燃烧器高度为 6 mm。

5.8.1.3 光谱通带宽度对银标准溶液吸光度的影响

调整仪器的光谱通带宽度，分别测定不同光谱通带宽度对银标准溶液（1.00 mg/L）吸光度的影响，测定结果见图 8。

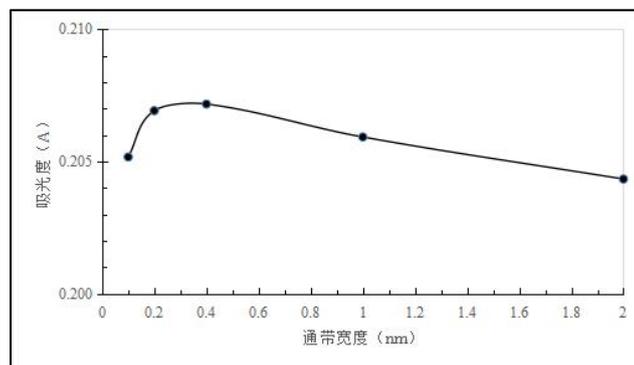


图 8 光谱通带宽度对银标准溶液吸光度的影响

由图 8 的结果可知：光谱通带宽度为 0.2 nm 和 0.4 nm 时均可获得较高的吸光度。光谱带宽度的选择原则是在保证只有分析线通过出射狭缝到达检测器的前提下，尽可能选用较宽的光谱带宽度，以获得较好的信噪比和稳定的读数。因此，本试验选择光谱带宽度为 0.4 nm。

5.8.1.4 灯电流对银标准溶液吸光度的影响

原子吸收分析要求光源能发射强而锐的共振线。空心阴极灯的发射特性依赖于灯电流。为了能得到较高的灵敏度和稳定性，就要选择合适的灯电流。灯电流小，灯发射的谱线的多普勒变宽和自吸效应减小，元素灯发射线半宽变窄，吸收灵敏度增高。但是灯电流太小，元素灯放电不稳。而灯电流增大，阴极发射稳定，谱线强度高，达到必要的信号输出所需要的负高压较低，因此信噪比变好，读数的稳定性提高，精密度好。

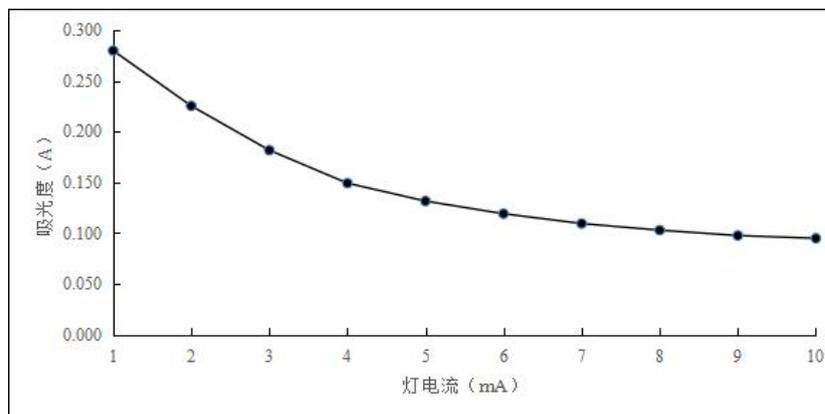


图 9 灯电流对银标准溶液吸光度的影响

由图 9 的结果可以看出：灯电流在 1 mA~3 mA 时，银标准溶液吸光度较高；灯电流在 4 mA~8 mA 时，银标准溶液吸光度逐步下降；9 mA~10 mA 时，标准溶液吸光度明显降低（背景噪声明显增强，六次读数的偏差明显增大）。

综合考虑，本试验选择灯电流为 5 mA。

综合表 20、图 7~图 9 的结果，本试验选择乙炔流量为 1.0 L/min，燃烧器高度为 6 mm，光谱通带宽为 0.4 nm，灯电流为 5 mA。

5.8.2 火焰原子吸收仪器条件推荐

不同型号仪器的最佳测定条件不同，可根据仪器使用说明书调至最佳工作状态，在确保分析精密度的前提下，提高灵敏度。表 21 列出了本实验室的仪器测量条件。

表 21 仪器测量条件

工作参数	元素 (Ag)
光源	空心阴极灯
波长 (nm)	328.1
通带宽度 (nm)	0.4
燃烧器高度 (mm)	6.0
灯电流 (mA)	5
火焰类型	空气-乙炔火焰，贫燃

5.8.3 干扰和消除

5.8.3.1 酸度影响

测试了硝酸、盐酸和硫酸不同酸度对银标准溶液（1.00 mg/L）测定的影响（当相对误差控制在±5%以内时，可视为不产生干扰），结果见表 22、表 23。

表 22 酸度（硝酸、盐酸）对银测定的影响

硝酸含量 (V/V)	银测定结果 (mg/L)	相对误差 (%)	干扰情况	盐酸含量 (V/V)	银测定结果 (mg/L)	相对误差 (%)	干扰情况
0.2%	0.988	-1.2	无干扰	0.2%	0.829	-17.1	负干扰
0.4%	1.009	+0.8	无干扰	0.4%	0.870	-13.0	负干扰
0.6%	0.995	-0.6	无干扰	0.6%	0.929	-7.1	负干扰
0.8%	1.014	+1.4	无干扰	0.8%	0.907	-9.3	负干扰
1%	1.030	+3.0	无干扰	1%	0.944	-5.6	负干扰
2%	1.008	+0.8	无干扰	2%	0.937	-6.3	负干扰
4%	1.014	+1.4	无干扰	4%	1.007	+0.7	无干扰
8%	0.991	-0.9	无干扰	8%	0.956	-4.4	无干扰
10%	0.987	-1.8	无干扰	10%	0.970	-3.0	无干扰

表 23 酸度（硫酸）对银测定的影响

硫酸含量 (V/V)	银含量测定结果 (mg/L)	相对误差 (%)	干扰情况
0.2%	1.022	+2.2	无干扰
0.4%	0.998	-0.2	无干扰
0.6%	0.990	-1.1	无干扰
0.8%	0.955	-4.5	无干扰
1%	0.982	-1.9	无干扰
2%	0.987	-1.3	无干扰
4%	0.964	-3.7	无干扰
8%	0.960	-4.1	无干扰
10%	0.935	-4.9	无干扰

由表 22 和表 23 可以看出：当硝酸含量在 0.2%~10%时，银测定的相对误差在-1.2%~3.0%，表明 0.2%~10%硝酸对银的测定无干扰；当盐酸含量在 0.2%~4.0%时，盐酸对银的测定产生明显的负干扰；而当盐酸的含量在 4.0%~10%之间时，盐酸对银的测定基本不产生干扰。当硫酸含量在 0.2%~10%时，银测定的相对误差在-4.9%~2.2%之间，表明 0.2%~10%的硫酸对银的测定基本不产生干扰。考虑到硫酸的强腐蚀性，标准编制组在样品保存、

制备及标准溶液配制等过程中首选硝酸。

5.8.3.2 共存离子干扰

标准编制组主要参考《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”开展离子干扰试验，主要为阳离子（ Fe^{3+} 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Mn^{2+} 、 K^{+} 和 Zn^{2+} ）和阴离子（ SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 、 I^{-} 、 Br^{-} 、 S^{2-} 、 Cl^{-} ）干扰。

（1）阳离子干扰试验

在银质量浓度为 1.00 mg/L 的标准溶液中，分别加入以下各种阳离子进行干扰试验，每种干扰离子配制 3 份，计算 3 次测定的平均值和相对误差（当相对误差控制在±5%以内时，可视为不产生干扰），结果见表 24 和表 25。

表 24 阳离子 (Fe³⁺、Mg²⁺、Ca²⁺、Pb²⁺、Cu²⁺) 对银测定的干扰

干扰离子含量 (mg/L)	Fe ³⁺		Mg ²⁺		Ca ²⁺		Pb ²⁺		Cu ²⁺	
	银含量 (mg/L)	相对误差 (%)								
400	0.998	-0.2	1.00	0.0	1.04	+4.0	0.987	-1.3	1.03	+3.0
800	1.01	+1.0	1.01	+1.0	0.997	-0.3	0.997	-0.3	1.02	+2.0
1000	0.993	-0.7	1.04	+4.0	1.03	+3.0	0.982	-1.8	1.02	+2.0
2000	0.993	-0.7	1.02	+2.0	1.05	+5.0	0.992	-0.8	1.03	+3.0
4000	0.998	-0.2	1.03	+3.0	1.03	+3.0	0.998	-0.2	1.02	+2.0
8000	1.01	+1.0	1.03	+3.0	1.02	+2.0	0.988	-1.2	1.03	+3.0
10000	1.02	+2.0	1.05	+5.0	1.03	+3.0	1.02	+2.0	1.04	+4.0

表 25 阳离子 (Ni²⁺、Cd²⁺、Mn²⁺、K⁺、Zn²⁺) 对银测定的干扰

干扰离子含量 (mg/L)	Ni ²⁺		Cd ²⁺		Mn ²⁺		K ⁺		Zn ²⁺	
	银含量 (mg/L)	相对误差 (%)	银含量 (mg/L)	相对误差 (%)	银含量 (mg/L)	相对误差 (%)	银含量 (mg/L)	相对误差 (%)	银含量 (mg/L)	相对误差 (%)
400	0.985	-1.5	1.04	+4.0	0.972	-2.8	1.05	+5.0	1.05	+5.0
800	0.982	-1.8	1.01	+1.0	0.987	-1.3	1.00	0.0	1.03	+3.0
1000	0.989	-1.1	1.03	+3.0	0.992	-0.8	1.01	+1.0	0.992	-0.8
2000	1.03	+3.0	1.01	+1.0	0.992	-0.8	1.03	+3.0	1.05	+5.0
4000	1.05	+5.0	0.997	-0.3	0.962	-3.8	1.02	+2.0	1.01	+1.0
8000	0.987	-1.3	1.01	+1.0	1.01	+1.0	1.00	0.0	1.02	+2.0
10000	1.08	+8.0	0.998	-0.2	1.02	+2.0	0.998	-0.2	0.996	-0.4

由表 24 和表 25 可知：本方法测定中样品浓度低于 10000 mg/L 的 Fe^{3+} 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Mn^{2+} 、 K^{+} 和 Zn^{2+} 对 1.00 mg/L 银的测定无干扰。故对一般性水质而言，阳离子对银的测定基本无干扰。

(2) 阴离子干扰试验 (SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 、 I^- 、 Br^- 、 S^{2-} 和 Cl^-)

在银质量浓度为 1.00 mg/L 的标准溶液中，分别加入以下各种阴离子进行干扰试验，每种干扰离子配制 3 份，计算 3 次测定的平均值和相对误差（当相对误差控制在 $\pm 5\%$ 以内时，可视为不产生干扰）。测定结果见表 26~表 29。

表 26 SO_4^{2-} 和 PO_4^{3-} 对银测定的干扰

干扰离子含量 (mg/L)	SO_4^{2-}		PO_4^{3-}	
	银测定浓度 (mg/L)	相对误差 (%)	银测定浓度 (mg/L)	相对误差 (%)
0	0.998	-0.2	0.992	-0.8
750	0.987	-1.3	0.988	-1.2
1500	0.991	-0.9	0.994	-0.6
2000	0.993	-0.7	0.990	-1.0
2500	0.990	-1.0	0.985	-1.5
3000	0.989	-1.1	0.985	-1.5
3500	0.987	-1.3	0.988	-1.2
7000	0.989	-1.1	0.965	-3.5
8000	0.985	-1.5	0.954	-4.6

由表 26 可以看出：本方法测定中样品浓度低于 8000 mg/L 的 SO_4^{2-} 和 PO_4^{3-} 对 1.00 mg/L 银的测定无干扰。

表 27 I^- 和 Br^- 对银测定的干扰

干扰离子含量 (mg/L)	I^-		Br^-	
	银测定浓度 (mg/L)	相对误差 (%)	银测定浓度 (mg/L)	相对误差 (%)
1	0.883	-11.7	0.954	-4.6
2	0.782	-21.8	0.923	-7.7
5	0.804	-19.6	0.891	-10.9
10	0.858	-14.2	0.843	-15.7
20	0.887	-11.3	0.848	-15.2
50	0.891	-10.9	0.879	-12.1
100	0.708	-29.2	0.865	-13.5

由表 27 可以看出：本方法测定中样品浓度大于 1 mg/L 的 Br^- 和 I^- 对银的测定产生明显

的负干扰。

表 28 S²⁻ 对银测定的干扰及消除

干扰离子含量 (mg/L)	样品消解前		样品消解后	
	银测定浓度 (mg/L)	相对误差 (%)	银测定浓度 (mg/L)	相对误差 (%)
1	0.906	-9.4	0.948	-5.2
2	0.864	-13.6	0.946	-5.4
5	0.874	-12.6	0.945	-5.4
10	0.896	-10.4	0.961	-3.9
20	0.852	-14.8	0.957	-4.3
50	0.776	-22.4	0.948	-5.2
100	0.736	-27.4	0.945	-5.5

由表 28 可以看出：本方法测定中样品浓度大于 1 mg/L 的 S²⁻对银的测定产生明显的负干扰，但样品经消解后，干扰可被消除。

表 29 Cl⁻对银测定的干扰

氯离子含量 (mg/L)	银的浓度 (mg/L)	放置1 h 相对误差 (%)	放置6 h 相对误差 (%)	放置12 h 相对误差 (%)	干扰情况
1.0	1.00	0.4	-7.8	-27.1	负干扰
2.0	1.00	-1.6	-8.8	-27.5	负干扰
4.0	1.00	-4.8	-10.8	-30.7	负干扰
5.0	1.00	-5.5	-14.6	-32.7	负干扰
10.0	1.00	-3.9	-14.9	-33.1	负干扰
100	1.00	-2.5	-12.9	-35.2	负干扰
500	1.00	-2.8	-10.5	-37.5	负干扰
1000	1.00	-3.0	-12.4	-37.1	负干扰
2000	1.00	-3.6	-10.2	-37.6	负干扰
5000	1.00	-4.5	-4.5	-33.7	负干扰

由表 29 可以看出：本方法测定中样品浓度为 1 mg/L~5000 mg/L 的 Cl⁻对 1.00 mg/L 银的测定产生负干扰（配制后放置 1 h 内测定，对银的测定基本不产生干扰）。

5.8.4 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来判断基体干扰的程度。如果存在基体干扰，则用标准加入法进行样品测定并计算结果。此外也可使用样品稀释法排除基体干扰。

5.8.4.1 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，建立校准曲线，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 10。

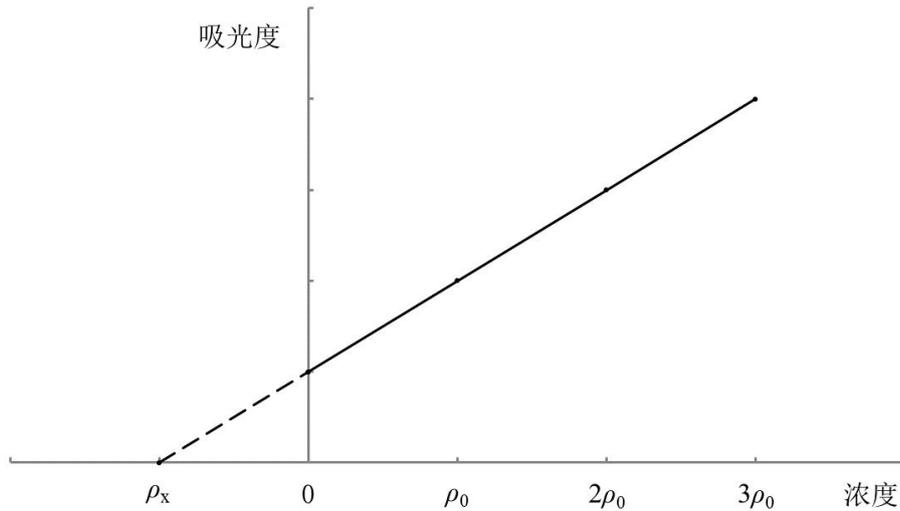


图 10 待测样品浓度与对应吸光度的关系

5.8.4.2 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。背景吸收的影响可用氘灯扣背景方式进行背景校正。
- 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。

5.8.4.3 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，mg/L；

ρ_3 ——待测试样中加入的银标准溶液浓度，mg/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，mg/L；

ρ_1 ——由标准曲线查得试样中银的浓度，mg/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。

5.8.5 标准曲线的建立

分别移取 0 ml、1.00 ml、2.00 ml、4.00 ml、5.00 ml、10.0 ml 银标准使用液（5.5.8）于 100 ml 容量瓶中，用硝酸溶液 II（5.5.5）稀释至标线，摇匀，配制成银质量浓度分别为 0.00 mg/L、0.10 mg/L、0.20 mg/L、0.40 mg/L、0.50 mg/L、1.00 mg/L 的标准系列（此为参考浓度）。按照参考测量条件表 21，依次由低浓度到高浓度测量吸光度。以银标准系列的质量浓度为横坐标，以其对应的吸光度为纵坐标，建立标准曲线。标准曲线的测定结果见表 30 和图 11。

表 30 标准曲线测定数据

银标准系列溶液浓度 (mg/L)	0.00	0.10	0.20	0.40	0.50	1.00
吸光度 (A)	0.000	0.034	0.064	0.122	0.181	0.301
标准曲线	$y=0.298x+0.002$ $r=0.9998$					

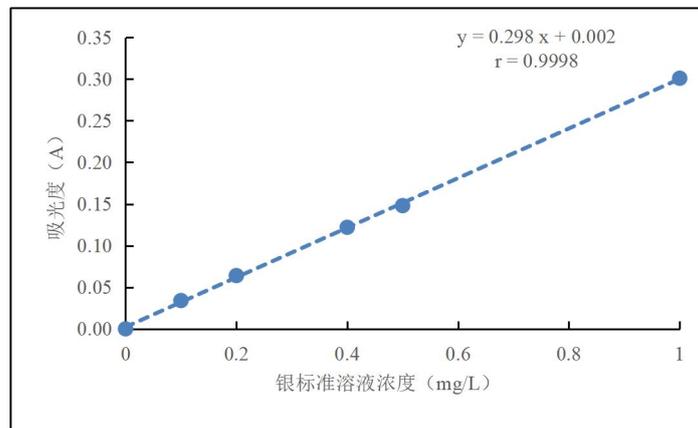


图 11 银标准曲线

5.8.6 试样测定

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 21）和操作步骤（5.8.5）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（5.5.5）稀释后重新测定。稀释倍数记作 D 。

5.8.7 空白的测定

将制备好的实验室空白试样（5.7.4），按照与标准曲线建立相同的测量条件（表 21）和操作步骤（5.8.5）进行测定。

5.9 结果计算与表示

5.9.1 结果计算

样品中可溶性银或总银的浓度，按照公式（2）进行计算：

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

式中： ρ ——样品中银的浓度，mg/L；

ρ_1 ——稀释后由标准曲线查得的试样中可溶性银或总银的质量浓度，mg/L；

ρ_0 ——稀释后由标准曲线查得的空白试样中可溶性银或总银的质量浓度，mg/L；

D ——试样稀释倍数。

5.9.2 结果表示

当测定结果小于 1.00 mg/L 时，保留小数点后 2 位；当测定结果大于等于 1.00 mg/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 0.01 mg/L~0.03 mg/L 之间。由此，标准编制组对空白样品分别加入银质量浓度为 0.04 mg/L 和 0.05 mg/L 的标准溶液，分别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，按照公式 (3) 计算方法检出限。

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

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 31 取值。

表 31 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 32 火焰原子吸收法测定水中银的检出限数据

平行样品编号	可溶性银试样	总银（电热板消解法）	总银（微波消解法）	
测定结果 (mg/L)	1	0.037	0.048	0.052
	2	0.041	0.054	0.055
	3	0.037	0.046	0.048

平行样品编号	可溶性银试样	总银（电热板消解法）	总银（微波消解法）
4	0.033	0.047	0.045
5	0.041	0.043	0.047
6	0.037	0.047	0.049
7	0.037	0.048	0.044
平均值 \bar{x} (mg/L)	0.038	0.047	0.049
标准偏差 S (mg/L)	0.0028	0.0034	0.0039
t 值	3.143	3.143	3.143
计算的方法检出限 (mg/L)	0.009	0.011	0.012
仪器检出限 (mg/L)	0.006	0.006	0.006
方法检出限 (mg/L)	0.01	0.02	0.02
检测下限 (mg/L)	0.04	0.08	0.08

5.10.2 方法检出限的合理性判断

按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）附录 A.1.1 规定：检出限值计算出来后，应判断其合理性。对于单一组分的分析方法，采用样品浓度应该在计算出的方法检出限 3 倍~5 倍。由表 32 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 0.009 mg/L、0.011 mg/L 和 0.012 mg/L，空白加标样品可溶性银、总银的平均测定浓度分别为 0.038 mg/L、0.047 mg/L 和 0.049 mg/L，是对应计算的方法检出限 4.2 倍、4.3 倍和 4.1 倍，满足《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）检出限合理性判别要求。因此，实验室空白加标浓度合适，计算的方法检出限合理、有效。

5.10.3 方法检出限确定

按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）附录 A.1.1 规定：“各验证实验室确定的方法检出限为计算得到的方法检出限数值，与仪器检出限进行比较，取较大值。”由表 32 的结果可以得出：计算出的方法检出限大于仪器检出限，取计算的方法检出限，经修约后得到可溶性银的方法检出限为 0.01 mg/L，总银的方法检出限为 0.02 mg/L。

5.11 方法测定下限

按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）测定下限为检出限值 4 倍的规定。由表 32 结果可知：本次试验可溶性银的方法检出限为 0.01 mg/L，测定下限为 0.04 mg/L；总银的方法检出限为 0.02 mg/L，测定下限为 0.08 mg/L。

5.12 准确度

5.12.1 精密度

5.12.1.1 标准溶液的测定

实验室内对银质量浓度分别为 0.10 mg/L、0.90 mg/L 和 2.50 mg/L 的统一标准溶液进行了 6 次重复测定，根据测量结果对分析方法精密度进行统计，可溶性银的精密度试验结果见表 33。

表 33 标准溶液精密度试验结果

平行样编号		试 样		
		0.10 mg/L	0.90 mg/L	2.50 mg/L
测定结果 (mg/L)	1	0.095	0.891	2.41
	2	0.104	0.923	2.34
	3	0.095	0.931	2.44
	4	0.095	0.882	2.49
	5	0.096	0.877	2.38
	6	0.102	0.909	2.36
平均值 \bar{x} (mg/L)		0.097	0.902	2.40
标准偏差 S (mg/L)		0.003	0.022	0.056
相对标准偏差 RSD (%)		3.5	2.4	2.3

5.12.1.2 实际样品的测定

本次试验地表水取自于常州饮用水源地地表水（氯离子含量约 40 mg/L），地下水取自于常州某地下井水（氯离子含量约 60 mg/L），生活污水取自于常州某污水处理厂排放口（氯离子含量约 50 mg/L）；因地表水、地下水和生活污水没有检出目标物，因此在地表水、地下水和生活污水中分别加入银标准溶液配制成地表水（地表水 1#、2#、3#）、地下水（地下水 1#、2#、3#）和生活污水（生活污水 1#、2#、3#）加标样品，每种样品加标量分别为 0.10 mg/L、0.20 mg/L 和 0.50 mg/L。电镀工业废水样品采自于常州市某电镀工业废水车间排放口（氯离子含量为 20~1000 mg/L），废水无色、透明、异味，pH 值 7~8，呈弱碱性，总银含量分别为 0.10 mg/L（电镀工业废水 1#）、0.29 mg/L（电镀工业废水 2#）和 0.68 mg/L（电镀工业废水 4#）。感光行业废水为常州市某研究所显影废液，该显影废液外观呈淡黄色、半透明状，质地较为黏稠。对上述显影废液样品分别按照一定倍数稀释后获得 2 个感光行业废水样品，总银含量分别为 0.30 mg/L（感光行业废水 2#）和 0.70 mg/L（感光行业废水 4#）。

（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 3 种不同浓度的地表水样品（地表水 1#、2#、3#）和地下水样品（地下水 1#、2#、3#）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 34。

(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(生活污水1#、2#、3#)和3种不同浓度电镀工业废水实际样品(电镀工业废水1#、2#和4#)及2种感光行业废水实际样品(感光行业废水2#、4#)分别重复测定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35。

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低、中、高3种不同浓度的生活污水加标样品(生活污水1#、2#、3#)和3种不同浓度电镀工业废水实际样品(电镀工业废水1#、2#和4#)及2种感光行业废水实际样品(感光行业废水2#、4#)分别重复测定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36。

表 34 实际样品精密度测试数据 (可溶性银)

平行样编号		试 样					
		地表水 1#	地表水 2#	地表水 3#	地下水 1#	地下水 2#	地下水 3#
测定结果 (mg/L)	1	0.094	0.198	0.500	0.095	0.191	0.485
	2	0.097	0.199	0.497	0.097	0.192	0.489
	3	0.108	0.202	0.514	0.097	0.194	0.492
	4	0.090	0.205	0.514	0.101	0.189	0.496
	5	0.094	0.210	0.511	0.101	0.191	0.499
	6	0.092	0.209	0.506	0.098	0.194	0.503
平均值 \bar{x} (mg/L)		0.096	0.204	0.507	0.098	0.192	0.494
标准偏差 S (mg/L)		0.006	0.005	0.007	0.002	0.002	0.007
相对标准偏差 RSD (%)		6.7	2.5	1.4	2.5	1.0	1.3

表 35 实际样品精密度试验结果 (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 3#	电镀工 业废水 1#	电镀工 业废水 2#	电镀工 业废水 4#	感光行 业废水 2#	感光行 业废水 4#
测定结果 (mg/L)	1	0.099	0.217	0.495	0.093	0.302	0.712	0.285	0.674
	2	0.089	0.197	0.488	0.100	0.312	0.723	0.292	0.674
	3	0.101	0.214	0.510	0.090	0.310	0.701	0.285	0.661
	4	0.096	0.203	0.487	0.099	0.312	0.653	0.281	0.680

平行样编号		试 样							
		生活污 水 1#	生活污 水 2#	生活污 水 3#	电镀工 业废水 1#	电镀工 业废水 2#	电镀工 业废水 4#	感光行 业废水 2#	感光行 业废水 4#
	5	0.098	0.213	0.491	0.092	0.297	0.645	0.263	0.665
	6	0.092	0.216	0.489	0.106	0.304	0.718	0.277	0.657
平均值 \bar{x} (mg/L)		0.096	0.210	0.393	0.097	0.306	0.692	0.281	0.669
标准偏差 S (mg/L)		0.005	0.008	0.009	0.006	0.006	0.034	0.010	0.009
相对标准偏差 RSD (%)		4.7	3.9	2.2	6.1	2.0	4.9	3.5	1.3

表 36 实际样品精密度试验结果（微波消解法）

平行样编号		试 样							
		生活污 水 1#	生活污 水 2#	生活污 水 3#	电镀工 业废水 1#	电镀工 业废水 2#	电镀工 业废水 4#	感光行 业废水 2#	感光行 业废水 4#
测定结果 (mg/L)	1	0.097	0.191	0.485	0.093	0.302	0.712	0.319	0.666
	2	0.087	0.192	0.485	0.100	0.312	0.723	0.322	0.669
	3	0.087	0.191	0.485	0.090	0.310	0.701	0.289	0.679
	4	0.094	0.191	0.489	0.099	0.312	0.653	0.295	0.672
	5	0.097	0.192	0.489	0.092	0.297	0.645	0.308	0.679
	6	0.108	0.194	0.492	0.106	0.304	0.718	0.308	0.675
平均值 \bar{x} (mg/L)		0.095	0.192	0.488	0.097	0.306	0.692	0.307	0.673
标准偏差 S (mg/L)		0.008	0.001	0.003	0.006	0.006	0.034	0.013	0.005
相对标准偏差 RSD (%)		8.2	0.6	0.6	6.1	2.0	4.9	4.2	0.8

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）中规定，实验室内对银质量浓度为 0.496 mg/L ± 0.024 mg/L 的有证标准物质 204210 重复测定 6 次，试验结果见表 37。

表 37 有证标准物质测定结果

平行样编号		有证标准物质 204210
测定结果 (mg/L)	1	0.493
	2	0.501
	3	0.481
	4	0.496
	5	0.488
	6	0.483
平均值 \bar{x} (mg/L)		0.490
有证标准物质浓度 μ^a (mg/L)		0.496±0.024
相对误差 RE (%)		-1.2
^a 国家有证标准物质/标准样品的标准值±不确定度。		

5.12.2.2 实际样品加标测试数据

(1) 可溶性银

因待测试地表水和地下水可溶性银为未检出，分别对地表水和地下水进行加标试验，加标量分别为 0.10 mg/L、0.20 mg/L 和 0.50 mg/L，每种加标样配制 6 份，按照样品分析步骤分别对样品进行测定，计算实验室内实际样品的加标回收率，加标测试结果见表 38 和表 39。

表 38 实际样品加标测试数据（地表水）

平行样编号		地表水原样		地表水原样		地表水原样	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果 (mg/L)	1	ND	0.094	ND	0.198	ND	0.500
	2	ND	0.097	ND	0.199	ND	0.497
	3	ND	0.108	ND	0.202	ND	0.514
	4	ND	0.090	ND	0.205	ND	0.514
	5	ND	0.094	ND	0.210	ND	0.511
	6	ND	0.092	ND	0.209	ND	0.506
平均值 \bar{x} 、 \bar{y} (mg/L)		ND	0.096	ND	0.204	ND	0.507
加标量 μ (mg/L)		0.10		0.20		0.50	
加标回收率 P (%)		95.8		102		101	
注：ND 表示未检出。							

表 39 实际样品加标测试数据（地下水）

平行样编号		地下水原样		地下水原样		地下水原样	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果 (mg/L)	1	ND	0.095	ND	0.191	ND	0.485
	2	ND	0.097	ND	0.192	ND	0.489
	3	ND	0.097	ND	0.194	ND	0.492
	4	ND	0.101	ND	0.189	ND	0.496
	5	ND	0.101	ND	0.191	ND	0.499
	6	ND	0.098	ND	0.194	ND	0.503
平均值 \bar{x} 、 \bar{y} (mg/L)		ND	0.098	ND	0.192	ND	0.494
加标量 μ (mg/L)		0.10		0.20		0.50	
加标回收率 P (%)		98.2		95.9		98.8	
注：ND 表示未检出。							

(2) 总银

因待测试生活污水中总银为未检出,对生活污水进行加标试验,加标量分别为 0.10 mg/L、0.20 mg/L 和 0.50 mg/L; 对总银质量浓度分别为 0.29 mg/L (电镀工业废水 2#)、0.81 mg/L (电镀工业废水 5#) 的 2 种电镀工业废水样品进行加标回收试验,加标量分别为 0.30 mg/L 和 0.40 mg/L; 对总银质量浓度分别为 0.30 mg/L (感光行业废水 2#)、0.50 mg/L (感光行业废水 3#) 的 2 种感光行业废水样品进行加标回收试验,加标量分别为 0.30 mg/L 和 0.40 mg/L。每种加标样配制 6 份,分别对上述样品采用电热板消解和微波消解处理后,按照样品分析步骤测定,计算实验室内实际样品的加标回收率,加标测试结果见表 40~表 42。

表 40 实际样品加标测试数据（生活污水）

平行样编号		生活污水原样											
		电热板消解法						微波消解法					
		样 品	加标 样品										
测定 结果 (mg/L)	1	ND	0.099	ND	0.217	ND	0.495	ND	0.087	ND	0.191	ND	0.485
	2	ND	0.089	ND	0.197	ND	0.488	ND	0.087	ND	0.192	ND	0.485
	3	ND	0.101	ND	0.214	ND	0.510	ND	0.087	ND	0.191	ND	0.485
	4	ND	0.096	ND	0.203	ND	0.487	ND	0.094	ND	0.191	ND	0.489
	5	ND	0.098	ND	0.213	ND	0.491	ND	0.097	ND	0.192	ND	0.489
	6	ND	0.092	ND	0.216	ND	0.489	ND	0.108	ND	0.190	ND	0.492
平均值 \bar{x} 、 \bar{y} (mg/L)		ND	0.096	ND	0.210	ND	0.493	ND	0.093	ND	0.192	ND	0.488

平行样编号	生活污水原样											
	电热板消解法						微波消解法					
	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
加标量 μ (mg/L)	0.10		0.20		0.50		0.10		0.20		0.50	
加标回收率 P (%)	95.8		105		98.6		93.3		96.0		97.6	
注：ND 表示未检出。												

表 41 实际样品加标测试数据（电镀工业废水）

平行样编号		电热板消解法				微波消解法			
		电镀工业废水 2#		电镀工业废水 5#		电镀工业废水 2#		电镀工业废水 5#	
		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 (mg/L)	1	0.285	0.612	0.397	0.806	0.319	0.605	0.401	0.814
	2	0.292	0.623	0.393	0.794	0.322	0.601	0.404	0.817
	3	0.285	0.601	0.386	0.817	0.289	0.608	0.404	0.821
	4	0.281	0.653	0.397	0.771	0.295	0.666	0.410	0.821
	5	0.263	0.645	0.401	0.790	0.308	0.669	0.397	0.817
	6	0.277	0.618	0.405	0.717	0.308	0.666	0.391	0.821
平均值 \bar{x} 、 \bar{y} (mg/L)		0.306	0.692	0.396	0.814	0.329	0.636	0.401	0.818
加标量 μ (mg/L)		0.30		0.40		0.30		0.40	
加标回收率 P (%)		96.5		104		102		104	

表 42 实际样品加标测试数据（感光行业废水）

平行样编号		电热板消解法				微波消解法			
		感光行业废水 2#		感光行业废水 3#		感光行业废水 2#		感光行业废水 3#	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果 (mg/L)	1	0.265	0.554	0.501	0.887	0.319	0.624	0.491	0.823
	2	0.272	0.524	0.527	0.883	0.322	0.624	0.496	0.856
	3	0.285	0.551	0.497	0.887	0.319	0.621	0.487	0.890
	4	0.281	0.565	0.515	0.890	0.335	0.630	0.487	0.894
	5	0.281	0.543	0.559	0.912	0.338	0.630	0.517	0.898

平行样编号		电热板消解法				微波消解法			
		感光行业废水 2#		感光行业废水 3#		感光行业废水 2#		感光行业废水 3#	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
	6	0.265	0.554	0.501	0.887	0.319	0.624	0.491	0.823
平均值 \bar{x} 、 \bar{y} (mg/L)		0.279	0.543	0.517	0.897	0.329	0.627	0.494	0.877
加标量 μ (mg/L)		0.30		0.40		0.30		0.40	
加标回收率 P (%)		88.2		95.1		99.3		95.7	

实验室内方法检出限、精密度及正确度验证结果汇总见表 43、表 44。

表 43 检出限及检出下限

序号	元素名称	本标准方法检出限 (mg/L)	本标准方法检出下限 (mg/L)
1	可溶性银	0.01	0.04
2	总银	0.02	0.08

表 44 精密度和正确度

前处理方法	废水类别	相对标准偏差 RSD (%)	加标回收率 P (%)
可溶性银	地表水	1.4~6.7	95.8~102
	地下水	1.0~2.5	95.9~98.8
总银 (电热板消解法)	生活污水	2.2~4.7	95.8~105
	电镀工业废水	2.0~6.1	96.5~104
	感光行业废水	1.3~3.5	88.2~95.1
总银 (微波消解法)	生活污水	0.6~8.2	93.3~96.9
	电镀工业废水	2.0~4.3	102~104
	感光行业废水	0.8~4.2	95.7~99.3

注：方法精密度和正确度的统计结果能满足方法特性指标要求。

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为 0.000 mg/L~0.008 mg/L，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：每批次样品应至少测

定 1 个空白试样，其测定结果应低于方法的检出限。6 家实验室空白测定结果见《水质 银的测定 火焰原子吸收分光光度法》方法验证报告附表 2-18。

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 ≥ 0.999 。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 0.999。6 家实验室标准曲线相关系数见《水质 银的测定 火焰原子吸收分光光度法》方法验证报告附表 2-19。

5.13.3 标准曲线检查

6 家验证实验室中间点浓度测定值相对误差为 $-4.8\% \sim 7.2\%$ 。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）应分析一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 火焰原子吸收分光光度法》方法验证报告附表 2-19。

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，6 种统一实际样品的相对偏差最大绝对值范围分别为 6.2%~6.7%（可溶性银）、4.6%~12.0%（总银，电热板消解法）和 4.7%~10.4%（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 火焰原子吸收分光光度法》方法验证报告附表 2-8~附表 2-10。

5.13.5 加标回收率试验

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：83.0%和 112%（可溶性银）、81.7%和 119%（总银，电热板消解法）、80.3%和 119%（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 80%~120%之间；也可以使用有证标准物质，其测定值应在标准值要求的范围内。6 家实验室加标回收率的范围统计结果见《水质 银的测定 火焰原子吸收分光光度法》方法验证报告附表 2-15~附表 2-17。

6 方法比对

6.1 方法比对方案

6.1.1 国内现行与银相关的标准的基本情况

国内现行与本标准相关的分析方法标准主要为《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）。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等 65 种元素的测定。国内现行与本标准相关的分析方法标准基本情况见表 45。

表 45 国内现行与银相关的分析方法标准的基本情况

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 46。

表 46 方法比对原则

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

6.2 方法比对过程及结论

因地表水、地下水、生活污水银均为未检出，标准编制组在地表水、地下水、生活污水实际样品中加入银标准溶液配制成银含量为 0.10 mg/L 的地表水、地下水、生活污水加标样

品，同时取电镀工业废水 2#（总银含量约为 0.29 mg/L）和感光行业废水 3#（总银含量约为 0.50 mg/L）。分别采用本标准消解方法（逆王水电热板消解）与 GB 11907-89 电热板消解法和 HJ 776-2015 微波消解法进行消解处理，按照与标准相对应的分析方法进行测定。比对结果见表 47~表 51。

表 47 地表水方法比对结果

样本数量	新方法 测定值 A (mg/L)	GB 11907-89 测定值 B (mg/L)	HJ 776-2015 测定值 C (mg/L)	配对差值 $d_1=A-B$	配对差值 $d_2=A-C$
1	0.096	0.102	0.095	-0.006	+0.001
2	0.094	0.107	0.097	-0.013	-0.003
3	0.095	0.091	0.091	+0.004	+0.004
4	0.098	0.115	0.091	-0.017	+0.007
5	0.098	0.092	0.091	+0.006	+0.007
6	0.091	0.098	0.094	-0.007	-0.003
7	0.093	0.096	0.099	-0.003	-0.006
配对差值算术平均值 \bar{d} (mg/L)	/	/	/	-0.005	+0.001
配对差值标准差 S_d (mg/L)	/	/	/	0.008	0.005
检验统计量 t	/	/	/	-1.629	0.509
$t_{(n-1,0.95)}$	/	/	/	2.447	2.447
P	/	/	/	0.16	0.63

表 48 地下水方法比对结果

样本数量	新方法 测定值 A (mg/L)	GB 11907-89 测定值 B (mg/L)	HJ 776-2015 测定值 C (mg/L)	配对差值 $d_1=A-B$	配对差值 $d_2=A-C$
1	0.100	0.099	0.093	0.001	0.007
2	0.102	0.095	0.102	0.007	0.000
3	0.102	0.095	0.102	0.007	0.000
4	0.091	0.091	0.108	0.000	-0.017
5	0.091	0.091	0.099	0.000	-0.008
6	0.091	0.092	0.101	-0.001	-0.010
7	0.094	0.098	0.099	-0.004	-0.005
配对差值算术平均值 \bar{d} (mg/L)	/	/	/	0.001	0.005

样本数量	新方法 测定值 A (mg/L)	GB 11907-89 测定值 B (mg/L)	HJ 776-2015 测定值 C (mg/L)	配对差值 $d_1=A-B$	配对差值 $d_2=A-C$
配对差值标准差 S_d (mg/L)	/	/	/	0.004	0.008
检验统计量 t	/	/	/	0.918	1.585
$t_{(n-1,0.95)}$	/	/	/	2.447	2.447
P	/	/	/	0.39	0.16

表 49 生活污水方法比对结果

样本数量	新方法 测定值 A (mg/L)	GB 11907-89 测定值 B (mg/L)	HJ 776-2015 测定值 C (mg/L)	配对差值 $d_1=A-B$	配对差值 $d_2=A-C$
1	0.096	0.103	0.098	-0.007	-0.002
2	0.104	0.105	0.089	-0.001	0.015
3	0.095	0.094	0.098	0.001	-0.003
4	0.106	0.101	0.104	0.005	0.002
5	0.104	0.100	0.102	0.004	0.002
6	0.106	0.102	0.104	0.004	0.002
7	0.093	0.091	0.099	0.002	-0.006
配对差值算术平均值 \bar{d} (mg/L)	/	/	/	0.0011	0.0014
配对差值标准差 S_d (mg/L)	/	/	/	0.0041	0.0067
检验统计量 t	/	/	/	0.730	0.562
$t_{(n-1,0.95)}$	/	/	/	2.447	2.447
P	/	/	/	0.49	0.59

表 50 电镀工业废水方法比对结果

样本数量	新方法 测定值 A (mg/L)	GB 11907-89 测定值 B (mg/L)	HJ 776-2015 测定值 C (mg/L)	配对差值 $d_1=A-B$	配对差值 $d_2=A-C$
1	0.285	0.295	0.281	-0.010	0.004
2	0.292	0.298	0.303	-0.006	-0.011
3	0.285	0.280	0.286	0.005	-0.001
4	0.281	0.280	0.282	0.001	-0.001
5	0.263	0.301	0.298	-0.038	-0.035

样本数量	新方法 测定值 A (mg/L)	GB 11907-89 测定值 B (mg/L)	HJ 776-2015 测定值 C (mg/L)	配对差值 $d_1=A-B$	配对差值 $d_2=A-C$
6	0.277	0.293	0.286	-0.016	-0.009
7	0.281	0.298	0.286	-0.017	-0.005
配对差值算术平均值 \bar{d} (mg/L)	/	/	/	-0.012	0.008
配对差值标准差 S_d (mg/L)	/	/	/	0.014	0.013
检验统计量 t	/	/	/	-2.153	-1.707
$t_{(n-1,0.95)}$	/	/	/	2.447	2.447
P	/	/	/	0.07	0.14

表 51 感光行业废水方法比对结果

样本数量	新方法 测定值 A (mg/L)	GB 11907-89 测定值 B (mg/L)	HJ 776-2015 测定值 C (mg/L)	配对差值 $d_1=A-B$	配对差值 $d_2=A-C$
1	0.501	0.500	0.481	0.001	0.02
2	0.527	0.500	0.499	0.027	0.028
3	0.497	0.505	0.508	-0.008	-0.011
4	0.515	0.505	0.492	0.010	0.023
5	0.509	0.508	0.485	0.001	0.024
6	0.501	0.497	0.506	0.004	-0.005
7	0.517	0.485	0.502	0.032	0.015
配对差值算术平均 值 \bar{d} (mg/L)	/	/	/	0.0096	0.0134
配对差值标准差 S_d (mg/L)	/	/	/	0.0147	0.0153
检验统计量 t	/	/	/	1.725	2.328
$t_{(n-1,0.95)}$	/	/	/	2.447	2.447
P	/	/	/	0.14	0.06

结论：由表 47~表 51 结果可知，采用本标准方法与现行有效标准方法 GB 11907-89 和 HJ 776-2015 分别测定地表水、地下水、生活污水、电镀工业废水和感光行业废水中的银，本标准方法测定结果与上述两种现行有效标准方法测定结果的双侧检验 P 在 0.06~0.63 之间，均大于 α （显著性水平）=0.05，表明两种方法测定结果之间无显著差异。

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 家实验室参与了火焰原子吸收分光光度法的方法验证工作,参与方法验证的实验室、验证人员的基本情况见表 52。

表 52 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)的规定,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,验证数据主要包括方法检出限、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 0.01 mg/L~0.03 mg/L 之间。由此，标准编制组对空白样品分别加入银质量浓度为 0.04 mg/L 和 0.05 mg/L 的标准溶液，分别配制成可溶性银和总银（电热板消解）空白加标样，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，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。

最终方法的检出限为各实验室所得检出限数据的最高值。测定下限为检出限的 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 0.10 mg/L、0.90 mg/L 和 2.50 mg/L 的统一标准溶液，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

标准编制组选择统一的地表水和地下水加标样品开展可溶性银的精密度验证。

由于地表水和地下水可溶性银为未检出。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为 0.10 mg/L 的地表水和地下水统一加标样品，6 家实验室对上述统一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加标样品、电镀工业废水和感光行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为 0.10 mg/L 生活污水统一加标样品；标准编制组选择电镀工业废水车间排放口 3 组工业废水（低、中、高浓度）实际样品作为验证样品，总银质量浓度分别为 0.10 mg/L、0.29 mg/L 和 0.68 mg/L；标准编制组选择的感光行业废水实际样品采自于常州市某企业的探伤工段显影废液，该显影废液外观呈深黄色、半透明状，质地较为黏稠，

pH 测试结果呈弱碱性。对该原样废液按照一定倍数稀释后得到总银质量浓度分别为 0.30 mg/L 和 0.70 mg/L 的感光行业废水样品；6 家实验室对上述生活污水统一加标样品、电镀工业废水和感光行业废水统一实际样品分别开展电热板消解和微波消解，并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

6 家验证实验室对银质量浓度分别为 $0.348 \text{ mg/L} \pm 0.18 \text{ mg/L}$ 和 $0.496 \text{ mg/L} \pm 0.024 \text{ mg/L}$ 的有证标准物质 204209 和 204210 重复测定 6 次，计算相对误差。

7.2.2.2.2 实际样品加标

(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，加标量为 0.10 mg/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

标准编制组选择生活污水、电镀工业废水和感光行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分别对生活污水统一实际样品（同精密度验证样品）进行加标回收试验，加标量为 0.10 mg/L；对总银质量浓度分别为 0.29 mg/L 和 0.81 mg/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 0.30 mg/L 和 0.40 mg/L；对总银质量浓度分别为 0.30 mg/L 和 0.50 mg/L 的感光行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 0.30 mg/L 和 0.40 mg/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。

6 家实验室采用微波消解法分别对生活污水统一实际样品（同精密度验证样品）进行加标回收试验，加标量为 0.10 mg/L；对总银质量浓度分别为 0.29 mg/L 和 0.81 mg/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 0.30 mg/L 和 0.40 mg/L；对总银质量浓度分别为 0.30 mg/L 和 0.50 mg/L 的感光行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 0.30 mg/L 和 0.40 mg/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、方法测定下限确定

6 家实验室计算的可溶性银方法检出限在 0.008 mg/L~0.010 mg/L 之间，计算的总银方法检出限在 0.010 mg/L~0.014 mg/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 4.0~4.8 和 3.4~4.6, 满足《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ 168-2020) 检出限合理性判别要求。因此, 6 家实验室空白加标浓度合适, 计算的方法检出限合理、有效。6 家实验室参加验证的仪器检出限为 0.004 mg/L~0.009 mg/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的 4 倍。确定本标准可溶性银的方法检出限为 0.01 mg/L, 测定下限为 0.04 mg/L; 总银的方法检出限为 0.02 mg/L, 测定下限为 0.08 mg/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 0.10 mg/L、0.90 mg/L 和 2.50 mg/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 1.3%~2.6%、1.4%~2.3%和 0.9%~2.1%, 实验室间相对标准偏差分别为 3.0%、2.6%和 2.5%; 重复性限分别为 0.01 mg/L、0.05 mg/L 和 0.10 mg/L, 再现性限分别为 0.01 mg/L、0.08 mg/L 和 0.19 mg/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为 0.10 mg/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%和 0.7%~4.4%, 实验室间相对标准偏差分别为 3.2%和 5.8%; 重复性限分别为 0.01 mg/L 和 0.01 mg/L; 再现性限分别为 0.01 mg/L 和 0.02 mg/L。

6 家实验室对可溶性银平均测定浓度为 0.10 mg/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%和 0.7%~4.4%, 实验室间相对标准偏差分别为 3.2%和 5.8%; 重复性限分别为 0.01 mg/L 和 0.01 mg/L, 再现性限分别为 0.01 mg/L 和 0.02 mg/L。

(2) 总银

6 家实验室采用电热板消解法分别对总银平均测定浓度为 0.10 mg/L 的生活污水统一加标样品和总银平均测定浓度分别为 0.10 mg/L、0.29 mg/L 和 0.68 mg/L 的电镀工业废水统一加标样品及总银平均测定浓度分别为 0.30 mg/L 和 0.70 mg/L 的感光行业废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 1.9%~8.0%、1.0%~5.8%、0.8%~3.6%、1.4%~6.4%、1.2%~9.9%和 1.2%~5.8%, 实验室间相对标准偏差分别为 4.4%、1.9%、1.1%、1.9%、3.4%和 1.6%; 重复性限分别为 0.01 mg/L、0.01 mg/L、0.02 mg/L、0.08 mg/L、0.06 mg/L 和 0.06 mg/L, 再现性限分别为 0.02 mg/L、0.02 mg/L、0.03 mg/L、0.10 mg/L、0.09 mg/L 和 0.08 mg/L。

6 家实验室采用微波消解法分别对总银平均测定浓度为 0.10 mg/L 的生活污水统一加标样品和总银平均测定浓度分别为 0.10 mg/L、0.29 mg/L 和 0.68 mg/L 的电镀工业废水统一加标样品及总银平均测定浓度分别为 0.30 mg/L 和 0.70 mg/L 的感光行业废水统一加标样品重

复测定 6 次：实验室内相对标准偏差分别为 1.3%~4.4%、2.0%~8.5%、1.7%~8.5%、0.9%~4.3%、2.3%~8.0%和 2.5%~6.7%，实验室间相对标准偏差分别为 5.2%、2.6%、2.6%、1.0%、2.2%和 1.3%；重复性限分别为 0.01 mg/L、0.01 mg/L、0.04 mg/L、0.06 mg/L、0.04 mg/L 和 0.08 mg/L，再现性限分别为 0.02 mg/L、0.02 mg/L、0.05 mg/L、0.09 mg/L、0.06 mg/L 和 0.08 mg/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分别为 $0.348 \text{ mg/L} \pm 0.18 \text{ mg/L}$ 和 $0.496 \text{ mg/L} \pm 0.024 \text{ mg/L}$ 的有证标准物质 204209 和 204210 重复测定 6 次：相对误差分别为 $-2.0\% \sim 3.1\%$ 和 $-2.2\% \sim 3.3\%$ ，相对误差的最终值分别为 $0.7\% \pm 3.8\%$ 和 $1.0\% \pm 4.4\%$ 。

7.3.3.2 实际样品加标试验

(1) 可溶性银

6 家实验室分别对 2 种可溶性银未检出，加标浓度为 0.10 mg/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 $99.0\% \sim 109\%$ 和 $87.7\% \sim 101\%$ ，加标回收率最终值分别为 $104\% \pm 6.6\%$ 和 $94.3\% \pm 11.2\%$ 。

(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 0.10 mg/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 0.29 mg/L 和 0.81 mg/L ，加标浓度分别为 0.30 mg/L 和 0.40 mg/L 的电镀工业废水统一加标样品及 2 种总银平均测定浓度分别为 0.30 mg/L 和 0.50 mg/L ，加标浓度分别为 0.30 mg/L 和 0.40 mg/L 的感光行业废水统一实际加标重复测定 6 次：加标回收率分别为 $89.0\% \sim 102\%$ 、 $97.1\% \sim 114\%$ 、 $91.3\% \sim 105\%$ 、 $89.3\% \sim 102\%$ 和 $86.6\% \sim 96.8\%$ ，加标回收率最终值分别为 $95.6\% \pm 8.4\%$ 、 $105\% \pm 11.4\%$ 、 $98.7\% \pm 9.6\%$ 、 $95.7\% \pm 8.2\%$ 和 $94.0\% \pm 8.0\%$ 。

6 家实验室采用微波消解法分别对总银未检出，加标浓度为 0.10 mg/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 0.29 mg/L 和 0.81 mg/L ，加标浓度分别为 0.30 mg/L 和 0.40 mg/L 的电镀工业废水统一加标样品及 2 种总银平均测定浓度分别为 0.30 mg/L 和 0.50 mg/L ，加标浓度分别为 0.30 mg/L 和 0.40 mg/L 的感光行业废水统一加标样品重复测定 6 次：加标回收率分别为 $89.2\% \sim 102\%$ 、 $96.4\% \sim 110\%$ 、 $93.4\% \sim 105\%$ 、 $89.2\% \sim 98.3\%$ 和 $88.3\% \sim 99.4\%$ ，加标回收率最终值分别为 $97.3\% \pm 10.0\%$ 、 $103\% \pm 11.8\%$ 、 $99.8\% \pm 9.2\%$ 、 $94.4\% \pm 6.2\%$ 和 $93.6\% \pm 9.6\%$ 。

本标准制定的具体方法验证报告见附件一。

8 与开题报告的差异说明

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 火焰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。

在实际样品分析过程中，可根据样品加标回收率判断干扰情况及消除效果。

对于复杂基质的样品，建议采用其他方法测定可溶性银和总银。

10 参考文献

- [1] 环境保护部. 环境监测分析方法标准制订技术导则: 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订技术导则: HJ 168-2020[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, 2015.
- [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] 国家环境保护局. 水质 银的测定 火焰原子吸收分光光度法: GB 11907-1989[S]. 北京: 中国标准出版社, 1989.
- [21] 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.
- [22] 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.
- [23] 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.
- [24] 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.
- [25] U.S.EPA.Silver(Atomic Absorption, Direct Aspiration): Method 7760A[S]. Washington D.C.: U.S.EPA, 1992.
- [26] U.S.EPA.Silver(Atomic Absorption, Furnace Technique): Method 7761[S]. Washington D.C.: U.S.EPA, 1992.
- [27] U.S.EPA.Flame atomic absorption spectrophotometry:Method 7000B[S].Washington D.C.: U.S.EPA, 2007.
- [28] U.S.EPA. Graphite furnace atomic absorption spectrophotometry: Method 7010[S].Washington D.C.: U.S.EPA, 2007.
- [29] 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.
- [30] 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.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.
- [31] ISO.Water quality-Determination of trace elements using atomic absorption spectrometry with graphite furnace: ISO 15586-2003[S]. Switzerland: ISO, 2003.
- [32] 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.
- [33] 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.
- [34] 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.
- [35] 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.
- [36] 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.
- [37] U.S.EPA.Microwave assisted acid digestion of aqueous samples and extracts:Method 3015A[S]. Washington D.C.: U.S.EPA, 2007.

- [38] 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.
- [39] 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.
- [40] U.S.EPA. Acid digestion sediments, sludge, soils: Method 3050B[S]. Washington D.C.: U.S.EPA, 1996.
- [41] 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.
- [42] 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.
- [43] 杜青, 姚朝英. 火焰原子吸收光谱法测定水中银[J]. 环境监测管理与技术, 2006, 18(04) 25-26.
- [44] 庄道友, 冯琼. 环境水样中银的火焰原子吸收分光光度测定法[J]. 预防医学情报杂志, 2004, 20(03) 117-118.
- [45] 白晶, 罗侃, 王永革. 火焰原子吸收法测定天然饮水中银[J]. 哈尔滨医药, 2004, 24(02) 50-51.
- [46] 李文, 孟祥萍. 火焰原子吸收法测定天然饮水中银[J]. 微量元素与健康研究, 1996, 13(02) 52-55.
- [47] 潘玲, 赵玉祥, 刘文兰. 火焰原子吸收法测定饮用水中银的改进[J]. 环境监测管理与技术, 2004, 16(05) 33-34.
- [48] 刘德成. 火焰原子吸收法测定饮用水中的银[J]. 江苏预防医学, 2000, 11(01) 75-76.
- [49] 中华人民共和国卫生部. 中国国家标准化委员会. 生活饮用水标准检验方法 水样的采集与保存: GB/T 5750.2-2023[S]. 北京: 中国标准出版社, 2023.
- [50] 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.
- [51] 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.
- [52] 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.
- [53] 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.
- [54] 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.
- [55] 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.
- [56] 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.

方法验证报告

方法名称：水质 银的测定 火焰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

参加验证人员基本信息见附表 1-1。

附表 1-1 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	辽宁省大连生态环境监测中心
12	彭 晓	女	36	工程师	有机化学	11	
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 1-2。

附表 1-2 使用仪器情况登记表

仪器名称	规格型号	仪器出厂编号	性能状况	验证单位
火焰原子吸收分光光度计	Agilent 280FS	MY19100001	良好	江苏省环境监测中心
温控电加热板	北京莱伯泰科 EG37B	190228G10841	良好	
微波消解仪	上海屹尧 TOPEX	14011306031	良好	
火焰原子吸收分光光度计	ICE3000	AA02183902	良好	江苏省南京环境监测中心
温控电加热板	EG20B	190506G11091	良好	

仪器名称	规格型号	仪器出厂编号	性能状况	验证单位
微波消解仪	ETHOS D	0509000085	良好	
火焰原子吸收分光光度计	ContrAA800	10-1610F-AT168	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	
火焰原子吸收分光光度计	ContrAA 800F	10-1610F-AU191	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	
火焰原子吸收分光光度计	Thermo iCE3300	AA330142	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	
火焰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1-3。

附表 1-3 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	
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	

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
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 1-4 标准曲线登记表

江苏省环境监测中心	银标准系列溶液浓度(mg/L)	0.00	0.10	0.20	0.40	0.80	1.00
	减去空白吸光度(A)	0.001	0.013	0.024	0.046	0.092	0.112
	标准曲线	$y=0.112x+0.001$ $r=0.9998$					
江苏省南京环境监测中心	银标准系列溶液浓度(mg/L)	0.00	0.10	0.20	0.40	0.80	1.00
	减去空白吸光度(A)	0.000	0.023	0.045	0.088	0.177	0.225
	标准曲线	$y=0.224x-0.000$ $r=0.9998$					
江苏省镇江环境监测中心	银标准系列溶液浓度(mg/L)	0.00	0.10	0.20	0.40	0.80	1.00
	减去空白吸光度(A)	0.000	0.015	0.031	0.059	0.115	0.139
	标准曲线	$y=0.139x+0.002$ $r=0.9992$					
江苏省泰州环境监测中心	银标准系列溶液浓度(mg/L)	0.00	0.05	0.10	0.30	0.40	0.60
	减去空白吸光度(A)	0.000	0.010	0.021	0.059	0.080	0.115
	标准曲线	$y=0.193x+0.001$ $r=0.9996$					
辽宁省大连生态环境监测中心	银标准系列溶液浓度(mg/L)	0.00	0.10	0.20	0.40	0.80	1.00
	减去空白吸光度(A)	0.000	0.017	0.033	0.070	0.131	0.159
	标准曲线	$y=0.160x+0.002$ $r=0.9995$					
常州市疾病预防控制中心	银标准系列溶液浓度(mg/L)	0.00	0.10	0.20	0.40	0.80	1.00
	减去空白吸光度(A)	0.001	0.030	0.063	0.119	0.236	0.285
	标准曲线	$y=0.286x+0.003$ $r=0.9995$					

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 火焰原子吸收分光光度法》中样品分析的全部步骤，对空白样品分别加入 0.04 mg/L 和 0.05 mg/L 银标准溶液，分别配制成可溶性银和总银（电热板消解）空白加标样，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；方法计算得到的检出限数值，与仪器检出限进行比较，取较大值经修约后作为实验室确定的方法检出限。最终方法的检出限为各实验室所得检出限数据的最高值，测定下限为检出限的 4 倍。测试结果见附件 1-5~附表 1-10。

附表 1-5 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：江苏省环境监测中心

测试日期：2021.12

平行样编号		可溶性银试样	总银试样
测定结果 (mg/L)	1	0.041	0.050
	2	0.043	0.044
	3	0.043	0.054
	4	0.041	0.055
	5	0.043	0.048
	6	0.043	0.048
	7	0.035	0.050
平均值 \bar{x}_i (mg/L)		0.041	0.050
标准偏差 S_i (mg/L)		0.0029	0.0038
t 值		3.143	3.143
计算的方法检出限 (mg/L)		0.009	0.012
仪器检出限 (mg/L)		0.006	0.006
方法检出限 (mg/L)		0.01	0.02
测定下限 (mg/L)		0.04	0.08
注：下标1为实验室编号。			

附表 1-6 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：江苏省南京环境监测中心

测试日期：2021.12

平行样编号		可溶性银试样	总银试样
测定结果 (mg/L)	1	0.045	0.040
	2	0.045	0.044

平行样编号	可溶性银试样	总银试样	
	3	0.041	0.046
	4	0.041	0.048
	5	0.045	0.047
	6	0.041	0.050
	7	0.050	0.054
平均值 \bar{x}_2 (mg/L)	0.044	0.047	
标准偏差 S_2 (mg/L)	0.0033	0.0044	
t 值	3.143	3.143	
计算的方法检出限 (mg/L)	0.010	0.014	
仪器检出限 (mg/L)	0.009	0.009	
方法检出限 (mg/L)	0.01	0.02	
测定下限 (mg/L)	0.04	0.08	
注：下标2为实验室编号。			

附表 1-7 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：江苏省镇江环境监测中心

测试日期：2021.12

平行样编号	可溶性银试样	总银试样	
测定结果 (mg/L)	1	0.034	0.046
	2	0.042	0.044
	3	0.036	0.041
	4	0.039	0.048
	5	0.039	0.043
	6	0.039	0.048
	7	0.039	0.050
平均值 \bar{x}_3 (mg/L)	0.038	0.046	
标准偏差 S_3 (mg/L)	0.0026	0.0032	
t 值	3.143	3.143	
计算的方法检出限 (mg/L)	0.008	0.010	
仪器检出限 (mg/L)	0.004	0.004	
方法检出限 (mg/L)	0.01	0.01	
测定下限 (mg/L)	0.04	0.04	
注：下标3为实验室编号。			

附表 1-8 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：江苏省泰州环境监测中心

测试日期：2021.12

平行样编号		可溶性银试样	总银试样
测定结果 (mg/L)	1	0.035	0.046
	2	0.031	0.055
	3	0.035	0.047
	4	0.039	0.051
	5	0.035	0.054
	6	0.039	0.048
	7	0.035	0.057
平均值 \bar{x}_4 (mg/L)		0.036	0.051
标准偏差 S_4 (mg/L)		0.0028	0.0043
t 值		3.143	3.143
计算的方法检出限 (mg/L)		0.009	0.014
仪器检出限 (mg/L)		0.005	0.005
方法检出限 (mg/L)		0.01	0.02
测定下限 (mg/L)		0.04	0.08
注：下标4为实验室编号。			

附表 1-9 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：辽宁省大连生态环境监测中心

测试日期：2022.01

平行样编号		可溶性银试样	总银试样
测定结果 (mg/L)	1	0.035	0.056
	2	0.038	0.054
	3	0.035	0.052
	4	0.038	0.049
	5	0.035	0.051
	6	0.042	0.045
	7	0.035	0.047
平均值 \bar{x}_5 (mg/L)		0.037	0.051
标准偏差 S_5 (mg/L)		0.0027	0.039
t 值		3.143	3.143
计算的方法检出限 (mg/L)		0.008	0.012

平行样编号	可溶性银试样	总银试样
仪器检出限 (mg/L)	0.005	0.005
方法检出限 (mg/L)	0.01	0.02
测定下限 (mg/L)	0.04	0.08
注：下标 5 为实验室编号。		

附表 1-10 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：常州市疾病预防控制中心

测试日期：2022. 01

平行样编号	可溶性银试样	总银试样	
测定结果 (mg/L)	1	0.037	0.056
	2	0.037	0.054
	3	0.034	0.045
	4	0.037	0.046
	5	0.032	0.048
	6	0.041	0.045
	7	0.034	0.047
平均值 \bar{x}_6 (mg/L)	0.036	0.049	
标准偏差 S_6 (mg/L)	0.0029	0.0045	
t 值	3.143	3.143	
计算的方法检出限 (mg/L)	0.009	0.014	
仪器检出限 (mg/L)	0.007	0.007	
方法检出限 (mg/L)	0.01	0.02	
测定下限 (mg/L)	0.04	0.08	
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 家实验室对银质量浓度分别为 0.10 mg/L、0.90 mg/L 和 2.50 mg/L 的统一标准溶液进行测定，测试结果见附表 1-11~附表 1-16。

附表 1-11 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			备注
		标准溶液 (0.10 mg/L)	标准溶液 (0.90 mg/L)	标准溶液 (2.50 mg/L)	
测定结果 (mg/L)	1	0.102	0.910	2.47	
	2	0.103	0.882	2.45	
	3	0.105	0.891	2.46	
	4	0.101	0.882	2.46	
	5	0.100	0.905	2.47	
	6	0.100	0.875	2.41	
平均值 \bar{x}_1 (mg/L)		0.102	0.891	2.45	
标准偏差 S_1 (mg/L)		0.002	0.014	0.023	
相对标准偏差 RSD_1 (%)		1.9	1.6	0.9	
注：下标 1 为实验室编号。					

附表 1-12 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			备注
		标准溶液 (0.10 mg/L)	标准溶液 (0.90 mg/L)	标准溶液 (2.50 mg/L)	
测定结果 (mg/L)	1	0.095	0.921	2.47	
	2	0.096	0.914	2.41	
	3	0.102	0.935	2.45	
	4	0.098	0.928	2.39	
	5	0.099	0.908	2.41	
	6	0.096	0.901	2.43	
平均值 \bar{x}_2 (mg/L)		0.098	0.918	2.43	
标准偏差 S_2 (mg/L)		0.003	0.013	0.029	
相对标准偏差 RSD_2 (%)		2.6	1.4	1.2	
注：下标 2 为实验室编号。					

附表 1-13 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			备注
		标准溶液 (0.10 mg/L)	标准溶液 (0.90 mg/L)	标准溶液 (2.50 mg/L)	
测定结果 (mg/L)	1	0.105	0.943	2.39	
	2	0.103	0.944	2.31	
	3	0.106	0.907	2.30	
	4	0.104	0.941	2.30	
	5	0.101	0.937	2.32	
	6	0.105	0.939	2.30	
平均值 \bar{x}_3 (mg/L)		0.104	0.935	2.32	
标准偏差 S_3 (mg/L)		0.002	0.014	0.035	
相对标准偏差 RSD_3 (%)		1.7	1.5	1.5	
注：下标 3 为实验室编号。					

附表 1-14 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			备注
		标准溶液 (0.10 mg/L)	标准溶液 (0.90 mg/L)	标准溶液 (2.50 mg/L)	
测定结果 (mg/L)	1	0.103	0.915	2.49	
	2	0.105	0.891	2.51	
	3	0.105	0.887	2.44	
	4	0.105	0.868	2.45	
	5	0.105	0.892	2.48	
	6	0.102	0.891	2.43	
平均值 \bar{x}_4 (mg/L)		0.104	0.891	2.47	
标准偏差 S_4 (mg/L)		0.001	0.015	0.031	
相对标准偏差 RSD_4 (%)		1.3	1.7	1.3	
注：下标 4 为实验室编号。					

附表 1-15 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			备注
		标准溶液 (0.10 mg/L)	标准溶液 (0.90 mg/L)	标准溶液 (2.50 mg/L)	
测定结果 (mg/L)	1	0.095	0.909	2.43	
	2	0.096	0.865	2.36	
	3	0.101	0.863	2.38	
	4	0.098	0.881	2.28	
	5	0.099	0.855	2.37	
	6	0.095	0.858	2.33	
平均值 \bar{x}_5 (mg/L)		0.097	0.872	2.36	
标准偏差 S_5 (mg/L)		0.002	0.020	0.050	
相对标准偏差 RSD_5 (%)		2.5	2.3	2.1	
注：下标 5 为实验室编号。					

附表 1-16 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：2022.01

平行样编号		试 样			备注
		标准溶液 (0.10 mg/L)	标准溶液 (0.90 mg/L)	标准溶液 (2.50 mg/L)	
测定结果 (mg/L)	1	0.104	0.921	2.43	
	2	0.105	0.938	2.45	
	3	0.105	0.891	2.48	
	4	0.101	0.897	2.47	
	5	0.100	0.921	2.48	
	6	0.105	0.935	2.38	
平均值 \bar{x}_6 (mg/L)		0.103	0.917	2.45	
标准偏差 S_6 (mg/L)		0.002	0.019	0.039	
相对标准偏差 RSD_6 (%)		2.2	2.1	1.6	
注：下标 6 为实验室编号。					

1.3.2 实际样品精密度数据

6家实验室对可溶性银质量浓度为0.10 mg/L的地表水1#和地下水1#统一加标样品重复测定6次。

6家实验室分别对总银质量浓度为0.10 mg/L的生活污水统一加标样品（生活污水1#）和总银质量浓度分别为0.10 mg/L、0.29 mg/L和0.68 mg/L的电镀工业废水统一实际样品（电镀工业废水1#、2#、4#）及总银质量浓度分别为0.30 mg/L和0.70 mg/L感光行业废水统一实际样品（感光行业废水2#、4#）采用电热板消解和微波消解处理后，按照样品分析全部步骤重复测定6次。

根据测试结果对分析方法精密度进行统计，测试结果分别见附表1-17~附表1-28。

附表1-17 实际样品精密度测试数据表

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							
		可溶性银		总银（电热板消解法）					
		地表水1#	地下水1#	生活污水1#	电镀工业废水1#	电镀工业废水2#	电镀工业废水4#	感光行业废水2#	感光行业废水4#
测定结果 (mg/L)	1	0.109	0.087	0.087	0.109	0.296	0.654	0.348	0.652
	2	0.109	0.087	0.090	0.114	0.310	0.624	0.351	0.645
	3	0.112	0.085	0.090	0.104	0.323	0.620	0.355	0.652
	4	0.098	0.094	0.097	0.108	0.308	0.657	0.358	0.724
	5	0.101	0.083	0.094	0.118	0.295	0.625	0.358	0.724
	6	0.105	0.090	0.108	0.119	0.303	0.603	0.358	0.720
平均值 \bar{x}_1 (mg/L)		0.106	0.088	0.094	0.112	0.306	0.631	0.355	0.686
标准偏差 S_1 (mg/L)		0.005	0.004	0.008	0.006	0.010	0.021	0.004	0.040
相对标准偏差 RSD_1 (%)		5.1	4.4	8.0	5.4	3.4	3.3	1.2	5.8
相对偏差最大绝对值 (%)		6.7	6.2	10.8	6.7	4.5	4.3	1.4	5.8
注：下标1为实验室编号。									

附表1-18 实际样品精密度测试数据表

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							
		可溶性银		总银（电热板消解法）					

		地表水 1#	地下水 1#	生活污水 1#	电镀工业废水 1#	电镀工业废水 2#	电镀工业废水 4#	感光行业废水 2#	感光行业废水 4#
测定结果 (mg/L)	1	0.104	0.087	0.099	0.094	0.301	0.619	0.280	0.658
	2	0.105	0.087	0.098	0.096	0.304	0.618	0.273	0.658
	3	0.106	0.090	0.099	0.094	0.318	0.648	0.276	0.665
	4	0.099	0.090	0.097	0.091	0.298	0.588	0.330	0.680
	5	0.101	0.090	0.088	0.091	0.302	0.699	0.334	0.671
	6	0.101	0.094	0.094	0.092	0.301	0.599	0.321	0.674
平均值 \bar{x}_2 (mg/L)		0.103	0.090	0.096	0.093	0.304	0.629	0.302	0.668
标准偏差 S_2 (mg/L)		0.003	0.003	0.004	0.002	0.007	0.040	0.029	0.009
相对标准偏差 RSD_2 (%)		2.8	2.9	4.5	2.2	2.3	6.4	9.6	1.3
相对偏差最大绝对值 (%)		3.4	3.9	5.9	2.7	3.2	8.6	10.0	1.6
注：下标 2 为实验室编号。									

附表 1-19 实际样品精密度测试数据表

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							
		可溶性银		总银（电热板消解法）					
		地表水 1#	地下水 1#	生活污水 1#	电镀工业废水 1#	电镀工业废水 2#	电镀工业废水 4#	感光行业废水 2#	感光行业废水 4#
测定结果 (mg/L)	1	0.105	0.090	0.097	0.105	0.287	0.659	0.325	0.674
	2	0.108	0.090	0.097	0.104	0.291	0.673	0.314	0.677
	3	0.105	0.090	0.097	0.106	0.291	0.677	0.331	0.677
	4	0.112	0.090	0.098	0.104	0.291	0.677	0.312	0.700
	5	0.109	0.094	0.098	0.103	0.291	0.688	0.325	0.690
	6	0.112	0.094	0.088	0.105	0.294	0.681	0.260	0.700
平均值 \bar{x}_3 (mg/L)		0.109	0.091	0.096	0.105	0.291	0.676	0.311	0.686
标准偏差 S_3 (mg/L)		0.003	0.002	0.004	0.001	0.002	0.010	0.026	0.012
相对标准偏差 RSD_3 (%)		2.9	2.3	4.0	1.0	0.8	1.4	8.4	1.7

平行样编号	试 样							
	可溶性银		总银（电热板消解法）					
	地表水 1#	地下水 1#	生活污水 1#	电镀工业废水 1#	电镀工业废水 2#	电镀工业废水 4#	感光行业废水 2#	感光行业废水 4#
相对偏差最大绝对值 (%)	3.2	2.2	5.4	1.4	1.2	2.2	12.0	1.9
注：下标 3 为实验室编号。								

附表 1-20 实际样品精密度测试数据表

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								
	可溶性银		总银（电热板消解法）						
	地表水 1#	地下水 1#	生活污水 1#	电镀工业废水 1#	电镀工业废水 2#	电镀工业废水 4#	感光行业废水 2#	感光行业废水 4#	
测定结果 (mg/L)	1	0.109	0.099	0.093	0.098	0.294	0.675	0.251	0.643
	2	0.101	0.100	0.087	0.103	0.294	0.697	0.274	0.631
	3	0.103	0.101	0.087	0.096	0.307	0.678	0.274	0.646
	4	0.104	0.100	0.090	0.095	0.313	0.702	0.293	0.664
	5	0.104	0.100	0.087	0.099	0.305	0.708	0.305	0.653
	6	0.104	0.101	0.090	0.100	0.321	0.710	0.281	0.649
平均值 \bar{x}_4 (mg/L)	0.104	0.100	0.089	0.099	0.306	0.695	0.280	0.648	
标准偏差 S_4 (mg/L)	0.003	0.001	0.002	0.003	0.011	0.015	0.018	0.011	
相对标准偏差 RSD_4 (%)	2.5	0.7	2.8	2.9	3.5	2.2	6.6	1.7	
相对偏差最大绝对值 (%)	3.8	1.0	3.3	4.0	4.4	2.5	9.7	2.5	
注：下标 4 为实验室编号。									

附表 1-21 实际样品精密度测试数据表

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							
	可溶性银		总银（电热板消解法）					

		地表水 1#	地下水 1#	生活污水 1#	电镀工业废水 1#	电镀工业废水 2#	电镀工业废水 4#	感光行业废水 2#	感光行业废水 4#
测定结果 (mg/L)	1	0.111	0.099	0.092	0.088	0.281	0.570	0.322	0.698
	2	0.101	0.101	0.096	0.097	0.282	0.617	0.328	0.706
	3	0.101	0.101	0.096	0.100	0.293	0.632	0.312	0.712
	4	0.105	0.100	0.099	0.101	0.294	0.659	0.317	0.715
	5	0.101	0.100	0.097	0.102	0.302	0.662	0.317	0.695
	6	0.105	0.108	0.098	0.103	0.308	0.684	0.320	0.715
平均值 \bar{x}_5 (mg/L)		0.104	0.101	0.096	0.098	0.293	0.637	0.319	0.707
标准偏差 S_5 (mg/L)		0.004	0.003	0.002	0.006	0.011	0.041	0.005	0.009
相对标准偏差 RSD_5 (%)		3.8	3.3	2.5	5.8	3.6	6.4	1.7	1.2
相对偏差最大绝对值 (%)		4.7	4.3	3.7	7.9	4.6	9.1	2.5	1.4
注：下标 5 为实验室编号。									

附表 1-22 实际样品精密度测试数据表

验证单位：常州市疾病预防控制中心

测试日期：2022.01

平行样编号		试 样							
		可溶性银		总银（电热板消解法）					
		地表水 1#	地下水 1#	生活污水 1#	电镀工业废水 1#	电镀工业废水 2#	电镀工业废水 4#	感光行业废水 2#	感光行业废水 4#
测定结果 (mg/L)	1	0.097	0.102	0.100	0.101	0.312	0.662	0.326	0.687
	2	0.097	0.096	0.101	0.094	0.320	0.655	0.324	0.683
	3	0.098	0.095	0.101	0.106	0.316	0.641	0.322	0.687
	4	0.100	0.096	0.102	0.102	0.302	0.680	0.269	0.690
	5	0.102	0.096	0.105	0.107	0.309	0.677	0.272	0.712
	6	0.101	0.092	0.103	0.103	0.309	0.684	0.270	0.723
平均值 \bar{x}_6 (mg/L)		0.099	0.096	0.102	0.102	0.311	0.667	0.297	0.697
标准偏差 S_6 (mg/L)		0.002	0.003	0.002	0.005	0.006	0.017	0.029	0.016
相对标准偏差 RSD_6 (%)		2.2	3.4	1.9	4.5	2.0	2.5	9.9	2.4
相对偏差最大绝对值 (%)		2.5	5.2	2.4	6.5	2.9	3.2	9.6	2.8

平行样编号	试 样							
	可溶性银		总银（电热板消解法）					
	地表水 1#	地下水 1#	生活污水 1#	电镀工业废水 1#	电镀工业废水 2#	电镀工业废水 4#	感光行业废水 2#	感光行业废水 4#

注：下标 6 为实验室编号。

附表 1-23 实际样品精密度测试数据表

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（微波消解法总银）					
		生活污水 1#	电镀工业废水 1#	电镀工业废水 2#	电镀工业废水 4#	感光行业废水 2#	感光行业废水 4#
测定结果 (mg/L)	1	0.091	0.087	0.318	0.623	0.262	0.703
	2	0.091	0.091	0.316	0.610	0.262	0.723
	3	0.087	0.087	0.266	0.612	0.259	0.720
	4	0.087	0.089	0.278	0.639	0.302	0.627
	5	0.095	0.091	0.265	0.646	0.302	0.627
	6	0.084	0.086	0.275	0.634	0.302	0.651
平均值 \bar{x}_1 (mg/L)		0.089	0.089	0.286	0.627	0.282	0.675
标准偏差 S_1 (mg/L)		0.004	0.002	0.024	0.015	0.022	0.045
相对标准偏差 RSD_1 (%)		4.4	2.4	8.5	2.3	8.0	6.7
相对偏差最大绝对值 (%)		6.1	2.8	9.1	2.9	7.7	7.1

注：下标 1 为实验室编号。

附表 1-24 实际样品精密度测试数据表

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（微波消解法总银）					
		生活污水 1#	电镀工业废水 1#	电镀工业废水 2#	电镀工业废水 4#	感光行业废水 2#	感光行业废水 4#
测定结果 (mg/L)	1	0.098	0.091	0.264	0.607	0.259	0.640
	2	0.099	0.090	0.304	0.611	0.262	0.640
	3	0.097	0.092	0.315	0.617	0.262	0.670
	4	0.098	0.095	0.313	0.655	0.305	0.710

平行样编号		试 样（微波消解法总银）					
		生活污 水 1#	电镀工业 废水 1#	电镀工业 废水 2#	电镀工业 废水 4#	感光行业 废水 2#	感光行业 废水 4#
	5	0.096	0.091	0.269	0.661	0.302	0.710
	6	0.097	0.090	0.268	0.665	0.298	0.688
平均值 \bar{x}_2 (mg/L)		0.098	0.092	0.289	0.636	0.281	0.676
标准偏差 S_2 (mg/L)		0.001	0.002	0.024	0.027	0.022	0.032
相对标准偏差 RSD_2 (%)		1.3	2.0	8.4	4.3	8.0	4.7
相对偏差最大绝对值 (%)		1.5	2.7	8.8	4.6	8.2	5.2
注：下标 2 为实验室编号。							

附表 1-25 实际样品精密度测试数据表

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（微波消解法总银）					
		生活污 水 1#	电镀工业 废水 1#	电镀工业 废水 2#	电镀工业 废水 4#	感光行业 废水 2#	感光行业 废水 4#
测定结果 (mg/L)	1	0.097	0.104	0.314	0.674	0.305	0.650
	2	0.108	0.108	0.331	0.677	0.305	0.650
	3	0.102	0.104	0.303	0.681	0.309	0.690
	4	0.098	0.105	0.312	0.673	0.277	0.680
	5	0.102	0.110	0.291	0.688	0.282	0.710
	6	0.103	0.108	0.294	0.684	0.297	0.710
平均值 \bar{x}_3 (mg/L)		0.102	0.106	0.308	0.680	0.296	0.682
标准偏差 S_3 (mg/L)		0.004	0.002	0.015	0.006	0.013	0.027
相对标准偏差 RSD_3 (%)		3.8	2.3	4.8	0.9	4.5	4.0
相对偏差最大绝对值 (%)		5.4	2.8	6.4	1.1	5.5	4.4
注：下标 3 为实验室编号。							

附表 1-26 实际样品精密度测试数据表

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（微波消解法总银）
-------	--------------

		生活污水 水 1#	电镀工业 废水 1#	电镀工业 废水 2#	电镀工业 废水 4#	感光行业 废水 2#	感光行业 废水 4#
测定结果 (mg/L)	1	0.097	0.099	0.293	0.716	0.303	0.650
	2	0.101	0.099	0.293	0.712	0.303	0.627
	3	0.093	0.097	0.306	0.672	0.317	0.647
	4	0.105	0.098	0.312	0.679	0.321	0.672
	5	0.099	0.097	0.295	0.675	0.317	0.693
	6	0.100	0.103	0.299	0.683	0.314	0.631
平均值 \bar{x}_4 (mg/L)		0.099	0.099	0.300	0.690	0.313	0.653
标准偏差 S_4 (mg/L)		0.004	0.002	0.008	0.019	0.008	0.025
相对标准偏差 RSD_4		4.0	2.3	2.6	2.8	2.5	3.9
相对偏差最大绝对值		6.1	3.0	3.1	3.2	2.9	5.0
注：下标 4 为实验室编号。							

附表 1-27 实际样品精密度测试数据表

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（微波消解法总银）					
		生活污水 水 1#	电镀工业 废水 1#	电镀工业 废水 2#	电镀工业 废水 4#	感光行业 废水 2#	感光行业 废水 4#
测定结果 (mg/L)	1	0.104	0.106	0.281	0.678	0.298	0.684
	2	0.101	0.106	0.286	0.617	0.312	0.687
	3	0.097	0.109	0.289	0.629	0.308	0.691
	4	0.104	0.111	0.279	0.652	0.298	0.644
	5	0.103	0.090	0.298	0.674	0.302	0.652
	6	0.103	0.093	0.291	0.637	0.314	0.655
平均值 \bar{x}_5 (mg/L)		0.102	0.103	0.287	0.648	0.305	0.669
标准偏差 S_5 (mg/L)		0.003	0.009	0.007	0.025	0.007	0.021
相对标准偏差 RSD_5		2.7	8.5	2.4	3.8	2.3	3.1
相对偏差最大绝对值		3.5	10.4	3.3	4.7	2.6	3.5
注：下标 5 为实验室编号。							

附表 1-28 实际样品精密度测试数据表

验证单位：常州市疾病预防控制中心

测试日期： 2022.01

平行样编号		试 样（微波消解法总银）					
		生活污水 1#	电镀工业 废水 1#	电镀工业 废水 2#	电镀工业 废水 4#	感光行业 废水 2#	感光行业 废水 4#
测定结果 (mg/L)	1	0.092	0.111	0.306	0.663	0.314	0.679
	2	0.092	0.108	0.314	0.657	0.317	0.687
	3	0.097	0.103	0.317	0.690	0.321	0.683
	4	0.087	0.104	0.321	0.694	0.321	0.683
	5	0.097	0.110	0.310	0.698	0.307	0.712
	6	0.098	0.102	0.317	0.698	0.302	0.720
平均值 \bar{x}_6 (mg/L)		0.094	0.106	0.314	0.683	0.314	0.694
标准偏差 S_6 (mg/L)		0.004	0.004	0.005	0.019	0.008	0.017
相对标准偏差 RSD_6 (%)		4.4	3.6	1.7	2.7	2.5	2.5
相对偏差最大绝对值		5.9	4.2	2.4	3.0	3.0	2.9
注：下标 6 为实验室编号。							

1.4 方法正确度测试数据

1.4.1 有证标准物质测定结果汇总

6家实验室对银质量浓度分别为 $0.348 \text{ mg/L} \pm 0.18 \text{ mg/L}$ 和 $0.496 \text{ mg/L} \pm 0.024 \text{ mg/L}$ 的有证标准物质 204209 和 204210 重复测定 6 次，测试数据结果见附表 1-29~附表 1-34。

附表 1-29 有证标准物质测试数据表

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		备注
		有证标准物质 204209	有证标准物质 204210	
测定结果 (mg/L)	1	0.351	0.515	
	2	0.355	0.508	
	3	0.354	0.486	
	4	0.350	0.506	
	5	0.351	0.511	
	6	0.348	0.509	
平均值 \bar{x}_1 (mg/L)		0.352	0.506	
有证标准物质浓度 μ^a (mg/L)		0.348 ± 0.018	0.496 ± 0.024	

平行样编号	试 样		备注
	有证标准物质 204209	有证标准物质 204210	
相对误差 RE ₁ (%)	1.0	2.0	
注 1: 下标 1 为实验室编号。			
注 2: ^a 国家有证标准物质/标准样品的标准值±不确定度。			

附表 1-30 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	试 样		备注	
	有证标准物质 204209	有证标准物质 204210		
测定结果 (mg/L)	1	0.356	0.515	
	2	0.353	0.512	
	3	0.354	0.506	
	4	0.357	0.512	
	5	0.351	0.509	
	6	0.348	0.501	
平均值 \bar{x}_2 (mg/L)	0.353	0.509		
有证标准物质浓度 μ^a (mg/L)	0.348±0.018	0.496±0.024		
相对误差 RE ₂ (%)	1.5	2.6		
注 1: 下标 2 为实验室编号。				
注 2: ^a 国家有证标准物质/标准样品的标准值±不确定度。				

附表 1-31 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	试 样		备注	
	有证标准物质 204209	有证标准物质 204210		
测定结果 (mg/L)	1	0.348	0.491	
	2	0.343	0.486	
	3	0.343	0.491	
	4	0.337	0.491	
	5	0.340	0.486	

平行样编号		试 样		备注
		有证标准物质 204209	有证标准物质 204210	
	6	0.353	0.491	
平均值 \bar{x}_3 (mg/L)		0.344	0.490	
有证标准物质浓度 μ^a (mg/L)		0.348±0.018	0.496±0.024	
相对误差 RE ₃ (%)		-1.1	-1.3	
注 1: 下标 3 为实验室编号。				
注 2: ^a 国家有证标准物质/标准样品的标准值±不确定度。				

附表 1-32 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		试 样		备注
		有证标准物质 204209	有证标准物质 204210	
测定结果 (mg/L)	1	0.353	0.506	
	2	0.356	0.506	
	3	0.347	0.506	
	4	0.350	0.501	
	5	0.359	0.506	
	6	0.357	0.506	
平均值 \bar{x}_4 (mg/L)		0.354	0.505	
有证标准物质浓度 μ^a (mg/L)		0.348±0.018	0.496±0.024	
相对误差 RE ₄ (%)		1.6	1.8	
注 1: 下标 4 为实验室编号。				
注 2: ^a 国家有证标准物质/标准样品的标准值±不确定度。				

附表 1-33 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		试 样		备注
		有证标准物质 204209	有证标准物质 204210	
测定结果 (mg/L)	1	0.338	0.484	
	2	0.339	0.485	

	3	0.339	0.479	
	4	0.348	0.496	
	5	0.342	0.485	
	6	0.340	0.483	
平均值 \bar{x}_5 (mg/L)		0.341	0.485	
有证标准物质浓度 μ^a (mg/L)		0.348±0.018	0.496±0.024	
相对误差 RE ₅ (%)		-2.0	-2.2	
注 1: 下标 5 为实验室编号。				
注 2: ^a 国家有证标准物质/标准样品的标准值±不确定度。				

附表 1-34 有证标准物质测试数据

验证单位: 常州市疾病预防控制中心

测试日期: 2022.01

平行样编号		试 样		备注
		有证标准物质 204209	有证标准物质 204210	
测定结果 (mg/L)	1	0.361	0.511	
	2	0.362	0.515	
	3	0.360	0.515	
	4	0.360	0.506	
	5	0.356	0.511	
	6	0.354	0.515	
平均值 \bar{x}_6 (mg/L)		0.359	0.512	
有证标准物质浓度 μ^a (mg/L)		0.348±0.018	0.496±0.024	
相对误差 RE ₆ (%)		3.1	3.3	
注 1: 下标 6 为实验室编号。				
注 2: ^a 国家有证标准物质/标准样品的标准值±不确定度。				

1.4.2 实际样品加标测试数据

6 家实验室分别对可溶性银未检出, 加标浓度为 0.10 mg/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。测试数据见附表 1-35~附表 1-40。

6 家实验室采用电热板消解法对总银未检出, 加标浓度为 0.10 mg/L 的生活污水统一实际样品和总银平均测定浓度分别为 0.29 mg/L (电镀工业废水 2#) 和 0.81 mg/L (电镀工业废水 5#), 加标浓度分别为 0.30 mg/L 和 0.40 mg/L 的电镀工业废水统一实际样品及总银平均测定浓度分别为 0.30 mg/L (感光行业废水 2#) 和 0.50 mg/L (感光行业废水 3#), 加标

浓度分别为 0.30 mg/L 和 0.40 mg/L 的感光行业废水统一实际样品进行 6 次重复加标分析。测试数据见附表 1-41~附表 1-46。

6 家实验室采用微波消解法对总银未检出，加标浓度为 0.10 mg/L 的生活污水统一实际样品和总银平均测定浓度分别为 0.29 mg/L（电镀工业废水 2#）和 0.81 mg/L（电镀工业废水 5#），加标浓度分别为 0.30 mg/L 和 0.40 mg/L 的电镀工业废水统一实际样品及总银平均测定浓度分别为 0.30 mg/L（感光行业废水 2#）和 0.50 mg/L（感光行业废水 3#），加标浓度分别为 0.30 mg/L 和 0.40 mg/L 的感光行业废水统一实际样品进行 6 次重复加标分析。测试数据见附表 1-47~附表 1-52。

附表 1-35 实际样品加标测试数据（可溶性银）

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
		地表水原样		地下水原样		
		样品	加标样品	样品	加标样品	
测定结果 (mg/L)	1	ND	0.109	ND	0.087	
	2	ND	0.109	ND	0.087	
	3	ND	0.112	ND	0.085	
	4	ND	0.098	ND	0.094	
	5	ND	0.101	ND	0.083	
	6	ND	0.105	ND	0.090	
平均值 \bar{x}_1 、 \bar{y}_1 (mg/L)		ND	0.106	ND	0.088	
加标量 μ (mg/L)		0.10		0.10		
加标回收率 P_1 (%)		106		87.7		
最小加标回收率 (%)		98.0		83.0		
最大加标回收率 (%)		112		94.0		
注1：平均值 \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1-36 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		试 样				备注
		地表水原样		地下水原样		
		样品	加标样品	样品	加标样品	

测定结果 (mg/L)	1	ND	0.104	ND	0.087	
	2	ND	0.105	ND	0.087	
	3	ND	0.106	ND	0.090	
	4	ND	0.099	ND	0.090	
	5	ND	0.101	ND	0.090	
	6	ND	0.101	ND	0.094	
平均值 \bar{x}_2 、 \bar{y}_2 (mg/L)		ND	0.103	ND	0.090	
加标量 μ (mg/L)		0.10		0.10		
加标回收率 P_2 (%)		103		89.7		
最小加标回收率 (%)		99.0		87.0		
最大加标回收率 (%)		106		94.0		
注1: 平均值 \bar{x}_2 为实际样品测试均值, \bar{y}_2 为加标样品测试均值。						
注2: 下标2为实验室编号。						

附表1-37 实际样品加标测试数据 (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	试 样					备注
	地表水原样		地下水原样			
	样品	加标样品	样品	加标样品		
测定结果 (mg/L)	1	ND	0.105	ND	0.090	
	2	ND	0.108	ND	0.090	
	3	ND	0.105	ND	0.090	
	4	ND	0.112	ND	0.090	
	5	ND	0.109	ND	0.094	
	6	ND	0.112	ND	0.094	
平均值 \bar{x}_3 、 \bar{y}_3 (mg/L)		ND	0.109	ND	0.091	
加标量 μ (mg/L)		0.10		0.10		
加标回收率 P_3 (%)		109		91.3		
最小加标回收率 (%)		105		90.0		
最大加标回收率 (%)		112		94.0		
注1: 平均值 \bar{x}_3 为实际样品测试均值, \bar{y}_3 为加标样品测试均值。						
注2: 下标3为实验室编号。						

附表1-38 实际样品加标测试数据（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		试 样				备注
		地表水原样		地下水原样		
		样品	加标样品	样品	加标样品	
测定结果 (mg/L)	1	ND	0.109	ND	0.099	
	2	ND	0.101	ND	0.100	
	3	ND	0.103	ND	0.101	
	4	ND	0.104	ND	0.100	
	5	ND	0.104	ND	0.100	
	6	ND	0.104	ND	0.101	
平均值 \bar{x}_4 、 \bar{y}_4 (mg/L)		ND	0.104	ND	0.100	
加标量 μ (mg/L)		0.10		0.10		
加标回收率 P_4 (%)		104		100		
最小加标回收率 (%)		101		99.0		
最大加标回收率 (%)		109		101		
注1：平均值 \bar{x}_4 为实际样品测试均值， \bar{y}_4 为加标样品测试均值。						
注2：下标4为实验室编号。						

附表1-39 实际样品加标测试数据（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		试 样				备注
		地表水原样		地下水原样		
		样品	加标样品	样品	加标样品	
测定结果 (mg/L)	1	ND	0.111	ND	0.099	
	2	ND	0.101	ND	0.101	
	3	ND	0.101	ND	0.101	
	4	ND	0.105	ND	0.100	
	5	ND	0.101	ND	0.100	
	6	ND	0.105	ND	0.108	
平均值 \bar{x}_5 、 \bar{y}_5 (mg/L)		ND	0.104	ND	0.101	
加标量 μ (mg/L)		0.10		0.10		

平行样编号	试 样				备注
	地表水原样		地下水原样		
	样品	加标样品	样品	加标样品	
加标回收率 P_5 (%)	104		101		
最小加标回收率 (%)	101		99.0		
最大加标回收率 (%)	111		108		
注1: \bar{x}_5 为实际样品测试均值, \bar{y}_5 为加标样品测试均值。					
注2: 下标5为实验室编号。					

附表1-40 实际样品加标测试数据 (可溶性银)

验证单位: 常州市疾病预防控制中心

测试日期: 2022.01

平行样编号	试 样				备注	
	地表水原样		地下水原样			
	样品	加标样品	样品	加标样品		
测定结果 (mg/L)	1	ND	0.097	ND	0.102	
	2	ND	0.097	ND	0.096	
	3	ND	0.098	ND	0.095	
	4	ND	0.100	ND	0.096	
	5	ND	0.102	ND	0.096	
	6	ND	0.101	ND	0.092	
平均值 \bar{x}_6 、 \bar{y}_6 (mg/L)		ND	0.099	ND	0.096	
加标量 μ (mg/L)		0.10		0.10		
加标回收率 P_6 (%)		99.1		96.2		
最小加标回收率 (%)		97.0		92.0		
最大加标回收率 (%)		102		102		
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1-41 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	试 样
-------	-----

		生活污水原样		电镀工业废水2#		电镀工业废水5#		感光行业废水2#		感光行业废水3#	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果 (mg/L)	1	ND	0.087	0.302	0.612	0.377	0.804	0.348	0.652	0.512	0.879
	2	ND	0.090	0.312	0.623	0.377	0.784	0.351	0.645	0.485	0.887
	3	ND	0.090	0.310	0.601	0.375	0.769	0.355	0.652	0.499	0.883
	4	ND	0.097	0.312	0.653	0.393	0.775	0.358	0.624	0.480	0.883
	5	ND	0.094	0.297	0.645	0.406	0.785	0.358	0.624	0.474	0.840
	6	ND	0.108	0.304	0.618	0.381	0.776	0.358	0.620	0.489	0.890
平均值 \bar{x}_1 、 \bar{y}_1 (mg/L)		ND	0.094	0.306	0.625	0.385	0.782	0.355	0.636	0.490	0.877
加标量 μ (mg/L)		0.10		0.30		0.40		0.30		0.40	
加标回收率 P_1 (%)		94.3		106		99.3		93.8		96.8	
最小加标回收率 (%)		87.0		97.0		94.8		87.3		91.5	
最大加标回收率 (%)		108		116		107		101		101	
注1: 平均值 \bar{x}_1 为实际样品测试均值, \bar{y}_1 为加标样品测试均值。 注2: 下标1为实验室编号。											

附表1-42 实际样品加标测试数据（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		试样									
		生活污水原样		电镀工业废水2#		电镀工业废水5#		感光行业废水2#		感光行业废水3#	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果 (mg/L)	1	ND	0.099	0.284	0.623	0.385	0.797	0.259	0.558	0.506	0.832
	2	ND	0.098	0.277	0.612	0.390	0.793	0.262	0.558	0.488	0.827
	3	ND	0.099	0.274	0.596	0.389	0.756	0.262	0.565	0.497	0.827
	4	ND	0.097	0.281	0.631	0.409	0.765	0.305	0.580	0.475	0.868
	5	ND	0.088	0.281	0.625	0.404	0.783	0.302	0.571	0.48	0.823
	6	ND	0.094	0.284	0.641	0.381	0.811	0.298	0.574	0.483	0.831

平均值 \bar{x}_2 、 \bar{y}_2 (mg/L)	ND	0.096	0.280	0.621	0.393	0.784	0.281	0.568	0.488	0.835
加标量 μ (mg/L)	0.10		0.30		0.40		0.30		0.40	
加标回收率 P_2 (%)	96.0		114		97.8		95.4		86.6	
最小加标回收率 (%)	88.0		107		89.0		89.7		81.5	
最大加标回收率 (%)	99.0		119		108		101		98.3	
注1: 平均值 \bar{x}_2 为实际样品测试均值, \bar{y}_2 为加标样品测试均值。 注2: 下标2为实验室编号。										

附表1-43 实际样品加标测试数据 (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		试 样									
		生活污水 原样		电镀工业 废水2#		电镀工业 废水5#		感光行业 废水2#		感光行业 废水3#	
		样 品	加标 样品	样 品	加标 样品	样 品	加标 样品	样 品	加标 样品	样 品	加标 样品
测定结果 (mg/L)	1	ND	0.097	0.287	0.638	0.39	0.800	0.309	0.574	0.513	0.887
	2	ND	0.097	0.291	0.623	0.39	0.797	0.313	0.577	0.494	0.863
	3	ND	0.097	0.291	0.637	0.39	0.814	0.277	0.566	0.524	0.879
	4	ND	0.098	0.291	0.597	0.38	0.814	0.263	0.600	0.498	0.870
	5	ND	0.098	0.291	0.603	0.40	0.811	0.256	0.590	0.521	0.89
	6	ND	0.088	0.294	0.583	0.41	0.811	0.260	0.600	0.507	0.884
平均值 \bar{x}_3 、 \bar{y}_3 (mg/L)		ND	0.096	0.291	0.614	0.39 8	0.808	0.280	0.585	0.510	0.879
加标量 μ (mg/L)		0.10		0.30		0.40		0.30		0.40	
加标回收率 P_3 (%)		95.8		108		103		102		92.3	
最小加标回收率 (%)		88.0		96.3		100		88.0		88.8	
最大加标回收率 (%)		98.0		117		107		113		94.3	

注1: 平均值 \bar{x}_3 为实际样品测试均值, \bar{y}_3 为加标样品测试均值。

注2: 下标3为实验室编号。

附表1-44 实际样品加标测试数据 (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		试 样									
		生活污水原样		电镀工业废水2#		电镀工业废水5#		感光行业废水2#		感光行业废水3#	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果 (mg/L)	1	ND	0.093	0.328	0.582	0.391	0.816	0.251	0.543	0.483	0.852
	2	ND	0.087	0.312	0.615	0.403	0.821	0.274	0.531	0.468	0.898
	3	ND	0.087	0.325	0.632	0.399	0.756	0.274	0.546	0.463	0.847
	4	ND	0.090	0.320	0.580	0.412	0.751	0.293	0.564	0.486	0.875
	5	ND	0.087	0.305	0.615	0.419	0.809	0.305	0.553	0.477	0.843
	6	ND	0.090	0.321	0.634	0.395	0.780	0.281	0.549	0.481	0.853
平均值 \bar{x}_4 、 \bar{y}_4 (mg/L)		ND	0.089	0.319	0.610	0.403	0.789	0.28	0.548	0.476	0.861
加标量 μ (mg/L)		0.10		0.30		0.40		0.30		0.40	
加标回收率 P_4 (%)		89.0		97.1		96.4		89.3		96.3	
最小加标回收率 (%)		87.0		84.7		84.8		82.7		91.5	
最大加标回收率 (%)		93.0		104		106		97.3		108	
注1: 平均值 \bar{x}_4 为实际样品测试均值, \bar{y}_4 为加标样品测试均值。											
注2: 下标4为实验室编号。											

附表1-45 实际样品加标测试数据 (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		试 样				
		生活污水原样	电镀工业废水2#	电镀工业废水5#	感光行业废水2#	感光行业废水3#

		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果 (mg/L)	1	ND	0.092	0.312	0.656	0.424	0.777	0.322	0.598	0.485	0.883
	2	ND	0.096	0.310	0.645	0.429	0.78	0.328	0.606	0.473	0.872
	3	ND	0.096	0.316	0.641	0.438	0.785	0.312	0.612	0.475	0.847
	4	ND	0.099	0.302	0.589	0.415	0.786	0.317	0.615	0.472	0.895
	5	ND	0.097	0.308	0.622	0.415	0.787	0.317	0.595	0.487	0.840
	6	ND	0.098	0.308	0.584	0.397	0.793	0.320	0.615	0.489	0.847
平均值 \bar{x}_5 、 \bar{y}_5 (mg/L)		ND	0.096	0.309	0.623	0.420	0.785	0.319	0.607	0.479	0.864
加标量 μ (mg/L)		0.10		0.30		0.40		0.30		0.40	
加标回收率 P_5 (%)		96.5		105		91.3		95.8		96.2	
最小加标回收率 (%)		92.0		92.0		86.8		92.0		88.3	
最大加标回收率 (%)		99.0		115		99.0		100		106	
注1: 平均值 \bar{x}_5 为实际样品测试均值, \bar{y}_5 为加标样品测试均值。 注2: 下标5为实验室编号。											

附表1-46 实际样品加标测试数据（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：2022.01

平行样编号	试样										
	生活污水原样		电镀工业废水2#		电镀工业废水5#		感光行业废水2#		感光行业废水3#		
	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	
测定结果 (mg/L)	1	ND	0.100	0.312	0.662	0.395	0.814	0.326	0.587	0.497	0.887
	2	ND	0.101	0.320	0.655	0.404	0.817	0.324	0.583	0.487	0.890
	3	ND	0.101	0.316	0.641	0.401	0.828	0.322	0.567	0.502	0.883
	4	ND	0.102	0.302	0.580	0.412	0.803	0.269	0.59	0.539	0.872
	5	ND	0.105	0.309	0.587	0.425	0.828	0.272	0.612	0.486	0.927
	6	ND	0.103	0.309	0.584	0.385	0.847	0.270	0.613	0.493	0.846
平均值 \bar{x}_6 、 \bar{y}_6 (mg/L)		ND	0.102	0.311	0.618	0.404	0.823	0.297	0.592	0.501	0.884

加标量 μ (mg/L)	0.10	0.30	0.40	0.30	0.40
加标回收率 P_6 (%)	102	102	105	98.3	95.9
最小加标回收率 (%)	100	91.7	97.8	81.7	83.3
最大加标回收率 (%)	105	117	116	114	110
注1: 平均值 \bar{x}_6 为实际样品测试均值, \bar{y}_6 为加标样品测试均值。 注2: 下标6为实验室编号。					

附表1-47 实际样品加标测试数据 (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	试 样										
	生活污水原样		电镀工业废水2#		电镀工业废水5#		感光行业废水2#		感光行业废水3#		
	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	
测定结果 (mg/L)	1	ND	0.091	0.268	0.586	0.412	0.793	0.262	0.593	0.479	0.906
	2	ND	0.091	0.271	0.569	0.419	0.774	0.262	0.582	0.475	0.902
	3	ND	0.087	0.271	0.579	0.423	0.776	0.259	0.601	0.474	0.872
	4	ND	0.087	0.265	0.598	0.404	0.766	0.302	0.547	0.480	0.879
	5	ND	0.095	0.265	0.571	0.412	0.822	0.302	0.547	0.515	0.875
	6	ND	0.084	0.265	0.608	0.404	0.784	0.302	0.551	0.508	0.883
平均值 \bar{x}_1 、 \bar{y}_1 (mg/L)	ND	0.089	0.268	0.585	0.412	0.786	0.282	0.570	0.489	0.886	
加标量 μ (mg/L)	0.10		0.30		0.40		0.30		0.40		
加标回收率 P_1 (%)	89.2		106		93.4		96.2		99.4		
最小加标回收率 (%)	84.0		99.3		88.3		81.7		90.0		
最大加标回收率 (%)	95.0		114		103		114		107		
注1: 平均值 \bar{x}_1 为实际样品测试均值, \bar{y}_1 为加标样品测试均值。 注2: 下标1为实验室编号。											

附表1-48 实际样品加标测试数据（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		试 样									
		生活污水 原样		电镀工业 废水2#		电镀工业 废水5#		感光行业 废水2#		感光行业 废水3#	
		样 品	加标 样品	样品	加标 样品	样品	加标 样品	样品	加标 样品	样品	加标 样品
测定结果 (mg/L)	1	ND	0.09	0.281	0.624	0.385	0.763	0.259	0.540	0.493	0.834
	2	ND	0.09	0.284	0.640	0.378	0.779	0.262	0.540	0.486	0.831
	3	ND	0.09	0.281	0.627	0.381	0.785	0.262	0.570	0.486	0.846
	4	ND	0.09	0.274	0.604	0.373	0.770	0.305	0.610	0.485	0.867
	5	ND	0.09	0.274	0.580	0.392	0.783	0.302	0.610	0.486	0.853
	6	ND	0.09	0.277	0.569	0.390	0.778	0.298	0.588	0.525	0.849
平均值 \bar{x}_2 、 \bar{y}_2 (mg/L)		ND	0.09 8	0.279	0.607	0.383	0.776	0.281	0.576	0.493	0.847
加标量 μ (mg/L)		0.10		0.30		0.40		0.30		0.40	
加标回收率 P_2 (%)		97.5		110		98.3		98.3		88.3	
最小加标回收率 (%)		96.0		97.3		94.5		92.7		81.0	
最大加标回收率 (%)		99.0		119		101		103		95.5	
注1：平均值 \bar{x}_2 为实际样品测试均值， \bar{y}_2 为加标样品测试均值。											
注2：下标2为实验室编号。											

附表1-49 实际样品加标测试数据（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		试 样									
		生活污水 原样		电镀工业 废水2#		电镀工业 废水5#		感光行业 废水2#		感光行业 废水3#	
		样 品	加标 样品	样品	加标 样品	样品	加标 样品	样品	加标 样品	样品	加标 样品

平行样编号		试 样									
		生活污水原样		电镀工业废水2#		电镀工业废水5#		感光行业废水2#		感光行业废水3#	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果 (mg/L)	1	ND	0.097	0.287	0.574	0.397	0.806	0.305	0.550	0.529	0.883
	2	ND	0.108	0.295	0.577	0.401	0.814	0.305	0.550	0.525	0.906
	3	ND	0.102	0.303	0.581	0.397	0.817	0.309	0.590	0.528	0.887
	4	ND	0.098	0.291	0.573	0.412	0.803	0.277	0.581	0.526	0.902
	5	ND	0.102	0.291	0.588	0.415	0.828	0.282	0.610	0.497	0.827
	6	ND	0.103	0.294	0.622	0.395	0.851	0.297	0.616	0.526	0.851
平均值 \bar{x}_3 、 \bar{y}_3 (mg/L)		ND	0.102	0.294	0.586	0.403	0.820	0.296	0.583	0.522	0.876
加标量 μ (mg/L)		0.10		0.30		0.40		0.30		0.40	
加标回收率 P_3 (%)		102		97.4		104		95.7		88.5	
最小加标回收率 (%)		97.0		92.7		97.8		81.7		81.3	
最大加标回收率 (%)		108		109		114		109		95.3	
注1：平均值 \bar{x}_3 为实际样品测试均值， \bar{y}_3 为加标样品测试均值。											
注2：下标3为实验室编号。											

附表1-50 实际样品加标测试数据（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		试 样									
		生活污水原样		电镀工业废水2#		电镀工业废水5#		感光行业废水2#		感光行业废水3#	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果 (mg/L)	1	ND	0.097	0.317	0.616	0.401	0.784	0.303	0.567	0.48	0.823
	2	ND	0.101	0.328	0.612	0.427	0.801	0.303	0.627	0.47	0.898
	3	ND	0.093	0.328	0.672	0.413	0.795	0.317	0.571	0.47	0.820
	4	ND	0.105	0.325	0.579	0.421	0.838	0.321	0.572	0.48	0.883
	5	ND	0.099	0.295	0.595	0.419	0.819	0.317	0.593	0.48	0.831

平行样编号		试 样									
		生活污水原样		电镀工业废水2#		电镀工业废水5#		感光行业废水2#		感光行业废水3#	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
	6	ND	0.100	0.299	0.583	0.395	0.758	0.314	0.631	0.46	0.849
平均值 \bar{x}_4 、 \bar{y}_4 (mg/L)		ND	0.099	0.315	0.61	0.413	0.799	0.313	0.594	0.479	0.851
加标量 μ (mg/L)		0.10		0.30		0.40		0.30		0.40	
加标回收率 P_4 (%)		99.1		98.1		96.7		93.7		93.0	
最小加标回收率 (%)		93.0		84.7		90.8		83.7		84.3	
最大加标回收率 (%)		105		115		104		108		105	
注1: 平均值 \bar{x}_4 为实际样品测试均值, \bar{y}_4 为加标样品测试均值。 注2: 下标4为实验室编号。											

附表1-51 实际样品加标测试数据 (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		试 样									
		生活污水原样		电镀工业废水2#		电镀工业废水5#		感光行业废水2#		感光行业废水3#	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果 (mg/L)	1	ND	0.104	0.286	0.639	0.429	0.798	0.298	0.584	0.493	0.875
	2	ND	0.101	0.297	0.645	0.404	0.798	0.312	0.587	0.494	0.885
	3	ND	0.097	0.291	0.587	0.404	0.800	0.308	0.591	0.496	0.872
	4	ND	0.104	0.291	0.590	0.409	0.812	0.298	0.568	0.522	0.892
	5	ND	0.103	0.294	0.621	0.397	0.842	0.302	0.552	0.483	0.858
	6	ND	0.103	0.291	0.607	0.401	0.827	0.314	0.555	0.464	0.936
平均值 \bar{x}_5 、 \bar{y}_5 (mg/L)		ND	0.102	0.292	0.615	0.407	0.813	0.305	0.573	0.492	0.886
加标量 μ (mg/L)		0.10		0.30		0.40		0.30		0.40	

平行样编号	试 样										
	生活污水原样		电镀工业废水2#		电镀工业废水5#		感光行业废水2#		感光行业废水3#		
	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	
加标回收率 P_5 (%)	102		108		101		89.2		98.6		
最小加标回收率 (%)	97.0		98.7		92.3		80.3		92.5		
最大加标回收率 (%)	104		118		111		95.3		118		
注1: 平均值 \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1-52 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: 2022.01

平行样编号	试 样										
	生活污水原样		电镀工业废水2#		电镀工业废水5#		感光行业废水2#		感光行业废水3#		
	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	
测定结果 (mg/L)	1	ND	0.092	0.306	0.575	0.407	0.807	0.314	0.579	0.515	0.890
	2	ND	0.092	0.314	0.577	0.404	0.821	0.317	0.587	0.487	0.894
	3	ND	0.097	0.317	0.598	0.393	0.828	0.321	0.583	0.502	0.883
	4	ND	0.087	0.321	0.632	0.412	0.817	0.321	0.583	0.512	0.879
	5	ND	0.097	0.310	0.628	0.419	0.832	0.307	0.612	0.49	0.855
	6	ND	0.098	0.317	0.61	0.395	0.847	0.302	0.620	0.493	0.846
平均值 \bar{x}_6 、 \bar{y}_6 (mg/L)	ND	0.094	0.314	0.603	0.405	0.825	0.314	0.594	0.500	0.875	
加标量 μ (mg/L)	0.10		0.30		0.40		0.30		0.40		
加标回收率 P_6 (%)	93.7		96.4		105		93.4		93.7		
最小加标回收率 (%)	87.0		87.7		100		87.3		88.3		
最大加标回收率 (%)	98.0		106		113		106		102		

注1: 平均值 \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 方法验证结果汇总

2.1 方法检出限、测定下限汇总

方法检出限和测定下限汇总见附表 2-1。

附表 2-1 方法检出限、测定下限汇总表

实验室 编号	试 样								
	计算的方法检 出限 (mg/L)		仪器检出限 (mg/L)	比值 (测定均值/检出限)		确定方法检出 限 (mg/L)		测定下限 (mg/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	0.009	0.012	0.006	4.6	4.2	0.01	0.02	0.04	0.08
2	0.010	0.014	0.009	4.4	3.4	0.01	0.02	0.04	0.08
3	0.008	0.010	0.004	4.8	4.6	0.01	0.01	0.04	0.04
4	0.009	0.014	0.005	4.0	3.6	0.01	0.02	0.04	0.08
5	0.008	0.012	0.005	4.6	4.2	0.01	0.02	0.04	0.08
6	0.009	0.014	0.007	4.0	3.5	0.01	0.02	0.04	0.08

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 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, 采用样品浓度应该为计算出的方法检出限的 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 0.008 mg/L~0.010 mg/L 之间; 计算的总银方法检出限在 0.010 mg/L~0.014 mg/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比值分别为 4.0~4.8 和 3.4~4.6, 满足《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ 168-2020) 检出限合理性判别要求。因此, 6 家实验室空白加标浓度合适, 计算的方法检出限合理、有效。6 家实验室参加验证的仪器检出限为 0.004 mg/L~0.009 mg/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的方法检出限。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 0.01 mg/L, 测定下限为 0.04 mg/L; 总银的方法检出限为 0.02 mg/L, 测定下限为 0.08 mg/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 2-10。

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 (0.10 mg/L)			浓度 (0.90 mg/L)			浓度 (2.50 mg/L)		
	\bar{x}_i (mg/L)	S_i (mg/L)	RSD _i (%)	\bar{x}_i (mg/L)	S_i (mg/L)	RSD _i (%)	\bar{x}_i (mg/L)	S_i (mg/L)	RSD _i (%)
1	0.102	0.002	1.9	0.891	0.014	1.6	2.45	0.023	0.9
2	0.098	0.003	2.6	0.918	0.013	1.4	2.43	0.029	1.2
3	0.104	0.002	1.7	0.935	0.014	1.5	2.32	0.035	1.5
4	0.104	0.001	1.3	0.891	0.015	1.7	2.47	0.031	1.3
5	0.097	0.002	2.5	0.872	0.020	2.3	2.36	0.050	2.1
6	0.103	0.002	2.5	0.917	0.019	2.1	2.45	0.039	1.6
\bar{x} (mg/L)	0.101			0.904			2.41		
S' (mg/L)	0.003			0.023			0.060		
RSD' (%)	3.0			2.6			2.5		
重复性限 r (mg/L)	0.01			0.05			0.10		
再现性限 R (mg/L)	0.01			0.08			0.19		

结论：6家实验室对银质量浓度分别为0.10 mg/L、0.90 mg/L和2.50 mg/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1.3%~2.6%、1.4%~2.3%和0.9%~2.1%，实验室间相对标准偏差分别为3.0%、2.6%和2.5%；重复性限分别为0.01 mg/L、0.05 mg/L和0.10 mg/L，再现性限分别为0.01 mg/L、0.08 mg/L和0.19 mg/L。

附表 2-3 实际样品精密度测试数据汇总表（可溶性银）

实验室编号	地表水 1# (0.10 mg/L)			地下水 1# (0.10 mg/L)		
	\bar{x}_i (mg/L)	S_i (mg/L)	RSD _i (%)	\bar{x}_i (mg/L)	S_i (mg/L)	RSD _i (%)
1	0.106	0.005	5.1	0.088	0.004	4.4
2	0.103	0.003	2.8	0.09	0.003	2.9
3	0.109	0.003	2.9	0.091	0.002	2.3
4	0.104	0.003	2.5	0.100	0.001	0.7
5	0.104	0.004	3.8	0.101	0.003	3.3
6	0.099	0.002	2.2	0.096	0.003	3.4
\bar{x} (mg/L)	0.104			0.094		
S' (mg/L)	0.003			0.005		
RSD' (%)	3.2			5.8		
重复性限 r	0.01			0.01		
再现性限 R	0.01			0.02		

结论：6家实验室对可溶性银平均测定浓度为0.10 mg/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%和0.7%~4.4%，实验室间相对标准偏差分别为3.2%和5.8%；重复性限分别为0.01 mg/L和0.01 mg/L，再现性限分别为0.01 mg/L和0.02 mg/L。

附表 2-4 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	电镀工业废水 1# (0.10 mg/L)			电镀工业废水 2# (0.29 mg/L)			电镀工业废水 4# (0.68 mg/L)		
	\bar{x}_i (mg/L)	S_i (mg/L)	RSD _i (%)	\bar{x}_i (mg/L)	S_i (mg/L)	RSD _i (%)	\bar{x}_i (mg/L)	S_i (mg/L)	RSD _i (%)
1	0.112	0.006	5.4	0.306	0.010	3.4	0.631	0.021	3.3
2	0.093	0.002	2.2	0.304	0.007	2.3	0.629	0.040	6.4
3	0.105	0.001	1.0	0.291	0.002	0.8	0.676	0.010	1.4
4	0.099	0.003	2.9	0.306	0.011	3.5	0.695	0.015	2.2
5	0.098	0.006	5.8	0.293	0.011	3.6	0.637	0.041	6.4
6	0.103	0.005	4.5	0.311	0.006	2.0	0.667	0.017	2.5
\bar{x} (mg/L)	0.102			0.302			0.656		
S' (mg/L)	0.002			0.003			0.012		
RSD' (%)	1.9			1.1			1.9		
重复性限 r (mg/L)	0.01			0.02			0.08		
再现性限 R (mg/L)	0.02			0.03			0.10		

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	生活污水 1# (0.10 mg/L)			感光行业废水 2# (0.30 mg/L)			感光行业废水 4# (0.70 mg/L)		
	\bar{x}_i (mg/L)	S_i (mg/L)	RSD _i (%)	\bar{x}_i (mg/L)	S_i (mg/L)	RSD _i (%)	\bar{x}_i (mg/L)	S_i (mg/L)	RSD _i (%)
1	0.094	0.008	8.0	0.355	0.004	1.2	0.686	0.040	5.8
2	0.096	0.004	4.5	0.302	0.029	9.6	0.668	0.009	1.3
3	0.096	0.004	4.0	0.311	0.026	8.4	0.686	0.012	1.7
4	0.089	0.002	2.8	0.280	0.018	6.6	0.648	0.011	1.7
5	0.096	0.002	2.5	0.319	0.005	1.7	0.707	0.009	1.2
6	0.102	0.002	1.9	0.297	0.029	9.9	0.697	0.016	2.4
\bar{x} (mg/L)	0.096			0.311			0.682		

实验室编号	生活污水 1# (0.10 mg/L)			感光行业废水 2# (0.30 mg/L)			感光行业废水 4# (0.70 mg/L)		
	\bar{x}_i (mg/L)	S_i (mg/L)	RSD_i (%)	\bar{x}_i (mg/L)	S_i (mg/L)	RSD_i (%)	\bar{x}_i (mg/L)	S_i (mg/L)	RSD_i (%)
S' (mg/L)	0.004			0.011			0.011		
RSD' (%)	4.4			3.4			1.6		
重复性限 r (mg/L)	0.01			0.06			0.06		
再现性限 R (mg/L)	0.02			0.09			0.08		

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0.10 mg/L生活污水统一加标样品和总银平均测定浓度分别为0.10 mg/L、0.29 mg/L和0.68 mg/L的电镀工业废水统一实际样品及总银平均测定浓度分别为0.30 mg/L和0.70 mg/L的感光行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1.9%~8.0%、1.0%~5.8%、0.8%~3.6%、1.4%~6.4%、1.2%~9.9%和1.2%~5.8%，实验室间相对标准偏差分别为4.4%、1.9%、1.1%、1.9%、3.4%和1.6%；重复性限分别为0.01 mg/L、0.01 mg/L、0.02 mg/L、0.08 mg/L、0.06 mg/L和0.06 mg/L，再现性限分别为0.02 mg/L、0.02 mg/L、0.03 mg/L、0.10 mg/L、0.09 mg/L和0.08 mg/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	电镀工业废水 1# (0.10 mg/L)			电镀工业废水 2# (0.29 mg/L)			电镀工业废水 4# (0.68 mg/L)		
	\bar{x}_i (mg/L)	S_i (mg/L)	RSD_i (%)	\bar{x}_i (mg/L)	S_i (mg/L)	RSD_i (%)	\bar{x}_i (mg/L)	S_i (mg/L)	RSD_i (%)
1	0.089	0.002	2.4	0.286	0.024	8.5	0.627	0.015	2.3
2	0.092	0.002	2.0	0.289	0.024	8.4	0.636	0.027	4.3
3	0.106	0.002	2.3	0.308	0.015	4.8	0.680	0.006	0.9
4	0.099	0.002	2.3	0.300	0.008	2.6	0.690	0.019	2.8
5	0.103	0.009	8.5	0.287	0.007	2.4	0.648	0.025	3.8
6	0.106	0.004	3.6	0.314	0.005	1.7	0.683	0.019	2.7
$\bar{\bar{x}}$ (mg/L)	0.099			0.297			0.661		
S' (mg/L)	0.003			0.008			0.007		
RSD' (%)	2.6			2.6			1.0		
重复性限 r (mg/L)	0.01			0.04			0.06		
再现性限 R (mg/L)	0.02			0.05			0.09		

附表 2-7 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 1# (0.10 mg/L)			感光行业废水 2# (0.30 mg/L)			感光行业废水 4# (0.70 mg/L)		
	\bar{x}_i (mg/L)	S_i (mg/L)	RSD_i (%)	\bar{x}_i (mg/L)	S_i (mg/L)	RSD_i (%)	\bar{x}_i (mg/L)	S_i (mg/L)	RSD_i (%)
1	0.089	0.004	4.4	0.282	0.022	8.0	0.675	0.045	6.7
2	0.098	0.001	1.3	0.281	0.022	8.0	0.676	0.032	4.7
3	0.102	0.004	3.8	0.296	0.013	4.5	0.682	0.027	4.0
4	0.099	0.004	4.0	0.313	0.008	2.5	0.653	0.025	3.9
5	0.102	0.003	2.7	0.305	0.007	2.3	0.694	0.017	2.5
6	0.094	0.004	4.4	0.314	0.008	2.5	0.669	0.021	3.1
\bar{x} (mg/L)	0.097			0.299			0.675		
S' (mg/L)	0.005			0.006			0.009		
RSD' (%)	5.2			2.2			1.3		
重复性限 r (mg/L)	0.01			0.04			0.08		
再现性限 R (mg/L)	0.02			0.06			0.08		

结论：6家实验室采用微波消解法分别对总银平均质量浓度为0.10 mg/L的生活污水统一加标样品和总银平均测定浓度分别为0.10 mg/L、0.29 mg/L和0.68 mg/L的电镀工业废水统一实际样品及总银平均测定浓度分别为0.30 mg/L和0.70 mg/L的感光行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1.3%~4.4%、2.0%~8.5%、1.7%~8.5%、0.9%~4.3%、2.3%~8.0%和2.5%~6.7%，实验室间相对标准偏差分别为5.2%、2.6%、2.6%、1.0%、2.2%和1.3%；重复性限分别为0.01 mg/L、0.01 mg/L、0.04 mg/L、0.06 mg/L、0.04 mg/L和0.08 mg/L，再现性限分别为0.02 mg/L、0.02 mg/L、0.05 mg/L、0.09 mg/L、0.06 mg/L和0.08 mg/L。

附表2-8 平行双样相对偏差最大绝对值汇总表（可溶性银）

实验室编号	平行双样相对偏差最大绝对值 (%)	
	地表水 1#	地下水 1#
1	6.7	6.2
2	3.4	3.9
3	3.2	2.2
4	3.8	1.0
5	4.7	4.3
6	2.5	5.2
相对偏差Max (%)	6.7	6.2

附表2-9 平行双样相对偏差最大绝对值汇总表（电热板消解法）

实验室编号	平行双样相对偏差最大绝对值（%）					
	生活 污水 1#	电镀工业 废水 1#	电镀工业 废水 2#	电镀工业 废水 4#	感光行业 废水 2#	感光行业 废水 4#
1	10.8	6.7	4.5	4.3	1.4	5.8
2	5.9	2.7	3.2	8.6	10.0	1.6
3	5.4	1.4	1.2	2.2	12.0	1.9
4	3.3	4.0	4.4	2.5	9.7	2.5
5	3.7	7.9	4.6	9.1	2.5	1.4
6	2.4	6.5	2.9	3.2	9.6	2.8
相对偏差Max（%）	10.8	7.9	4.6	9.1	12.0	5.8

附表2-10 平行双样相对偏差最大绝对值汇总表（微波消解法）

实验室编号	平行双样相对偏差最大绝对值（%）					
	生活 污水 1#	电镀工业 废水 1#	电镀工业 废水 2#	电镀工业 废水 4#	感光行业 废水 2#	感光行业 废水 4#
1	6.1	2.8	9.1	2.9	7.7	7.1
2	1.5	2.7	8.8	4.6	8.2	5.2
3	5.4	2.8	6.4	1.1	5.5	4.4
4	6.1	3.0	3.1	3.2	2.9	5.0
5	3.5	10.4	3.3	4.7	2.6	3.5
6	5.9	4.2	2.4	3.0	3.0	2.9
相对偏差Max（%）	6.1	10.4	9.1	4.7	8.2	7.1

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，实际样品的相对偏差最大绝对值范围分别为6.2%~6.7%（可溶性银）、4.6%~12.0%（总银，电热板消解法）和4.7%~10.4%（总银，微波消解法），综合本次测定结果及考虑各地仪器和实验环境、人员能力水平的实际情况，本标准推荐平行双样的相对偏差在±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

有证标准物质测试结果汇总见附表2-11。

附表 2-11 有证标准物质测试数据汇总表

实验室编号	有证标准物质 204209 (0.348±0.018) mg/L		有证标准物质 204210 (0.496±0.024) mg/L	
	\bar{x}_i (mg/L)	RE _i (%)	\bar{x}_i (mg/L)	RE _i (%)
1	0.352	+1.0	0.509	+2.0
2	0.353	+1.5	0.506	+2.6
3	0.344	-1.1	0.490	-1.3
4	0.354	+1.6	0.505	+1.8
5	0.341	-2.0	0.485	-2.2
6	0.359	+3.1	0.512	+3.3
\overline{RE} (%)	+0.7		+1.0	
$S_{\overline{RE}}$ (%)	1.9		2.2	

结论：6家实验室对银质量浓度分别为 0.348 mg/L±0.18 mg/L 和 0.496 mg/L±0.024 mg/L 的有证标准物质 204209 和 204210 重复测定 6 次：相对误差分别为 -2.0%~3.1% 和 -2.2%~3.3%，相对误差的最终值分别为 0.7%±3.8% 和 1.0%±4.4%。

2.3.2 实际样品加标测试数据结果汇总

2.3.2.1 可溶性银

6家实验室分别对 2 种可溶性银未检出，加标浓度为 0.10 mg/L 的地表水和地下水统一加标样品重复测定 6 次。加标测试数据汇总见附表 2-12。

附表 2-12 实际样品加标测试数据汇总表（可溶性银）

实验室编号	地表水原样	地下水原样
	P_i (%)	P_i (%)
1	106	87.7
2	103	89.7
3	109	91.3
4	104	100
5	104	101
6	99.0	96.2
\bar{P} (%)	104	94.3
$S_{\bar{P}}$ (%)	3.3	5.6

结论：6家实验室对可溶性银未检出，加标浓度为 0.10 mg/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 99.0%~109% 和 87.7%~101%，加标回收率最终值分别为 104%±6.6% 和 94.3%±11.2%。

2.3.2.2 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0.10 mg/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0.29 mg/L和0.81 mg/L，加标浓度分别为0.30 mg/L和0.40 mg/L的电镀工业废水统一加标样品及2种总银平均测定浓度分别为0.30 mg/L和0.50 mg/L，加标浓度分别为0.30 mg/L和0.40 mg/L的感光行业废水统一加标样品重复测定6次。加标测试结果汇总见附表2-13。

6家实验室采用微波消解法分别对总银未检出，加标浓度为0.10 mg/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0.29 mg/L和0.81 mg/L，加标浓度分别为0.30 mg/L和0.40 mg/L的电镀工业废水统一加标样品及2种总银平均测定浓度分别为0.30 mg/L和0.50 mg/L，加标浓度分别为0.30 mg/L和0.40 mg/L的感光行业废水统一加标样品重复测定6次。加标测试结果汇总见附表2-14。

附表 2-13 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 原样	电镀工业废水 2#	电镀工业废水 5#	感光行业废水 2#	感光行业废水 3#
	P_i (%)	P_i (%)	P_i (%)	P_i (%)	P_i (%)
1	94.3	106	99.3	93.8	96.8
2	96.0	114	97.8	95.4	86.6
3	95.8	108	103	102	92.3
4	89.0	97.1	96.4	89.3	96.3
5	96.5	105	91.3	95.8	96.2
6	102	102	105	98.3	95.9
\bar{P} (%)	95.6	105	98.7	95.7	94.0
$S_{\bar{P}}$ (%)	4.2	5.7	4.8	4.1	4.0

附表 2-14 实际样品加标回收率测试数据汇总表（微波消解法）

实验室 编号	生活污水 原样	电镀工业废水 2#	电镀工业废水 5#	感光行业废水 2#	感光行业废水 3#
	P_i (%)	P_i (%)	P_i (%)	P_i (%)	P_i (%)
1	89.2	106	93.4	96.2	99.4
2	97.5	110	98.3	98.3	88.3
3	102	97.4	104	95.7	88.5
4	99.1	98.1	96.7	93.7	93.0
5	102	108	101	89.2	98.6
6	93.7	96.4	105	93.4	93.7
\bar{P} (%)	97.3	103	99.8	94.4	93.6

实验室 编号	生活污水 原样	电镀工业废水 2#	电镀工业废水 5#	感光行业废水 2#	感光行业废水 3#
	P_i (%)	P_i (%)	P_i (%)	P_i (%)	P_i (%)
$S_{\bar{p}}$ (%)	5.0	5.9	4.6	3.1	4.8

结论：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 0.10 mg/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 0.29 mg/L 和 0.81 mg/L，加标浓度分别为 0.30 mg/L 和 0.40 mg/L 的电镀工业废水统一加标样品及 2 种总银平均测定浓度分别为 0.30 mg/L、0.50 mg/L，加标浓度分别为 0.30 mg/L 和 0.40 mg/L 的感光行业废水统一加标样品重复测定 6 次：加标回收率分别为 89.0%~102%、97.1%~114%、91.3%~105%、89.3%~102% 和 86.6%~96.8%，加标回收率最终值分别为 95.6%±8.4%、105%±11.4%、98.7%±9.6%、95.7%±8.2% 和 94.0%±8.0%。

6 家实验室采用微波消解法分别对总银未检出，加标浓度为 0.10 mg/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 0.29 mg/L 和 0.81 mg/L，加标浓度分别为 0.30 mg/L 和 0.40 mg/L 的电镀工业废水统一加标样品及 2 种总银平均测定浓度分别为 0.30 mg/L 和 0.50 mg/L，加标浓度分别为 0.30 mg/L 和 0.40 mg/L 的感光行业废水统一加标样品重复测定 6 次：加标回收率分别为 89.2%~102%、96.4%~110%、93.4%~105%、89.2%~98.3% 和 88.3%~99.4%，加标回收率最终值分别为 97.3%±10.0%、103%±11.8%、99.8%±9.2%、94.4%±6.2% 和 93.6%±9.6%。

附表 2-15 实际样品加标测试数据汇总表（可溶性银）

实验室编号	地表水原样		地下水原样	
	P_{Min} (%)	P_{Max} (%)	P_{Min} (%)	P_{Max} (%)
1	98.0	112	83.0	94.0
2	99.0	106	87.0	94.0
3	105	112	90.0	94.0
4	101	109	99.0	101
5	101	111	99.0	108
6	97.0	102	92.0	102
最小值	97.0	/	83.0	/
最大值	/	112	/	108

附表 2-16 实际样品加标测试数据汇总表（电热板消解法）

实验室 编号	生活污水原样		电镀工业废水 2#		电镀工业废水 5#		感光行业废水 2#		感光行业废水 3#	
	P_{Min} (%)	P_{Max} (%)								

实验室 编号	生活污水原样		电镀工业废水2#		电镀工业废水5#		感光行业废水2#		感光行业废水3#	
	P_{Min} (%)	P_{Max} (%)								
1	87.0	108	97.0	116	94.8	107	87.3	101	91.5	101
2	88.0	99.0	107	119	89.0	108	89.7	101	81.5	98.3
3	88.0	98.0	96.3	117	100	107	88.0	113	88.8	94.3
4	87.0	93.0	84.7	104	84.8	106	82.7	97.3	91.5	108
5	92.0	99.0	92.0	115	86.8	99.0	92.0	100	88.3	106
6	100	105	91.7	117	97.8	116	81.7	114	83.3	110
最小值	87.0	/	84.7	/	84.8	/	81.7	/	83.3	/
最大值	/	108	/	119	/	116	/	114	/	110

附表 2-17 实际样品加标测试数据汇总表（微波消解法）

实验室 编号	生活污水原样		电镀工业废水		电镀工业废水5#		感光行业废水		感光行业废水	
	P_{Min} (%)	P_{Max} (%)								
1	84.0	95.0	99.3	114	88.3	103	81.7	114	90.0	117
2	96.0	99.0	97.3	119	94.5	101	92.7	103	81.0	95.5
3	97.0	108	92.7	109	97.8	114	81.7	109	81.3	95.3
4	93.0	105	84.7	115	90.8	114	83.7	108	84.3	105
5	97.0	104	98.7	118	92.3	111	80.3	95.3	92.5	118
6	87.0	98.0	87.7	106	100	113	87.3	106	88.3	102
最小值	84.0	/	84.7	/	88.3	/	80.3	/	81.0	/
最大值	/	108	/	119	/	114	/	114	/	118

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，下限和上限分别为 83.0%和 112%(可溶性银)、81.7%和 119%（总银，电热板消解法）、80.3%和 119%（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 80%~120%。

2.4 实验室空白数据汇总

实验室空白数据汇总见附表 2-18。

附表 2-18 实验室空白数据汇总表

实验室编号	实验室空白测定结果 (mg/L)
1	0.000~0.003

实验室编号	实验室空白测定结果 (mg/L)
2	0.000~0.005
3	0.000~0.007
4	0.000~0.008
5	0.000~0.003
6	0.000~0.004

结论：6家实验室空白测定结果为 0.000 mg/L~0.008 mg/L，均低于本标准方法检出限。

2.5 校准控制指标数据汇总

校准控制指标数据汇总见附表 2-19。

附表 2-19 校准控制指标数据汇总表

实验室编号	标准曲线相关系数	标准曲线中间浓度点相对误差 (%)
1	0.9992~0.9998	-2.7~3.1
2	0.9991~0.9996	-3.2~4.6
3	0.9993~0.9997	2.6~5.4
4	0.9992~0.9999	-4.8~2.7
5	0.9992~0.9998	4.1~7.2
6	0.9993~0.9997	-1.9~4.3

结论：6家实验室标准曲线相关系数在 0.9991~0.9999 之间，标准曲线中间浓度点测定相对误差在 -4.8%~7.2%之间。

3 方法验证结论

3.1 方法的检出限、方法测定下限确定

6家实验室计算的可溶性银方法检出限在 0.008 mg/L~0.010 mg/L 之间；计算的总银方法检出限在 0.010 mg/L~0.014 mg/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 4.0~4.8 和 3.4~4.6，满足《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）检出限合理性判别要求。因此，6家实验室空白加标浓度合适，计算的方法检出限合理、有效。6家实验室参加验证的仪器检出限为 0.004 mg/L~0.009 mg/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 0.01 mg/L，测定下限为 0.04 mg/L；总银的方法检出限为 0.02 mg/L，测定下限为 0.08 mg/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0.10 mg/L、0.90 mg/L和2.50 mg/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1.3%~2.6%、1.4%~2.3%和0.9%~2.1%，实验室间相对标准偏差分别为3.0%、2.6%和2.5%；重复性限分别为0.01 mg/L、0.05 mg/L和0.10 mg/L，再现性限分别为0.01 mg/L、0.08 mg/L和0.19 mg/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为0.10 mg/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%和0.7%~4.4%，实验室间相对标准偏差分别为3.2%和5.8%；重复性限分别为0.01 mg/L和0.01 mg/L，再现性限分别为0.01 mg/L和0.02 mg/L。

(2) 总银

6家实验室采用电热板消解法分别对总银平均测定浓度为0.10 mg/L生活污水统一加标样品和总银平均测定浓度分别为0.10 mg/L、0.29 mg/L和0.68 mg/L的电镀工业废水统一实际样品及总银平均测定浓度分别为0.30 mg/L和0.70 mg/L的感光行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1.9%~8.0%、1.0%~5.8%、0.8%~3.6%、1.4%~6.4%、1.2%~9.9%和1.2%~5.8%，实验室间相对标准偏差分别为4.4%、1.9%、1.1%、1.9%、3.4%和1.6%；重复性限分别为0.01 mg/L、0.01 mg/L、0.02 mg/L、0.08 mg/L、0.06 mg/L和0.06 mg/L，再现性限分别为0.02 mg/L、0.02 mg/L、0.03 mg/L、0.10 mg/L、0.09 mg/L和0.08 mg/L。

6家实验室采用微波消解法分别对总银平均测定浓度为0.10 mg/L的生活污水统一加标样品和总银平均测定浓度分别为0.10 mg/L、0.29 mg/L和0.68 mg/L的电镀工业废水统一实际样品及总银平均测定浓度分别为0.30 mg/L和0.70 mg/L的感光行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1.3%~4.4%、2.0%~8.5%、1.7%~8.5%、0.9%~4.3%、2.3%~8.0%和2.5%~6.7%，实验室间相对标准偏差分别为5.2%、2.6%、2.6%、1.0%、2.2%和1.3%；重复性限分别为0.01 mg/L、0.01 mg/L、0.04 mg/L、0.06 mg/L、0.04 mg/L和0.08 mg/L，再现性限分别为0.02 mg/L、0.02 mg/L、0.05 mg/L、0.09 mg/L、0.06 mg/L和0.08 mg/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分别为 $0.348 \text{ mg/L} \pm 0.18 \text{ mg/L}$ 和 $0.496 \text{ mg/L} \pm 0.024 \text{ mg/L}$ 的有证标准物质204209和204210重复测定6次：相对误差分别为-2.0%~3.1%和-2.2%~3.3%，相对误差的最终值分别为 $0.7\% \pm 3.8\%$ 和 $1.0\% \pm 4.4\%$ 。

3.3.2 实际样品加标回收率

(1) 可溶性银

6家实验室分别对2种可溶性银未检出,加标浓度为0.10 mg/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99.0%~109%和87.7%~101%,加标回收率最终值分别为 $104\% \pm 6.6\%$ 和 $94.3\% \pm 11.2\%$ 。

(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0.10 mg/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0.29 mg/L和0.81 mg/L,加标浓度分别为0.30 mg/L和0.40 mg/L的电镀工业废水统一加标样品及2种总银平均测定浓度分别为0.30 mg/L和0.50 mg/L,加标浓度分别为0.30 mg/L和0.40 mg/L的感光行业废水统一加标样品重复测定6次:加标回收率分别为89.0%~102%、97.1%~114%、91.3%~105%、89.3%~102%和86.6%~96.8%,加标回收率最终值分别为 $95.6\% \pm 8.4\%$ 、 $105\% \pm 11.4\%$ 、 $98.7\% \pm 9.6\%$ 、 $95.7\% \pm 8.2\%$ 和 $94.0\% \pm 8.0\%$ 。

6家实验室采用微波消解法分别对总银未检出,加标浓度为0.10 mg/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0.29 mg/L和0.81 mg/L,加标浓度分别为0.30 mg/L和0.40 mg/L的电镀工业废水统一加标样品及2种总银平均测定浓度分别为0.30 mg/L和0.50 mg/L,加标浓度分别为0.30 mg/L和0.40 mg/L的感光行业废水统一加标样品重复测定6次:加标回收率分别为89.2%~102%、96.4%~110%、93.4%~105%、89.2%~98.3%和88.3%~99.4%,加标回收率最终值分别为 $97.3\% \pm 10.0\%$ 、 $103\% \pm 11.8\%$ 、 $99.8\% \pm 9.2\%$ 、 $94.4\% \pm 6.2\%$ 和 $93.6\% \pm 9.6\%$ 。

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均达到预期要求。