

附件九：

# 《水质 应急监测 检测管法》

（征求意见稿）编制说明

《水质 应急监测 检测管法》编制组

二〇一〇年八月

项目名称：水质 优先物应急监测方法 检测管法(溶解氧、氰化物、氟化物、硫化物、二价汞、六价铬、Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Cu<sup>2+</sup>、Ag<sup>+</sup>等)

项目统一编号：977.1

承担单位：河南省环境监测中心站

编制组主要成员：王玲玲 王潇磊 多克辛

标准所技术管理承办人：黄翠芳

标准所技术管理负责人：周羽化

标准处项目负责人：谷雪景

# 目 录

1 项目背景.....	1
1.1 任务来源.....	1
1.2 工作过程.....	1
2 标准制修订的必要性分析.....	1
2.1 被测污染物的环境危害.....	1
2.2 相关环保标准和环保工作的需要.....	4
3 国内外相关分析方法研究.....	5
4 标准制修订的技术路线.....	6
4.1 标准修订的基本原则.....	6
4.2 标准修订的技术路线.....	6
5 方法研究报告.....	7
5.1 适用范围.....	7
5.2 规范性引用文件.....	8
5.3 方法原理.....	8
5.4 干扰和消除.....	8
5.5 试剂和材料.....	10
5.6 仪器和设备.....	10
5.7 样品.....	10
5.8 分析步骤.....	10
5.9 结果计算与表示.....	11
5.10 精密度和准确度.....	11
5.11 质量保证和质量控制.....	12
5.12 注意事项.....	12
6. 与开题报告的差异说明.....	12
7 对实施本标准的建议.....	12
8 参考文献.....	13

# 《水质 应急监测 检测管法》编制说明

## 1 项目背景

### 1.1 任务来源

2007年7月，原国家环保总局公布了《关于下达2007年度国家环境保护标准制修订项目工作的通知》（环办函[2007]544号），下达了《水质 优先物应急监测方法 检测管法（溶解氧、氰化物、氟化物、硫化物、二价汞、六价铬、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Ag}^+$ 等）》标准制修订项目，是《“十一五”期间需要制修订的国家环境保护标准名录》内容之一，由河南省环境监测中心站承担该标准的制订工作，项目统一编号为：977.1。

### 1.2 工作过程

2007年7月，河南省环境监测中心接到制订《水质 优先物应急监测方法 检测管法（溶解氧、氰化物、氟化物、硫化物、二价汞、六价铬、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Ag}^+$ 等）》标准方法的任務后，成立了标准编制小组，成员中包括有多年从事环境监测方法研究经验的同志。

2007年，本标准编制组成员检索和收集国内外相关标准和文献材料，了解到当时国内外还没有关于水质检测管的标准方法，同时，为方法的验证开始查找国内外在售的水质检测管，截止目前国内基本没有同类外国产品在使用，最后确定以国产水质检测管为验证使用产品。在2007年~2008年的验证过程中，验证结果很不理想，原因在于当时国产水质检测管的目视检测方法和检测管的辅助设施不能保证测试精度的要求。

2009年，编制组对已改进测试技术的国内产品重新进行了验证，进一步完善了方法草案，根据初步实验验证进一步确定了达到精度要求的测定目标物范围，2009年5月通过了开题论证，重新确定了方法的名称《水质 应急监测 检测管法》和验证技术路线。编制组根据有关方法编制技术规范，结合水质检测管分析方法的特点，采用空白加标、典型实际样品测试验证等不同方式对氨氮、氰化物、二价汞等污染物的水质检测管方法进行了方法验证，2009年底完成了本方法的标准征求意见稿和编制说明。

## 2 标准制修订的必要性分析

### 2.1 被测污染物的环境危害

(1) 氰化物是指化合物分子中含有氰基 [ $-\text{C}\equiv\text{N}$ ] 的物质，根据与氰基连接的元素或基团是

有机物还是无机物可把氰化物分成两大类，即有机氰化物和无机氰化物。前者称为腈，后者常简称为氰化物，无机氰化物应用广泛、品种较多。按其组成、性质又把它分为两种，即简单氰化物和络合氰化物。氰化物含有 CN<sup>-</sup>，毒性极大，其毒性大小取决于释放 HCN 能力的大小。工业上常见的有氰化钾、氰化钠和氰化钙，有机氰化物称腈，其中丙烯腈的蒸气极毒。自然界中氰化物以氰甙的形式广泛存在于植物果仁中，以苦杏仁中最多，可高达 45%。

(2) 氟化物：含氟为-1 价的化合物。包括氟化氢、氟化铵、金属氟化物和非金属氟化物。有时也包括有机氟化物。除锂、碱土金属和镧系元素的氟化物难溶于水外，其他金属的氟化物易溶于水。萤石或称氟石是天然出产的氟化钙。碱金属的氟化物可由其氢氧化物或碳酸盐与氢氟酸作用而制得。适当的氟是人体所必需的，过量的氟对人体有危害。氟化钠对人的致死量为 6~12g，饮用水中含 2.4~5mg/L 则可出现氟骨症。

(3) 硫化物：含硫为-2 价氧化态的化合物。包括金属硫化物、非金属硫化物以及硫化铵等。大多数硫化物，尤其是金属硫化物，可看作是氢硫酸的盐。氢硫酸的酸式盐就是酸式硫化物或称氢硫化物，它们皆溶于水。可溶性金属硫化物溶于水并发生水解，水溶液显碱性。少数金属硫化物遇水彻底水解生成金属元素氢氧化物并放出硫化氢，如三硫化二铝、三硫化二铬、硫化镁等。绝大多数重金属硫化物难溶于水。在分析化学中，利用硫化物在不同酸度条件下的溶解度不同，可在含有不同金属离子的盐溶液中将其彼此分离。主要的非金属硫化物有三硫化二磷、五硫化磷、三硫化二砷、五硫化二砷等，都不溶于水。自然界中有许多硫化物为主的矿石，如辉铜矿、辉银矿、方铅矿等。

水中硫化物包括溶解性的 H<sub>2</sub>S、HS<sup>-</sup>、S<sup>2-</sup>以及存在于悬浮物中的可溶性硫化物、酸可溶性金属硫化物以及未电离的无机、有机类硫化物。含硫化物的水多呈现黑色，且有刺激性的臭味，这主要是由于 H<sub>2</sub>S 气体不断从水中释放所致。在空气中有 8μg/m<sup>3</sup> 的 H<sub>2</sub>S 便可使人的嗅觉敏感，水中 H<sub>2</sub>S 的阈值为 0.035μg/L。水中的硫化物容易水解，以 H<sub>2</sub>S 形式释放到空气中，被人大量吸收后马上恶心呕吐，甚至会呼吸困难、窒息等，发生强烈的致毒感。如果空气中达到 15~30mg/m<sup>3</sup>，会导致眼膜发炎，视神经受到损害。逸散于空气中的 H<sub>2</sub>S 长期被人吸入体内，可与人体内细胞色素、氧化酶及人体蛋白、氨基酸中的二硫键(-S-S-)作用，影响细胞的氧化过程，造成细胞缺氧，危及人的生命。如果长期饮用含硫化物较高的水，会造成味觉迟钝、食欲减退、体重减轻、毛发生长不良，严重时发生衰竭和死亡。急性毒性：LD<sub>50</sub>820mg/kg(小鼠经口)；950mg/kg(小鼠静注)。

(4) 二价锰：锰蒸气的毒性大于锰的粉尘，锰化合物毒性随其原子价增高而减低，如低价锰化合物(MnO·Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)的毒性比高价锰化合物(MnO<sub>2</sub>)的毒性大 2.5~3 倍。毒性最大的是二

氯化锰。

(5) 六价铬：六价铬为吞入性毒物/吸入性极毒物，皮肤接触可能导致敏感；更可能造成遗传性基因缺陷，吸入可能致癌，对环境有持久危险性。铬金属、三价或四价铬并不具有这些毒性。

(6) 镍：镍是银白色金属，很硬，能耐酸耐碱，在空气中不易被氧化，镍的主要用途是制造不锈钢、镍钢、镍铬合金、催化剂等。环境中镍的主要污染来源为：镍矿的开采和冶炼；合金钢的生产和加工过程；煤、石油燃烧时排放烟尘中；电镀、镀镍的生产过程。镍及其盐类虽然毒性较低，但作为一种具有生物学作用的元素，镍能激活或抑制一系列的酶，如精氨酸酶，羧化酶等而发生其毒性作用。动物吃了镍盐可引起口腔炎、牙龈炎和急性胃肠炎，并对心肌和肝脏有损害。实验证明，镍对家兔的致死量为 7~8 毫克/千克，镍及其化合物对人皮肤粘膜和呼吸道有刺激作用，可引起皮炎和气管炎，甚至发生肺炎。通过动物实验和人群观察已证明：镍具有积存作用，在肾、脾、肝中积存最多，可诱发鼻咽癌和肺癌。

(7) 氨氮：水中的氨氮可以在一定条件下转化成亚硝酸盐，如果长期饮用，水中的亚硝酸盐将和蛋白质结合形成亚硝胺，这是一种强致癌物质，对人体健康极为不利。

氨氮对水生物起危害作用的主要是游离氨，其毒性比铵盐大几十倍，并随碱性的增强而增大。氨氮毒性与池水的 pH 值及水温有密切关系，一般情况，pH 值及水温愈高，毒性愈强，对鱼的危害类似于亚硝酸盐。

氨氮对水生物的危害有急性和慢性之分。慢性氨氮中毒危害为：摄食降低，生长减慢，组织损伤，降低氧在组织间的输送。鱼类对水中氨氮比较敏感，当氨氮含量高时会导致鱼类死亡。急性氨氮中毒危害为：水生物表现为亢奋、在水中丧失平衡、抽搐，严重者甚至死亡。

相关环保标准和环保工作的需要氨氮对水体造成了污染，使鱼类死亡，或形成亚硝酸盐危害人类的健康。测定水中的氨氮，有助于评价水体被污染和“自净”状况。

#### (8) 苯胺

水体中的苯胺本品主要引起高铁血红蛋白血症、溶血性贫血和肝、肾损害。易经皮肤吸收。急性中毒：患者口唇、指端、耳廓紫绀，有头痛、头晕、恶心、呕吐、手指发麻、精神恍惚等；重度中毒时，皮肤、粘膜严重青紫，呼吸困难，抽搐，甚至昏迷，休克。出现溶血性黄疸、中毒性肝炎及肾损害。可有化学性膀胱炎。眼接触引起结膜角膜炎。慢性中毒：患者有神经衰弱综合征表现，伴有轻度紫绀、贫血和肝、脾肿大。皮肤接触可引起湿疹。

#### (9) 磷酸盐

水体中磷酸盐过剩会导致富营养化问题。

## 2.2 相关环保标准和环保工作的需要

在环境监测和环境调查中，特别是突发性环境污染事故现场监测中，往往需要一些快速简便的检测方法，能够快速为现场污染的定性、定量判断提供依据。目前我国标准方法体系中非常缺乏一些快速检测方法，致使很多快速、准确、实用和经济的分析不能合法的被使用，而传统的国标分析方法虽然精确性高于快速方法，但在一些现场监测或调查监测中又存在成本高、速度慢、分析周期长等缺点，因此在方法标准体系中增加一些能满足不同环境管理目的需求的快速方法十分必要。与本标准相关的质量标准和排放标准情况，见表 1。

表 1 环境质量标准和污染物排放标准对部分污染物项目监测要求

环境质量标准/污染物排放标准	污染物浓度限值 单位: mg/L	分析方法
《地表水环境质量标准》 GB3838-2002 I ~ V	氰化物 0.005~0.2	异烟酸-吡啶啉酮比色法
	氟化物 1.0~1.5	离子选择电极法
	硫化物 0.05~1.0	亚甲基兰分光光度法
	铬(六价)0.01~0.1	二苯碳酰二肼分光光度法
	镍 0.02	电感耦合等离子发射光谱法
	氨氮 0.5~2	纳氏试剂比色法
污水综合排放标准 GB8978-1996 表 2 一级~三级	氰化物 0.5~1.0	异烟酸-吡啶啉酮比色法
	氟化物 10~30	离子选择电极法
	硫化物 1.0~2.0	亚甲基兰分光光度法
	氨氮 15~50	纳氏试剂比色法
	铬(六价)0.5	二苯碳酰二肼分光光度法
	镍 1.0	电感耦合等离子发射光谱法
	苯胺类 1~5	N-(1-萘基)乙二胺分光光度法
	总锰 2~5	火焰原子吸收分光光度法
	磷酸盐 0.5~1	钼蓝比色法
地下水质量标准 GB/T14848-1993 I ~ V	氰化物 0.001~0.1	异烟酸-吡啶啉酮比色法
	氟化物 1.0~2.0	离子选择电极法
	硫化物	亚甲基兰分光光度法
	铬(六价)0.005~0.1	二苯碳酰二肼分光光度法
	镍 0.005~0.1	电感耦合等离子发射光谱法
	氨氮 0.02~0.5	纳氏试剂比色法
海水水质标准	氰化物 0.005~0.20	异烟酸-吡啶啉酮比色法

GB3097-1997 一类~四类	氟化物	离子选择电极法
	硫化物 0.02~0.25	亚甲基兰分光光度法
	铬(六价)0.005~0.05	二苯碳酰二肼分光光度法
	镍 0.005~0.050	电感耦合等离子体发射光谱法

### 3 国内外相关分析方法研究

传统的水质分析多采用经典的化学分析及仪器分析方法。这些方法均需将水样取至实验室进行分析，费时费力，对操作人员的专业技术水平要求高，不易现场作业，特别是水污染事件突然发生时，经典的实验室方法更是无从应对。90年代以来，尽管在线及现场水质分析仪器在发达国家普遍应用，但水质分析简易快速检测管法仍以其方便、适用性强、易于普及的特性得到发展，并广泛应用于不同的水环境现场测试及突发性污染事故中。

目前，水质检测管可分为塑料检测管、吸附检测管、比长式检测管和真空玻璃检测管。塑料检测管法是将显色试剂做成粉状封装在毛细玻璃管中，再将其套封在聚乙烯软塑料管中。使用时先将塑管用手指捏扁，排出管中空气，插入水样中放开手指使水样吸入，再将试管中毛细管捏碎，数分钟内显色，与标准色板比较读数。

吸附检测管法是将一支细玻璃管的前端置吸附剂，后端放置用玻璃安瓿瓶封装的试剂，中间用玻璃棉等惰性物质隔开，再将两端熔封。使用时将两端割开，用唧筒抽入水样使吸附在吸附剂上，再将安瓿瓶打碎让试剂与吸附剂上的待测物作用，观察吸附剂的颜色变化，与标准色板对比读数。比长式检测管法是将检测试剂置于惰性载体上并灌装于一支细玻璃管中，两端用玻璃棉堵塞，再将两端熔封。使用时将检测管两端割断浸入水样中，利用毛细作用吸入水样，观察颜色变化的长度，从刻度上读数。上述几种方法存在的最大问题是无法准确定量，误差较大。而真空玻璃检测管法不论在操作简易程度还是色阶分辨率上都明显优于上述方法，其特殊优势在于它的真空度控制。真空玻璃检测管由铅笔状的玻璃管内装检测试剂所构成，使用时在水样中折断前端毛细管，水样即自动吸入管中，实现自动定量采样和定量反应，从而保证了测试结果的高准确度和高精密度。同时，真空状态下更能有效地延长试剂的存储期，使检测管产品具备更好的商品性能。美国公司现有 50 多个品种，国产品种为 40 多个品种。从产品品种对比，双方各为互补，美国公司在阴离子方面品种较多，而国产检测管重金属方面品种较全。

检测管法以简单、快捷、准确、方便的技术特性广泛应用于水质优先物的日常监测、水污染事故的现场应急检测、卫生防疫、工农业用水及排水等水质的现场检测。尤其在水质



环境条件较差、工作面大、检测任务繁重或应急检测中，检测管法具有更加明显的技术优势，有一定的适用性；另一方面由于检测管仅仅是现场快速半定量测定水中较高浓度污染物，因此该方法也有它应用领域和范围的局限性，在方法准确性和精密度方面和实验室检测常规方法还存在一定的差距。据调研目前国内市场上水质检测管产品种类很少，生产厂家也有限，每家产品的质量直接影响测量准确性，在编制标准方法时，方法的性能就很难一概而论，应采取以适用范围、操作程序和质控措施为主的原则来进行这类快速现场分析方法标准的文本编写和研究。

现存主要问题是：目前，我国标准方法体系中还比较缺少现场快速分析方法和关于编制现场快速分析的技术要求，由于缺少相应国家标准的认定，水质优先物检测管方法的应用在很大程度上受到制约。同时，水质检测管测定方法和化学方法的比较研究以及目前国内常用的检测管的性能比较等工作都很缺乏，阻碍了这一技术在应急监测中的应用，缺乏这一技术为突发性污染事故提供正确判断的理论依据。因此，尽快加强相关内容研究，将有助于提高水质优先物现场监测的能力和效率，为水环境保护提供及时有效的技术支撑手段。

## **4 标准制修订的技术路线**

### **4.1 标准修订的基本原则**

- (1) 环境监测分析方法标准的制订应符合《国家环境保护标准制修订工作管理办法》；
- (2) 环境监测分析方法标准的制订应符合《环境监测 分析方法标准制订技术导则》(HJ168)；
- (3) 方法的检出限满足应急监测现场工作对较高浓度污染物的快速定量、半定量和定性的要求。
- (4) 方法具有普遍适用性，易于推广使用。

### **4.2 标准修订的技术路线**

本标准适用于水质中不同污染物的快速检测。

本标准是各类污染物水质检测管工作原理的通用规范性标准，重点编制内容：适用范围、方法原理、干扰和消除，分析步骤，质量保证与质量控制等内容。

制订本标准的技术路线，见图 1。

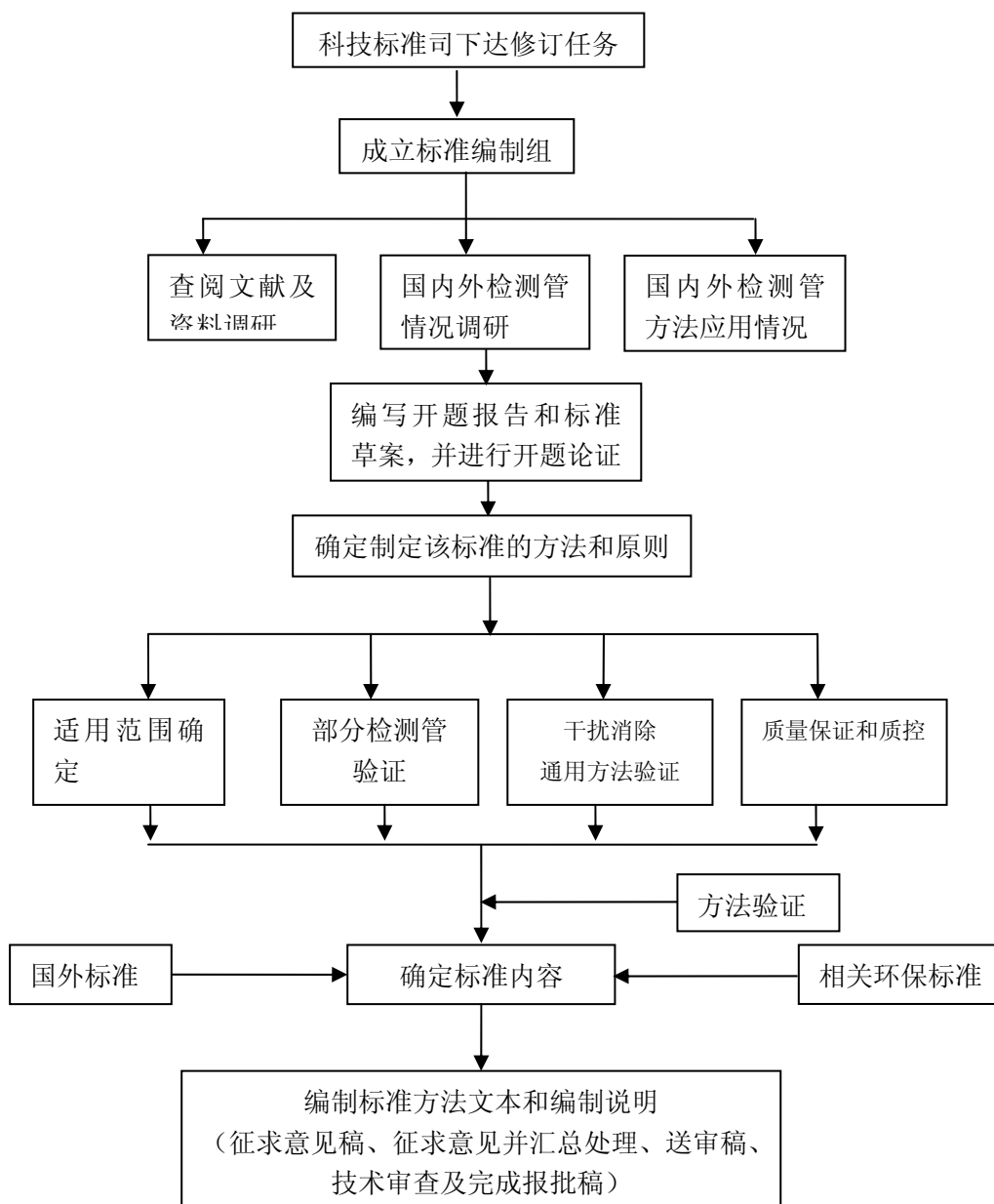


图1 标准制订的技术路线图

## 5 方法研究报告

### 5.1 适用范围

本标准规定了测定水中氰化物、氟化物、硫化物、二价锰、六价铬、镍、氨氮、苯胺和磷酸盐等污染物的检测管法。

本标准适用于地表水、生活污水和工业废水中氰化物、氟化物、硫化物、二价锰、六价铬、镍、氨氮、苯胺和磷酸盐等中、高浓度污染物的快速定性、半定量分析。也适用于受污

染的地下水和海水中污染物的快速定性、半定量分析。其他的污染物项目如果通过验证也可适用于本标准。

部分污染物使用该方法在一定浓度范围和消除干扰后,可以达到较高的准确度和精密度,因此根据实际情况,将该方法定义为定性、半定量不仅能够反应方法的特点,给了用户较为灵活的选择性。

一般情况下,从检测方法的灵敏度上看,该方法是不适合测定污染物控制指标中浓度较低的地下水和海水的,但当如果出现较高污染物时,该方法是适用的。

鉴于方法的特殊性和新的检测管研制发展情况,该方法仅选取了一部分污染物进行验证,该方法同样适用于其他达到要求的检测管。

## 5.2 规范性引用文件

在这部分给出了方法涉及但没有详细叙述的采样和保存等技术内容的参考规范。

## 5.3 方法原理

给出了真空水质检测管的分析原理,同时按照会议纪要要求,将部分常用测试管的基本反应机理在附录 A 中详细给出。没有列出的参考生产厂家给出的说明。

## 5.4 干扰和消除

5.4.1 不同测试参数的干扰物,按照常规的国标方法进行分离或掩蔽处理。

5.4.2 水中悬浮物质、沉淀或藻类可能会对不需要加热消解的项目产生干扰,应过滤。当稀释后不会使样品中目标物浓度过低时,亦可以采取低倍数稀释的方法消除悬浮物的干扰。

5.4.3 通过加标回收试验结果判断水样颜色是否产生干扰。当判断颜色干扰测定时,应按国标方法中规定方法(蒸馏或絮凝沉淀等)消除干扰,在浓度测定范围允许的情况下,也可通过稀释消除。

关于干扰和消除:首先该部分内容一部分参考了生产厂家的研究资料和说明,并进行了验证,例如稀释法对悬浮物干扰的消除效果;一部分进行了研究和验证,例如色度的干扰。由于干扰的复杂性,这里给出的是通用的干扰物的去除方法,其他干扰还要根据污染物的性质来定。

色度的干扰研究和验证:挑选了2个为150和200的工业废水和4个色度为50的地表水,分别加标测试色度对六价铬、硫化物、硝酸盐、亚硝酸盐、磷酸盐、镍、氟化物、苯胺类和镉的影响。结果镉在色度为50至200期间加标回收率为10%至55%,有明显干扰存在,

但干扰关系还不能确定。其他化合物的回收率在 80%至 126%。具体试验结果，见表 2。

表 2 水样中色度对检测影响的测试结果

序号	水样	色度 (度)	Cr <sup>6+</sup> (mg/L)				S <sup>2-</sup> (mg/L)			
			原值	加标	测试 值	回收 率%	原值	加标	测试 值	回收 率%
1	制浆厂废水1	200	0.0	1.00	1.00	100	0.0	1.00	0.92	92
2	制浆厂废水2	150	0.0	1.00	0.92	92	0.0	1.00	1.00	100
3	地表水1	50	0.0	1.00	1.00	100	0.0	1.00	1.00	100
4	地表水2	50	0.0	1.00	1.00	100	0.0	1.00	1.00	100
5	地表水2	50	0.0	1.00	1.00	100	0.0	1.00	0.92	92
6	地表水3	50	0.0	1.00	0.92	92	0.0	1.00	0.92	92
序号	水样	色度 (度)	Mn <sup>2+</sup> (mg/L)				硝酸盐氮 (mg/L)			
			原值	加标	测试 值	回收 率%	原值	加标	测试 值	回收 率%
1	制浆厂废水1	200	3.0	2.00	4.00	50	15.0	15.0	28.0	86.7
2	制浆厂废水2	150	0.8	2.00	3.00	110	16.0	15.0	35.0	126.7
3	地表水1	50	0.4	2.00	2.00	80	15.0	15.0	27.0	80.0
4	地表水2	50	0.4	2.00	2.00	80	16.0	15.0	16.0	0.0
5	地表水2	50	0.4	8.00	8.00	95	28.0	15.0	40.0	80.0
6	地表水3	50	0.4	8.00	8.00	95	/	/	/	/
序号	水样	色度 (度)	亚硝酸盐氮 (mg/L)				磷酸盐 (mg/L)			
			原值	加标	测试 值	回收 率%	原值	加标	测试 值	回收 率%
1	制浆厂废水1	200	0.00	1.00	0.92	92	0.0	1.00	0.92	92
2	制浆厂废水2	150	0.00	1.00	0.92	92	0.0	1.00	0.92	92
3	地表水1	50	0.00	1.00	0.92	98	0.0	1.00	0.98	98
4	地表水2	50	0.05	1.00	0.92	93	0.5	1.00	0.98	93
5	地表水2	50	0.00	1.00	0.92	92	0.0	1.00	0.92	92
6	地表水3	50	0.00	1.00	0.92	/	0.5	1.00	0.98	93
序号	水样	色度 (度)	镍 (mg/L)				氟化物 (mg/L)			
			原值	加标	测试 值	回收 率%	原值	加标	测试 值	回收 率%
1	制浆厂废水1	200	0.40	2.0	2.42	101	0.50	6.00	6.60	101.7
2	制浆厂废水2	150	0.30	2.0	2.28	99	0.50	6.00	6.00	91.7
3	地表水1	50	0.00	2.0	2.00	100	0.50	6.00	6.60	101.7
4	地表水2	50	0.00	2.0	2.12	106	0.50	6.00	6.60	101.7
5	地表水2	50	0.1	2.0	2.12	101	0.50	6.00	6.60	101.7
6	地表水3	50	0.1	2.0	2.12	101	0.75	6.00	7.30	109.2
序号	水样	色度 (度)	苯胺 (mg/L)				镉离子 (mg/L)			
			原值	加标	测试 值	回收 率%	原值	加标	测试 值	回收 率%
1	制浆厂废水1	200	0.10	0.80	0.80	87.5	0.10	0.20	0.21	55

2	制浆厂废水2	150	0.00	0.80	0.65	81.2	0.08	0.20	0.15	35
3	地表水1	50	0.00	0.80	0.65	81.2	0.05	0.20	0.15	50
4	地表水2	50	0.10	0.80	0.80	87.5	0.08	0.20	0.15	35
5	地表水2	50	0.10	0.80	0.80	87.5	0.08	0.20	0.10	10
6	地表水3	50	0.10	0.80	0.80	87.5	0.08	0.20	0.10	10

尽管验证了色度在一定范围内对于移去少量样品的检测管法没有明显干扰,但鉴于由于样品干扰的不确定性和复杂性,本方法仅给出判断方法及消除方法。

## 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分析纯试剂。实验用水均使用无干扰试剂的纯水。按照检测管的使用说明进行试剂的制备。

专用助剂:为配合特定监测项目检测,插入显色管前定量加入水样中,具体操作参考检测管使用说明书。

## 5.6 仪器和设备

5.6.1 电子比色计:测定显色后检测管光强所对应的浓度,或其他同等光度仪。

5.6.2 检测管:玻璃材质,真空封装。

5.6.3 加热反应器(加热装置):用于部分检测管加热反应的装置,例如氰化物需要加热反应等。

5.6.4 其他检测管测定时的辅助设备

5.6.5 一般实验室常用仪器和设备。

关于仪器和设备:列出了目前国内使用的玻璃真空检测管的主要仪器。“6.4 其他检测管测定时的辅助设备”指今后随着技术的进一步改进可能出现的其他辅助设备。

## 5.7 样品

5.7.1 样品采集:按照 HJ/T 91 和 HJ/T 164 等相关规定进行水样的采集。

5.7.2 样品保存:样品应尽快现场测定,不需要添加固定剂;如需保存应按照《水质 采样样品的保存和管理技术规定》(HJ 493)。

关于样品的保存:考虑到检测管的多种使用,给出了两种情况的要求:一是立即分析,不加固定剂;一是样品采回实验室或其他不立即分析的情况下需要加固定剂。

## 5.8 分析步骤

根据水样中待测物的种类和含量选择相应品种和规格的检测管。

5.8.1 参考仪器说明书，定量移取水样，并加入一定量的专用助剂，混合均匀。

注：不须加入专用助剂的不需要定量移取样品，直接进行 5.8.2 步骤。

5.8.2 将检测管前端的毛细管在水样中折断，管内负压即刻将水样定量吸入管中；

5.8.3 取出检测管并上下振摇几次，使管中待测物和测试液反应均匀。

注：部分污染物（氰化物等）需要进行加热反应，应严格控制检测管的加热温度和时间。加热后的检测管应放置冷却，待测。同批次测试样品放置的时间应保持一致。

5.8.4 将检测管插入电子比色计插孔，按照仪器说明书操作，直接读数。

## 5.9 结果计算与表示

通过电子比色计，直接读出结果，以 mg/L 表示。如果样品经过稀释，最后的测定结果应乘以稀释倍数。

当测定结果小于 1mg/L 时，保留到小数点后两位有效数字；当测定结果大于等于 1 mg/L 时，保留三位有效数字；化学需氧量用整数表示。

关于结果计算：由于本方法是直读方法，因此不存在计算公式，仅给出了结果表示的要求。

## 5.10 精密度和准确度

### 5.10.1 精密度

实验室内分别对高、中、低三种浓度的目标物进行六次平行测定，相对标准偏差为 0~30%。

### 5.10.2 准确度

实验室内对两种实际样品进行了加标试验测定，加标回收率为 58%~125%。

关于精密度和准确度：实验室内采用空白加标和选取实际样品加标方法的测试了方法的准确度和精密度。实际样品选取有代表性的一种地表水和一种工业废水。

检出限：在厂家给出的检出限附近，配置一个标准浓度，在试剂水中加标，平行测定 6 次，当测定结果稳定在配置浓度的±20%内时，即可视为该项检测管的检出限。检出限均能满足《污水综合排放标准》（GB8978-1996）水质检测要求，部分指标均能满足《地表水环境质量标准》（GB3838-2002）中Ⅱ类以下水质检测。

实验室内的试验结果，见《方法测试结果》。

## 5.11 质量保证和质量控制

5.11.1 每分析一个样品应做同时做一对平行样测定；同一样品在进行测试时，应同时进行一对样品加标回收测定，以判断基质存在的干扰。

5.11.2 每分析一批样品应做一个标准控制样品测定。

5.11.3 结果报出时应同时给出同批分析的质控数据，包括平行样、加标回收、最低检出浓度等。

5.11.4 电子比色计或其他等效仪器使用一段时间后，须由厂家重新校准。

关于质量控制和质量保证：根据方法特点给出了上述分析过程和结果计算的质控要求，特别指出对客户出具结果时应附带质控数据。

## 5.12 注意事项

5.12.1 检测管和专用助剂必须在规定的条件下贮存，并在保质期内使用。

5.12.2 使用玻璃检测管时，要注意保护眼睛和面部，防止助剂溅出或玻璃的伤害。

## 6. 与开题报告的差异说明

关于检测项目：下达标准任务时的方法名称中包括溶解氧、氰化物、氟化物、硫化物、二价汞、六价铬、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Ag}$  十种检测项目，开题会议纪要给出了可适当增加检测因子，因此验证方选择了较为成熟的氰化物、氟化物、硫化物、二价锰、六价铬、镍、氨氮、苯胺、硝酸盐、亚硝酸盐、化学需氧量、镉和磷酸盐十三种检测管进行适用性验证，其中硝酸盐、亚硝酸盐、镉存在的干扰较明显，暂没有列入；化学需氧量检测管法操作较为繁琐和现行国标《水质 化学需氧量测定 快速消解分光光度法》比较不具备优势，没有列入，但可以使用；溶解氧、余氯不具备验证条件，原定项目中  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Ag}$  还没有技术成熟的检测管。本方法适用范围明确指出：除已给出验证数据的 9 种目标物外，其他的污染物项目如果通过验证也可适用于本标准。因此不排斥没有给出验证数据的其他项目检测管执行该标准。

## 7 对实施本标准的建议

关注国内水质检测管的发展，使用单位可根据方法给定的一般原则经验证后适当拓展应用范围。

考虑到检测管法的适用特点是现场、快速，在应用领域，只要其性能满足监测目的的需求，不仅是应急监测，而且还可以在其他分析目的的现场检测、实验室检测中应用，故建议在通过本标准时，将开题时确定的《水质 应急监测 检测管法》改为更为确切的《水质 检测管法》。

## 8 参考文献

- [1] 史平,侯定远.水中硝基苯的快速气相色谱测定[J]环境科学与技术, 1999 (01)
- [2] 王东宇,张勇.2006 年中国城市饮用水源突发污染事件统计及分析[J]安全与环境学报, 2007 (06)
- [3] 郁建桥,张璘,徐亮,丁铭. 环境污染事故应急监测装备的配置思路[J]环境监测管理与技术, 2007 (02)
- [4] 陈宁,边归国. 突发环境污染事件应急监测与处置仪器设备的配置[J]环境监测管理与技术, 2007 (04)
- [5] 沈振月,姚爱珍,刘建明,茅元卿,傅军. 强化突发性环境污染事故应急监测管理[J]中国环境监测, 2000 (02)
- [6] 师忠东. 突发性环境污染事故应急监测体系的建立[J]山西化工, 2006 (06)
- [7] 石秋池. 从美国“9·11”之后为保护饮用水水源地所做的工作看我国饮用水水源地应急保护中的问题[J]水资源保护, 2003 (05)
- [8] 蔡继红,吴敬波. 液氯意外泄漏的应急监测[J]污染防治技术, 2005 (06)
- [9] 李国刚, 环境化学污染事故现场应急监测技术与仪器设备, 现代科学仪器, 2004 (01)
- [10] 《地表水环境质量标准》 (GB 3838-2002)
- [11] 《污水综合排放标准》 (GB 8978-1996)
- [12] 《地下水质量标准》 GB/T14848-1993



## 附：方法测试结果

### 1. 检出限

检出限：在厂家给出的检出限附近，配置一个标准浓度，在试剂水中加标，平行测定 6 次，当测定结果稳定在配置浓度的±20%内时，即可视为该项测试管的检出限。见附表 1~9。

### 2. 准确度和精密度

配置测试范围内高、中、低三种浓度的空白加标样，选择同一批次的不同检测管测试 6 次，计算其方法准确度。实际样品的影响，选择地表水和工业废水，先测试样品中污染物浓度，再配置高、中、低三种浓度样品加标样，分别取同一批次不同检测管测试 6 次，计算其实际样品测试准确度。见附表 1~9。

附表1 氰化物的检出限、准确度和精密度

平行样品		最低检出限 (0.01 μg/L)	空白加标 μg/L				
		0.01	0.04	0.06	0.1		
测定结果 (mg/L)	1	0.011	0.046	0.066	0.092		
	2	0.011	0.046	0.064	0.092		
	3	0.011	0.047	0.066	0.092		
	4	0.011	0.047	0.066	0.094		
	5	0.011	0.047	0.066	0.096		
	6	0.008	0.047	0.064	0.1		
平均值 $\bar{x}$ (mg/L)		0.0100	0.05	0.07	0.094		
相对误差(%)		5	17	9	-6		
标准偏差 $S$ (mg/L)		0.0012	0.0005	0.0010	0.0032		
相对标准偏差(%)		11.66	1.11	1.58	3.40		
样品浓度均值(mg/L)		0	0	0	0		
加标回收率 (%)		100	117	109	94		
平行样品		实际加标 μg/L					
		黄河水样（静置上清液）			污水处理厂出口（混匀）		
		0.02	0.04	0.08	0.02	0.04	/
测定结果 (mg/L)	1	0.021	0.039	0.074	0.024	0.038	/
	2	0.022	0.038	0.074	0.023	0.04	/
	3	0.023	0.039	0.074	0.023	0.04	/

	4	0.023	0.038	0.075	0.024	0.038	/
	5	0.023	0.038	0.076	0.024	0.04	/
	6	0.022	0.039	0.075	0.024	0.038	/
平均值 $\bar{x}$ (mg/L)		0.022	0.039	0.075	0.024	0.038	/
相对误差(%)		12	-4	-7	20	-3	/
标准偏差 $S$ (mg/L)		0.0008	0.0005	0.0008	0.0032	0.0011	/
相对标准偏差(%)		3.66	1.42	1.09	13.35	2.88	/
加标回收率 (%)		112	96	93	95	83	/
样品浓度均值(mg/L)		0、0、0、0、0、0， 均值 0			0.005、0.005、0.005、0.005、0.005、 0.005，均值 0.005		

附表2 氟化物的检出限、准确度和精密度

平行样品		最低检出限 (0.5 mg/L)	空白加标 mg/L				
		0.5	2	4	8		
测定结果 (mg/L)	1	0.39	1.76	3.98	7.99		
	2	0.39	1.76	3.68	7.34		
	3	0.59	1.76	3.98	7.34		
	4	0.59	1.76	3.68	7.99		
	5	0.39	1.76	3.68	6.63		
	6	0.39	1.76	3.32	7.34		
平均值 $\bar{x}$ (mg/L)		0.46	1.76	3.72	7.44		
相对误差(%)		-9	-12	-7	-8		
标准偏差 $S$ (mg/L)		0.1033	0.0000	0.2449	0.5082		
相对标准偏差(%)		22.62	0.00	6.58	6.83		
样品浓度均值(mg/L)		0	0	0	0		
加标回收率 (%)		91	88	93	93		
平行样品		实际加标 mg/L					
		黄河水样（静置上清液）			污水处理厂出口（混匀）		
		2	4	8	2	4	8
测定结果 (mg/L)	1	2.67	3.68	7.34	3.01	4.5	8.97
	2	2.3	3.68	7.99	3.01	4.5	7.99

	3	2.3	3.68	7.34	3.01	4.5	7.99
	4	2.3	4.5	7.34	2.67	3.98	8.97
	5	2.67	3.98	7.34	2.67	3.98	8.97
	6	2.3	3.68	7.34	2.67	4.5	7.99
平均值 $\bar{x}$ (mg/L)		2.42	3.87	7.45	2.84	4.33	8.48
相对误差(%)		21	-3	-7	42	8.17	6
标准偏差 $S$ (mg/L)		0.1911	0.3327	0.2654	0.1862	0.2685	0.5368
相对标准偏差(%)		7.88	8.60	3.56	6.56	6.21	6.33
加标回收率 (%)		97	84	87	94	84	94
样品浓度均值(mg/L)		0.39、0.39、0.59、0.59、0.59、0.39, 均值 0.49			0.81、1、1、1、1、1, 均值 0.97		

附表3 硫化物的检出限、准确度和精密度

平行样品		最低检出限 (0.1 mg/L)	空白加标 mg/L		
		0.1	4	10	15
测定结果 (mg/L)	1	0.11	4	9.97	15
	2	0.11	4	9.97	15
	3	0.11	3.92	9.97	15
	4	0.11	3.92	10.6	15
	5	0.11	3.92	11.3	14.3
	6	0.11	4	10.6	14.3
平均值 $\bar{x}$ (mg/L)		0.11	3.96	10.4	14.8
相对误差(%)		10	-1	4	-2
标准偏差 $S$ (mg/L)		0.0000	0.0438	0.5375	0.3615
相对标准偏差(%)		0.00	1.11	5.17	2.45
样品浓度均值(mg/L)		0	0	0	0
加标回收率 (%)		110	99	104	98
平行样品		实际加标 mg/L			
		黄河水样 (静置上清液)		污水处理厂出口 (混匀)	
		0.5	4	6	/

测定结果 (mg/L)	1	0.38	3.92	5.3	/	2.5	3.92
	2	0.38	3.92	5.3	/	2.5	4
	3	0.38	3.92	5.3	/	2.59	4.13
	4	0.38	3.81	5.3	/	2.59	4.13
	5	0.38	3.92	5.3	/	2.92	4.13
	6	0.38	3.92	5.3	/	2.8	4.13
平均值 $\bar{x}$ (mg/L)		0.38	3.90	5.30	/	2.65	4.07
相对误差(%)		-24	-2	-12	/	-34	-32
标准偏差 $S$ (mg/L)		0.0000	0.0449	0.0000	/	0.1718	0.0914
相对标准偏差(%)		0.00	1.15	0.00	/	6.48	2.24
加标回收率 (%)		76	98	88	/	66	68
样品浓度均值(mg/L)		0、0、0、0、0、0， 均值 0			0、0、0、0、0、0， 均值 0		

附表4 二价锰的检出限、准确度和精密度

平行样品		最低检出限 (1 mg/L)	空白加标 mg/L			
		1	5	10	15	
测定结果 (mg/L)	1	0.8	6	11	16	
	2	0.8	6	11	16	
	3	0.8	5	11	15	
	4	0.8	6	11	15	
	5	0.8	6	11	15	
	6	0.8	5	11	16	
平均值 $\bar{x}$ (mg/L)		0.8	6	11	16	
相对误差(%)		-20	14	10	4	
标准偏差 $S$ (mg/L)		0.0000	0.5164	0.0000	0.5477	
相对标准偏差(%)		0.00	9.11	0.00	3.53	
样品浓度均值(mg/L)		0	0	0	0	
加标回收率 (%)		80	113	110	103	
平行样品		实际加标 mg/L				
		黄河水样（静置上清液）			污水处理厂出口（混匀）	
		5	10	15	5	10

测定结果 (mg/L)	1	4	10	16	4	10	15
	2	5	10	15	5	10	15
	3	4	10	15	5	11	15
	4	5	10	15	5	10	15
	5	5	10	15	4	11	16
	6	5	10	15	5	10	15
平均值 $\bar{x}$ (mg/L)		5	10	15	5	10	15
相对误差(%)		-7	0	1	-7	4	2
标准偏差 $S$ (mg/L)		0.5164	0.0000	0.4082	0.5164	0.5164	0.4082
相对标准偏差(%)		11.07	0.00	2.69	11.07	5.00	2.69
加标回收率 (%)		93	100	101	93	103	101
样品浓度均值(mg/L)		0、0、0、0、0、0， 均值 0			0、0、0、0、0、0， 均值 0		

附表5 六价铬的检出限、准确度和精密度

平行样品		最低检出限 (0.1 $\mu\text{g/L}$ )	空白加标 $\mu\text{g/L}$		
		0.1	0.5	1	3
测定结果 (mg/L)	1	0.13	0.6	0.93	3.09
	2	0.13	0.6	0.93	3.14
	3	0.13	0.6	0.99	2.82
	4	0.13	0.6	0.99	2.82
	5	0.13	0.6	0.93	2.82
	6	0.13	0.6	0.93	2.82
平均值 $\bar{x}$ (mg/L)		0.13	0.60	0.95	2.92
相对误差(%)		30	20	-5	-3
标准偏差 $S$ (mg/L)		0.0000	0.0000	0.0310	0.1532
相对标准偏差(%)		0.000	0.00	3.26	5.25
样品浓度均值(mg/L)		0	0	0	0
加标回收率 (%)		130	120	95	97
平行样品		实际加标 $\mu\text{g/L}$			
		黄河水样（静置上清液）		污水处理厂出口（混匀）	

		0.6	1	3	0.6	1	3
测定结果 (mg/L)	1	0.66	0.99	3.35	0.49	0.76	1.81
	2	0.66	0.99	3.28	0.49	0.66	1.6
	3	0.66	1.09	3.35	0.6	0.66	1.71
	4	0.69	0.99	3.28	0.6	0.66	1.71
	5	0.66	0.93	3.35	0.6	0.66	1.81
	6	0.66	0.99	3.05	0.6	0.66	1.81
平均值 $\bar{x}$ (mg/L)		0.67	1.00	3.28	0.56	0.68	1.74
相对误差(%)		11	-4	-7	-7	-33	-42
标准偏差 $S$ (mg/L)		0.0122	0.0516	0.1162	0.0568	0.0408	0.0850
相对标准偏差(%)		1.84	5.18	3.55	10.08	6.03	4.88
加标回收率 (%)		111	96	93	94	68	58
样品浓度均值(mg/L)		0、0、0、0、0、0， 均值 0			0、0、0、0、0、0， 均值 0		

附表6 镍的检出限、准确度和精密度

平行样品		最低检出限 (0.2 mg/L)	空白加标 mg/L		
		0.2	0.5	1	3
测定结果 (mg/L)	1	0.2	0.6	1	3
	2	0.2	0.6	1	3
	3	0.2	0.6	1	3
	4	0.2	0.4	1	3
	5	0.2	0.4	1	3
	6	0.2	0.6	1	3
平均值 $\bar{x}$ (mg/L)		0.2	0.5	1.0	3.0
相对误差(%)		0	7	0	0
标准偏差 $S$ (mg/L)		0.0000	0.1033	0.0000	0.0000
相对标准偏差(%)		0.00	19.36	0.00	0.00
样品浓度均值(mg/L)		0	0	0	0
加标回收率 (%)		100	107	100	100
平行样品		实际加标 mg/L			
		黄河水样（静置上清液）		污水处理厂出口（混匀）	

		0.6	1	3	0.6	1	3
测定结果 (mg/L)	1	0.7	1	3	0.7	1.13	3
	2	0.7	1	3	0.7	1	3.13
	3	0.7	1	3.13	0.7	1.13	3.13
	4	0.7	1.13	3.13	0.7	1.13	3
	5	0.7	1	3	0.7	1	3.13
	6	0.7	1	3	0.7	1	3.13
平均值 $\bar{x}$ (mg/L)		0.7	1.0	3.0	0.7	1.1	3.1
相对误差(%)		17	2	1	17	7	3
标准偏差 $S$ (mg/L)		0.0000	0.0531	0.0671	0.0000	0.0712	0.0671
相对标准偏差(%)		0.00	5.19	2.21	0.00	6.69	2.17
加标回收率 (%)		117	102	101	117	107	103
样品浓度均值(mg/L)		0、0、0、0、0、0， 均值 0			0、0、0、0、0、0， 均值 0		

附表7 氨氮的检出限、准确度和精密度

平行样品		最低检出限 (0.2 mg/L)	空白加标 mg/L		
		0.2	1.0	8.0	15.0
测定结果 (mg/L)	1	0.19	1.01	8.02	16.5
	2	0.19	1.01	8.02	17.5
	3	0.19	1.01	8.02	17.5
	4	0.19	1.01	8.02	14.9
	5	0.19	1.01	8.25	16.5
	6	0.19	1.01	8.25	16.5
平均值 $\bar{x}$ (mg/L)		0.19	1.01	8.10	16.6
相对误差(%)		-5	1	2	11
标准偏差 $S$ (mg/L)		0.0000	0.0000	0.1188	0.9522
相对标准偏差(%)		0.00	0.00	1.47	5.75
样品浓度均值(mg/L)		0	0	0	0
加标回收率 (%)		95	101	101	110
平行样品		实际样品加标 mg/L			

		黄河水样（静置上清液）			污水处理厂出口（混匀）		
		1.0	8.0	15.0	1.0	8.0	15.0
测定结果 (mg/L)	1	1.41	8.76	16.9	4.21	13.4	20.7
	2	1.41	8.76	16.9	4.21	13.4	20.7
	3	1.41	8.76	16.9	4.40	12.5	21.4
	4	1.41	8.76	16.9	4.21	13.4	20.7
	5	1.41	8.76	16.9	4.02	12.9	21.4
	6	1.41	8.76	16.9	4.21	13.4	21.4
平均值 $\bar{x}$ (mg/L)		1.41	8.76	16.90	4.21	13.17	21.05
相对误差(%)		15	6	11	-7	24	18
标准偏差 $S$ (mg/L)		0.0000	0.0000	0.0000	0.1202	0.3830	0.3834
相对标准偏差(%)		0.00	0.00	0.00	2.85	2.91	1.82
加标回收率(%)		115	106	111	93	124	118
样品浓度均值(mg/L)		0.19、0.39、0.19、0.19、0.19、0.39， 均值 0.26			3.21、3.21、3.21、3.21、3.41、3.41， 均值 3.28		

附表8 苯胺的检出限、准确度和精密度

平行样品		最低检出限 (0.2 mg/L)	空白加标 mg/L		
		0.2	0.2	0.4	1
测定结果 (mg/L)	1	0.22	0.22	0.35	0.99
	2	0.2	0.2	0.5	0.99
	3	0.2	0.2	0.5	0.99
	4	0.35	0.35	0.35	0.99
	5	0.2	0.2	0.35	0.99
	6	0.35	0.35	0.35	0.99
平均值 $\bar{x}$ (mg/L)		0.25	0.25	0.40	0.99
相对误差(%)		25	25	0	-1
标准偏差 $S$ (mg/L)		0.0753	0.0753	0.0775	0.0000
相对标准偏差(%)		29.71	29.71	19.36	0.00
样品浓度均值(mg/L)		0	0	0	0
加标回收率(%)		125	125	100	99



平行样品		实际加标 mg/L					
		黄河水样（静置上清液）			污水处理厂出口（混匀）		
		0.2	0.8	1.5	0.2	0.8	1.5
测定结果 (mg/L)	1	0.18	0.73	1.38	0.2	0.69	1.4
	2	0.18	0.69	1.42	0.2	0.71	1.4
	3	0.18	0.73	1.38	0.2	0.71	1.35
	4	0.18	0.69	1.38	0.2	0.69	1.35
	5	0.18	0.69	1.4	0.18	0.71	1.4
	6	0.18	0.69	1.35	0.18	0.71	1.35
平均值 $\bar{x}$ (mg/L)		0.18	0.70	1.39	0.19	0.70	1.38
相对误差(%)		-10	-12	-8	-4	-13	-8
标准偏差 $S$ (mg/L)		0.0000	0.0207	0.0235	0.0103	0.0103	0.0274
相对标准偏差(%)		5.74	1.45	2.03	0.00	2.99	1.74
加标回收率 (%)		90	88	92	97	88	92
样品浓度均值(mg/L)		0、0、0、0、0、0， 均值 0			0、0、0、0、0、0， 均值 0		

附表9 磷酸盐的检出限、准确度和精密度

平行样品		最低检出限 (0.1 mg/L)	空白加标 mg/L		
			0.1	0.5	2
测定结果 (mg/L)	1	0.25	0.52	2.1	4.17
	2	0.25	0.52	2.21	4.51
	3	0.2	0.52	2.1	4.17
	4	0.2	0.52	2.21	4.17
	5	0.2	0.56	2.1	4.34
	6	0.25	0.56	2.1	4.34
平均值 $\bar{x}$ (mg/L)		0.23	0.53	2.14	4.28
相对误差(%)		125	7	7	7
标准偏差 $S$ (mg/L)		0.0274	0.0207	0.0568	0.1388
相对标准偏差(%)		12.17	3.87	2.66	3.24
样品浓度均值(mg/L)		0	0	0	0
加标回收率 (%)		225	107	107	107

平行样品		实际加标 mg/L					
		黄河水样（静置上清液）			污水处理厂出口（混匀）		
		0.5	2	4	0.5	2	4
测定结果 (mg/L)	1	0.56	2.32	4.34	0.6	2.21	4.68
	2	0.56	2.32	4.34	0.6	2.21	4.68
	3	0.56	2.44	4.34	0.6	2.32	4.68
	4	0.56	2.1	4.68	0.6	2.21	4.68
	5	0.56	2.1	4.68	0.6	2.32	4.51
	6	0.56	2.21	4.68	0.6	2.21	4.51
平均值 $\bar{x}$ (mg/L)		0.56	2.25	4.51	0.6	2.25	4.62
相对误差(%)		12	12	13	20	13	16
标准偏差 $S$ (mg/L)		0.0000	0.1360	0.1862	0.0000	0.0568	0.0878
相对标准偏差(%)		0.00	6.05	4.13	0.00	2.53	1.90
加标回收率 (%)		112	112	113	120	112	116
样品浓度均值(mg/L)		0.3、0.3、0.3、0.3、0.3、0.3 均值 0.3			0.2、0.2、0.2、0.2、0.2、0.2, 均值 0.2		