

《海水中多元素检测 电感耦合等离子 体质谱法》

编制说明

目录

一、 项目背景.....	1
1.1 任务来源、起草单位、起草人.....	1
1.2 简要起草过程.....	1
二、 制订本标准的意义和目的.....	1
三、 国内外有关法律、法规和标准情况的说明.....	2
3.1 主要国家、地区和国际组织相关分析方法研究.....	2
3.2 国内相关分析方法研究.....	2
四、 标准的制（修）订原则和技术路线.....	2
4.1 标准制修订的基本原则.....	2
五、 各项技术内容的确定依据.....	2
5.1 检出限、线性范围等的依据.....	2
5.2 样品前处理.....	3
5.3 仪器条件的选择.....	3
5.4 方法的回收率及精密度测定.....	4
5.5 三种不同的海水基质验证.....	7
5.6 三家实验室间比对.....	12
六、 重大意见分歧的处理情况.....	20

一、工作简况

1.1 任务来源、起草单位、起草人

本标准是依据深圳市分析测试协会下达的由深圳市农产品质量安全检验检测中心承担的名称为《海水中多元素检测 电感耦合等离子体质谱法》的团体标准任务而研究制定的。

项目负责单位：深圳市农产品质量安全检验检测中心。

该项目起草人员：瞿翠兰，张兵，钟仕花，张微，徐媛原，李凯华，张扬、钟雷响、聂婵。

1.2 简要起草过程

本标准编制工作从2019年3月份开始，项目组在拟订标准编制工作计划后，广泛进行项目调研，查阅、收集国内外相关标准及技术资料，分析对比了国内外标准技术内容方面的差异及原因，在遵循先进性、科学性、实用性的原则下，建立了海水中铅、镉、砷、铬等多元素检测电感耦合等离子体质谱法。本标准制定严格按GB/T 1.1《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》关于“标准的结构和编写规定”、“标准中规范性技术要素内容的确定方法”及《深圳市分析测试协会团体标准管理办法》等要求进行。同时对该检测方法进行了检出限、回收率、精密度等参数验证。利用所建立的方法对多批次标准样品及实际样品检测验证，证实该方法前处理简单、稳定性好、灵敏度高、特异性强、适用范围广，可适用于近海，海水水产养殖区中铅、镉、砷、铬等多种元素的测定。

在上述各项工作的基础上，经过分析整理，于2020年7月20日完成实验室内验证。于2020年9月31日完成实验室间验证。最后整理形成标准文本和编制说明一稿，并公开征求多方对该标准制定的意见，形成标准方法草案，按要求完成《海水中多元素检测 电感耦合等离子体质谱法》团体标准征求意见稿，按期提交送审稿。。

二、与我国有关法律法规和其他标准的关系

目前国内发布的采用ICP-MS测定金属的标准方法共计57项，主要涉及食品，烟草，有色金属，环境保护，卫生等多个行业。目前海水中重金属元素监测主要依据GB17378.4海洋监测规范，此法操作过程繁琐，分析周期长且只能单个元素测定。而多元素监测主要是参考海洋监测技术规程方法（HY/T 147.1-2013），采用的是稀释法测定河口区、入海排污口中11种元素。根据中华人民共和国海水水质标准（GB3097-1997）规定了4类海水水质标准及多种重金属元素的限量值，该方法不能满足测定海水中重金属全量分析的需要。本标准在起草过程中借鉴了上述标准中的部分内容和做法。

三、国外有关法律、法规和标准情况的说明

国际上，前处理方法和仪器测试的标准是个相互独立的，涉及到ICP-MS的分析测试方法相关的国外标准主要有：ISO/TS16965、DINCEN/TS16171、EPA6020A等，涉及到水质中重金属的标准

有ISO 17294-1:2004, ISO 20899:2018, 但该方法不能完全测定海水中多元素的测定, 不能满足我国对于海水监测的需要。本标准在起草过程中也综合了国外一些好的做法和要求。

四、标准的制(修)订原则

4.1 标准制修订的基本原则

本标准是按照《深圳市分析测试协会团体标准管理办法》的要求进行编制的, 遵循先进性、科学性、实用性的原则对新标准进行编制。本标准注重科学性和可操作性的结合, 利于推广应用。

(1) 本标准分析过程及主要参数参考国内外相关标准分析方法, 确保方法之间衔接和一致性。本着内容准确, 数据真实, 言简意赅, 方案可操作性强的原则制定本标准。

(2) 本标准满足相关标准的工作要求, 确保方法的准确可靠, 满足方法各项特性指标的要求。

五、确定各项技术内容的依据

5.1 检出限、线性范围等的依据

结合相关文献报道和本实验室电感耦合等离子体定性确认结果, 选择32种重金属元素作为考察对象。将上述32种重金属元素用空白海水基质逐级稀释, 配制成6种不同质量浓度的重金属元素混合标准溶液系列(std1~std6)。依次测定6个浓度混合重金属元素标准溶液, 根据重金属元素含量和MS的离子响应强度, 绘制各种重金属元素的标准工作曲线, 32种有重金属元素的线性方程、线性范围、相关系数和检出限见表1。按照HJ168的检出限确定方法, 对空白样进行测定, 检出限按式(1)计算:

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

式中:

MDL—方法检出限;

n—样品的平行测定次数;

t—自由度为n-1, 置信度为99%时得t分布(单侧);

S—n次平行测定的标准偏差。

表 1: 32 种元素的线性关系

顺序	元素名称	线性方程	线性范围 (ug/L)	相关系数 r	检出限 (ug/L)
1	铍 (Be)	$y=0.0047x+3.7112 \times 10^{-5}$	1~100	1.0000	0.0952
2	铝 (Al)	$y=27.2890x+215.8267$	1~100	0.9994	0.2846
3	钒 (V)	$y=0.0101x+0.0158$	1~100	0.9999	0.1093
4	铬 (Cr)	$y=0.0120x+0.0059$	1~100	1.0000	0.1100
5	锰 (Mn)	$y=453.9574x+4235.3800$	1~100	0.9995	0.1182
6	钴 (Co)	$y=0.0185x+0.0015$	1~100	1.0000	0.04190
7	镍 (Ni)	$y=0.0048x+0.0014$	1~100	0.9999	0.09678
8	铜 (Cu)	$y=0.0130x+0.0264$	1~100	0.9999	0.2051
9	锌 (Zn)	$y=0.0019x+0.0138$	1~100	0.9982	0.5322

10	镓 (Ga)	$y=0.0035x+5.4948 \times 10^{-4}$	1~100	0.9999	0.1185
11	砷 (As)	$y=0.0284x+0.1732$	1~100	0.9995	0.1516
12	硒 (Se)	$y=1.2419 \times 10^{-4}x+2.0081 \times 10^{-4}$	1~100	0.9996	0.8115
13	银 (Ag)	$y=0.0224x+0.0012$	1~100	1.0000	0.04559
14	镉 (Cd)	$y=0.0031x+5.0667 \times 10^{-5}$	1~100	1.0000	0.09318
15	铯 (Cs)	$y=0.0174x+0.0077$	1~100	1.0000	0.08334
16	钡 (Ba)	$y=0.034x+0.0318$	1~100	0.9998	0.5546
17	镧 (La)	$y=0.0476x+8.4563 \times 10^{-4}$	1~100	1.0000	0.04276
18	铈 (Ce)	$y=0.0534x+7.0149 \times 10^{-4}$	1~100	1.0000	0.04440
19	镨 (Pr)	$y=0.0552x+1.5038 \times 10^{-4}$	1~100	1.0000	0.01801
20	钕 (Nd)	$y=0.0110x+3.4214 \times 10^{-4}$	1~100	1.0000	0.01761
21	钐 (Sm)	$y=0.0098x+1.0181 \times 10^{-4}$	1~100	1.0000	0.02238
22	铕 (Eu)	$y=0.0390x$	1~100	1.0000	0.01554
23	钆 (Gd)	$y=0.0164x+1.0157 \times 10^{-4}$	1~100	0.9996	0.03071
24	镝 (Dy)	$y=0.0227x+3.0239 \times 10^{-4}$	1~100	1.0000	0.03234
25	钬 (Ho)	$y=0.0947x+1.0157 \times 10^{-4}$	1~100	1.0000	0.01516
26	铒 (Er)	$y=0.0332x+1.9662 \times 10^{-4}$	1~100	1.0000	0.01650
27	铥 (Tm)	$y=0.1082x+1.0181 \times 10^{-4}$	1~100	1.0000	0.01041
28	镱 (Yb)	$y=0.0246x+1.5014 \times 10^{-4}$	1~100	1.0000	0.02393
29	铊 (Tl)	$y=0.0575x+0.0042$	1~100	1.0000	0.7622
30	铅 (Pb)	$y=0.0200x+0.0054$	1~100	1.0000	0.1579
31	钍 (Th)	$y=0.0941x+3.0053 \times 10^{-4}$	1~100	1.0000	0.05145
32	铀 (U)	$y=0.0971x+0.2949$	1~100	1.0000	0.02530

5.2 样品前处理

本方法采用样品酸化后直接进样法，采集回实验室的样品立即用0.45um滤膜过滤处理，然后直接加入浓硝酸调节pH值，使pH值<2。

5.3 仪器条件的选择

本方法采用样品酸化后利用ICP-MS直接进样法，海水是高基体、高盐度样品。对仪器干扰效应较大，本方法采用内标校正法，可较好的校正海水样带来的基质干扰。内标稳定性趋势图见图1：

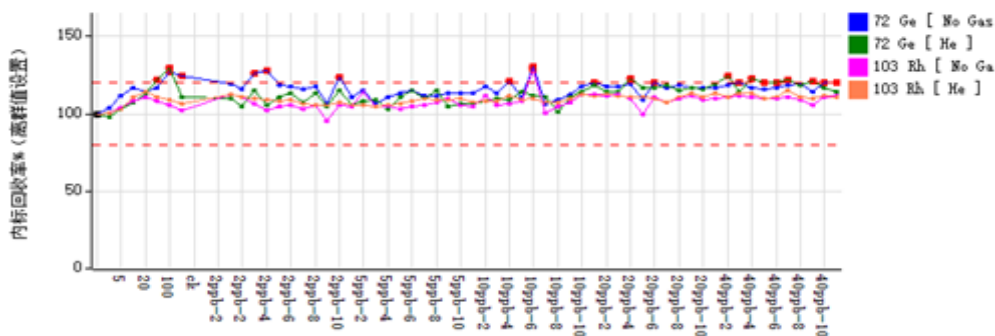


图 1 内标稳定性趋势图

表 2：仪器参数参考条件

参数名称	参数	参数名称	参数
射频功率	1600w	雾化器	高盐雾化器
等离子体气流量	15.0L/min	采样锥/截取锥	镍/铂锥
载气流量	0.6L/min	采样深度	8mm
辅助气流量	0.9L/min	采集模式	跳峰 (spectrum)
氦气流量	4.0ml/min	检测方式	自动
雾化室温度	2℃	每峰测定点数	3
样品提升速率	0.5r/min	重复次数	3

5.4 方法的回收率及精密度测定

以空白海水样为基质，进行加标回收试验，各元素的加标浓度分别为 1.0 $\mu\text{g/L}$ 、2.0 $\mu\text{g/L}$ 、5.0 $\mu\text{g/L}$ 、10.0 $\mu\text{g/L}$ 、20.0 $\mu\text{g/L}$ 、40.0 $\mu\text{g/L}$ 、100.0 $\mu\text{g/L}$ 。将加标样品和空白样品按上述方法进行前处理，上机测试。结果表明：

低浓度加标时，32 种元素类的平均回收率在 78.01%-109.70 之间，变异系数在 0.91%-11.92%之间。

中浓度加标时，32 种元素类的平均回收率在 96.31%-102.6 之间，变异系数在 0.57%-8.83%之间。

高浓度加标时，32 种元素类的平均回收率在 93.85%-107.33 之间，变异系数在 0.87%-2.83%之间。

结果详见表 3、表 4、表 5。

表 3：32 种元素类低浓度加标样品精密度和回收率实验记录表 单位： $\mu\text{g/L}$

序号	项目	平行 1	平行 2	平行 3	平行 4	平行 5	平行 6	平均值	平均回收率 (%)	变异系数 (%)
1	Be	2.01	1.91	1.95	2.05	1.96	1.98	1.98	98.83	2.49
2	Al	3.83	3.97	4.40	3.95	4.38	4.12	4.11	82.18	5.82
3	v	2.06	2.14	2.08	1.99	1.82	1.94	2.01	100.30	5.67
4	Cr	2.04	2.01	1.99	1.97	2.04	2.06	2.02	100.94	1.70
5	Mn	7.70	7.83	8.03	7.77	7.83	7.76	7.82	78.20	1.46
6	Co	2.03	1.96	1.99	2.01	2.00	1.96	1.99	99.51	1.45
7	Ni	2.12	2.02	2.06	1.95	2.13	1.83	2.02	101.0	5.58
8	Cu	4.00	3.94	3.84	3.98	3.85	3.77	3.90	78.01	2.32
9	Zn	2.12	1.88	1.82	1.87	2.15	1.88	1.95	97.67	7.26
10	Ga	2.08	1.89	1.81	1.84	1.95	1.91	1.91	95.67	5.06
11	As	9.09	8.40	9.14	9.52	9.98	9.45	9.26	92.61	5.71
12	Se	10.37	9.48	11.05	9.62	7.48	10.10	10.01	100.15	6.22
13	Ag	1.95	1.92	1.99	1.94	1.95	1.94	1.95	97.36	1.25
14	Cd	2.20	2.00	2.10	2.05	2.09	1.90	2.06	102.91	5.01
15	Cs	1.94	1.89	1.91	1.97	1.97	1.97	1.94	96.98	1.70
16	Ba	2.04	2.18	1.69	1.67	1.67	1.76	1.84	91.82	11.92
17	La	2.05	1.99	2.07	2.03	2.02	2.00	2.03	101.34	1.45
18	Ce	2.03	1.99	2.04	2.06	1.95	1.99	2.01	100.44	1.99

19	Pr	2.05	2.02	2.00	2.06	2.05	2.02	2.03	101.62	1.10
20	Nd	2.04	2.00	2.08	1.95	2.00	2.06	2.02	101.05	2.35
21	Sm	1.91	1.90	2.04	1.88	2.13	2.04	1.98	99.19	5.15
22	Eu	2.06	2.04	2.03	2.01	2.00	1.97	2.02	100.97	1.57
23	Gd	2.04	2.03	1.94	2.01	2.14	1.94	2.02	100.79	3.70
24	Dy	1.94	2.06	2.04	2.05	2.01	2.02	2.02	101.05	2.08
25	Ho	2.07	2.06	2.04	2.02	2.04	2.03	2.04	102.10	0.91
26	Er	2.04	2.06	1.98	2.00	2.04	1.99	2.02	101.00	1.59
27	Tm	2.07	2.04	2.06	2.02	2.01	1.97	2.03	101.45	1.81
28	Yb	1.99	1.99	2.00	1.97	2.07	1.93	1.99	99.67	2.30
29	Tl	2.08	2.11	2.12	2.09	2.11	2.14	2.11	105.39	1.08
30	Pb	2.25	2.27	2.13	2.14	2.14	2.24	2.19	109.70	3.00
31	Th	1.94	2.02	1.99	2.03	2.04	2.04	2.01	100.46	2.00
32	U	1.91	1.95	1.93	1.91	1.97	1.87	1.92	96.17	1.94

表 4：32 种元素类中浓度加标样品精密度和回收率实验记录表 单位：μg/L

序号	项目	平行 1	平行 2	平行 3	平行 4	平行 5	平行 6	平均值	平均回收率 (%)	变异系数 (%)
1	Be	9.97	9.44	9.42	9.64	9.83	9.66	9.66	96.61	2.20
2	Al	8.79	8.37	8.17	8.88	8.90	8.69	8.63	86.31	3.46
3	v	10.06	10.14	10.10	10.03	10.01	9.99	10.05	100.54	0.57
4	Cr	9.98	10.19	9.95	10.05	10.06	9.93	10.03	100.30	0.94
5	Mn	18.87	18.19	18.02	18.98	19.01	18.35	18.57	92.85	2.34
6	Co	10.17	10.37	10.26	10.49	10.22	10.07	10.26	102.60	1.45
7	Ni	9.93	10.40	10.40	10.07	10.12	10.10	10.17	101.70	1.87
8	Cu	9.04	9.18	8.45	8.76	8.84	8.77	8.84	88.41	2.86
9	Zn	9.42	10.33	40.04	9.14	10.13	9.81	9.81	98.10	4.60
10	Ga	10.18	9.61	10.11	9.59	10.29	10.16	9.99	99.90	3.06
11	As	18.08	19.32	20.14	17.95	20.59	17.49	18.93	94.64	6.75
12	Se	17.81	20.44	16.49	20.57	19.93	20.30	19.55	97.73	8.83
13	Ag	9.99	9.85	9.91	10.02	10.01	10.05	9.97	99.74	0.75
14	Cd	9.65	9.99	9.81	10.06	9.75	9.89	9.86	98.60	1.53
15	Cs	9.77	9.95	9.99	9.56	9.61	10.01	9.82	98.20	2.02
16	Ba	9.39	9.83	9.88	9.77	9.05	9.95	9.65	96.50	3.65
17	La	10.14	10.15	9.95	10.01	10.16	10.05	10.0	100.70	0.86
18	Ce	10.26	10.12	10.15	9.89	10.02	10.09	10.09	100.90	1.23
19	Pr	10.26	10.03	9.82	9.72	10.14	9.98	9.99	99.90	2.02
20	Nd	9.78	10.00	9.63	10.04	9.73	9.71	9.81	98.10	1.68
21	Sm	10.15	9.82	9.87	9.80	9.66	10.18	9.91	99.10	2.12
22	Eu	10.02	10.02	9.96	9.77	9.97	10.09	9.97	99.70	1.08
23	Gd	9.78	9.96	10.04	10.01	9.84	9.57	9.87	98.70	1.78

24	Dy	10.22	9.99	10.08	9.88	9.97	9.89	10.01	100.10	1.30
25	Ho	9.99	10.18	10.03	9.81	10.15	9.97	10.02	100.20	1.32
26	Er	10.03	9.89	9.91	9.86	9.95	9.77	9.90	99.00	0.88
27	Tm	10.01	10.00	9.85	9.92	10.07	9.98	9.97	99.70	0.75
28	Yb	1.39	10.12	10.20	9.76	10.17	9.77	10.07	100.70	2.51
29	Tl	9.86	10.06	10.06	10.04	10.05	10.16	10.04	100.40	0.96
30	Pb	10.02	9.78	9.98	9.60	9.89	9.79	9.84	98.40	1.59
31	Th	9.99	1.05	9.92	10.04	9.93	10.10	10.01	100.10	0.70
32	U	9.95	9.83	9.64	9.68	9.86	9.94	9.82	98.20	1.35

表 5：32 种元素类高浓度加标样品精密度和回收率实验记录表 单位：μg/L

序号	项目	平行 1	平行 2	平行 3	平行 4	平行 5	平行 6	平均值	平均回收率 (%)	变异系数 (%)
1	Be	37.55	37.18	37.20	38.81	37.17	37.32	37.54	93.85	1.71
2	Al	40.85	41.92	40.23	40.90	40.18	40.76	40.81	102.01	1.54
3	v	39.86	40.51	40.58	40.20	40.77	40.96	40.48	101.20	0.98
4	Cr	39.68	39.15	39.39	39.22	40.59	39.99	39.67	99.17	1.38
5	Mn	40.05	39.75	38.21	40.09	40.96	39.58	39.77	99.43	2.27
6	Co	40.37	39.94	40.26	39.92	41.01	40.33	40.31	100.77	0.99
7	Ni	39.89	40.72	39.53	39.70	39.56	38.71	39.68	99.21	1.63
8	Cu	39.91	40.15	37.91	38.67	39.77	39.00	39.24	98.09	2.20
9	Zn	43.64	43.41	41.20	43.31	42.45	43.58	42.93	107.33	2.22
10	Ga	40.55	41.17	40.49	41.49	40.44	40.18	40.72	101.80	1.23
11	As	41.56	40.73	42.69	43.72	42.61	41.52	42.14	105.35	2.54
12	Se	41.69	40.09	40.80	40.35	42.63	39.44	40.83	102.08	2.83
13	Ag	40.66	39.63	40.26	39.67	40.12	39.82	40.03	100.07	1.00
14	Cd	40.26	40.86	39.08	38.61	39.66	39.95	39.74	99.35	2.04
15	Cs	41.05	40.79	40.29	40.99	39.90	41.36	40.73	101.82	1.32
16	Ba	41.49	42.19	39.79	41.85	40.46	40.93	41.12	102.79	2.19
17	La	41.15	40.55	39.99	40.37	41.25	40.67	40.66	101.66	1.17
18	Ce	41.09	40.62	40.17	4.42	41.83	40.57	40.78	101.96	1.46
19	Pr	40.92	41.57	39.55	40.12	40.96	40.26	40.56	101.41	1.78
20	Nd	41.10	39.66	39.20	39.89	40.95	39.65	39.91	99.78	1.48
21	Sm	40.51	40.06	39.87	39.91	41.00	40.49	40.31	100.76	1.08
22	Eu	40.83	40.69	39.31	40.21	41.36	40.30	40.45	101.13	1.72
23	Gd	39.66	40.60	38.79	39.51	40.29	39.57	39.74	99.34	1.60
24	Dy	40.16	39.04	39.28	39.10	40.16	39.67	39.57	98.92	1.29
25	Ho	40.08	40.83	39.70	39.66	40.41	40.13	40.13	100.34	1.10
26	Er	39.72	40.50	39.49	39.81	40.05	40.08	39.94	99.85	0.87
27	Tm	40.11	40.71	39.19	39.72	40.39	40.21	40.05	100.13	1.34
28	Yb	40.13	40.61	38.95	39.36	40.32	40.07	39.90	99.76	1.57

29	Tl	39.86	41.44	39.71	40.52	41.09	41.11	40.62	101.55	1.76
30	Pb	39.80	40.47	38.44	38.87	40.11	39.63	39.56	98.89	1.93
31	Th	40.79	41.14	39.90	40.24	41.02	40.73	40.64	101.59	1.17
32	U	40.43	40.71	39.41	39.51	40.73	40.07	40.14	100.36	1.45

5.5 三种不同的海水基质验证

根据海水水质标准（GB3097-1997）中海水的分类，选取三种空白样品作为基质，进行加标回收试验，加标浓度如下表所示（表 6、7、8）。每个样品每个浓度梯度六平行，将上述加标样品和空白样品按方法进行前处理，上机测试。分别计算不同基质不同加标浓度样品的平均回收率和相对标准偏差（RSD）如表 6、7、8 所示。结果表明，各基质各项目的标准添加回收率范围为 60%~120%，相对标准偏差≤15%。

表 6：海水 1 三个水平加标回收平均回收率和相对标准偏差记录表

序号	项目	加标浓度 $\mu\text{g/L}$	海水 1	
			平均回收率 (%)	RSD (%)
1	Be	2	94.56	2.09
		10	101.02	0.82
		40	103.19	0.60
2	Al	20	103.94	1.48
		40	106.66	0.80
		100	102.06	0.011
3	v	2	114.04	5.68
		10	113.12	1.54
		40	103.97	0.68
4	Cr	20	98.78	1.29
		40	86.51	2.63
		100	77.09	0.22
5	Mn	2	95.88	5.04
		10	99.74	2.44
		40	96.95	1.28
6	Co	2	100.00	2.40
		10	99.88	0.64
		40	97.26	1.30
7	Ni	10	108.20	1.08
		20	98.87	0.40
		40	99.29	1.60
8	Cu	2	100.88	2.44
		10	100.93	1.03
		40	96.76	2.02
9	Zn	10	85.52	3.32
		40	85.12	2.12
		100	83.13	1.85
10	Ga	2	98.08	3.30
		10	102.71	0.30
		40	99.87	2.31
11	As	2	98.91	4.27
		10	93.43	3.08
		40	79.08	1.13
12	Se	5	104.24	11.23
		20	101.08	1.66
		40	96.22	2.95
13	Ag	2	96.24	1.33

		10	97.43	1.66
		40	97.73	0.86
14	Cd	2	100.00	4.24
		10	98.13	1.72
		40	96.38	0.32
15	Cs	2	100.42	2.80
		10	106.15	0.86
		40	110.47	0.82
16	Ba	2	102.39	8.12
		10	104.20	3.60
		40	88.98	3.55
17	La	2	101.68	3.33
		10	105.90	1.39
		40	109.14	0.51
18	Ce	2	101.62	1.31
		10	104.28	1.15
		40	107.25	0.42
19	Pr	2	102.00	0.99
		10	102.31	1.50
		40	105.42	0.91
20	Nd	2	101.48	2.17
		10	103.30	1.92
		40	104.90	1.86
21	Sm	2	97.89	1.91
		10	101.44	1.51
		40	106.49	0.63
22	Eu	2	99.52	1.30
		10	104.19	1.09
		40	109.67	0.62
23	Gd	2	99.67	1.38
		10	104.33	1.97
		40	109.63	0.79
24	Dy	2	97.48	0.87
		10	103.53	0.87
		40	109.07	1.30
25	Ho	2	88.58	2.23
		10	90.89	0.69
		40	94.33	0.83
26	Er	2	98.94	2.50
		10	105.12	1.16
		40	110.06	0.38
27	Tm	2	83.25	2.01
		10	86.23	1.40
		40	89.61	0.78
28	Yb	2	98.12	2.52
		10	96.45	0.97
		40	91.80	1.69
29	Tl	2	98.92	2.14
		10	96.81	2.33
		40	96.56	1.44
30	Pb	2	94.25	3.67
		10	109.70	1.59
		40	95.50	1.77
31	Th	2	93.72	1.98
		10	99.9	1.83
		40	99.63	1.84
32	U	2	90.63	3.88
		10	98.31	1.69
		40	97.73	1.98

表 7：海水 2 三个水平加标回收平均回收率和相对标准偏差记录表

序号	项目	加标浓度 $\mu\text{g/L}$	海水 2	
			平均回收率 (%)	RSD (%)
1	Be	2	91.71	3.18
		20	92.48	2.14
		40	96.05	1.88
2	Al	10	93.86	4.74
		20	109.78	4.13
		40	114.26	1.58
3	v	2	104.48	4.11
		20	111.49	1.49
		40	106.47	1.78
4	Cr	2	115.19	3.03
		20	109.63	1.69
		40	104.72	1.66
5	Mn	5	113.05	2.59
		10	111.40	2.53
		40	105.54	1.75
6	Co	2	115.57	1.34
		20	110.14	1.63
		40	104.52	1.37
7	Ni	2	111.50	1.57
		20	109.72	1.17
		40	103.70	1.66
8	Cu	5	113.97	0.90
		20	107.03	1.11
		40	103.24	1.32
9	Zn	10	93.69	3.21
		20	100.09	2.36
		40	98.50	1.95
10	Ga	2	115.03	2.99
		20	110.77	1.87
		40	105.35	1.70
11	As	2	118.31	1.91
		20	112.52	1.67
		40	106.37	1.42
12	Se	10	110.30	6.13
		40	114.00	3.65
		100	98.48	2.72
13	Ag	2	101.74	0.80
		20	100.93	1.91
		40	99.21	1.65
14	Cd	2	99.57	2.22
		20	98.87	3.05
		40	97.42	1.74
15	Cs	2	102.27	0.73
		20	100.80	0.76
		40	100.69	1.64
16	Ba	5	98.69	1.91
		20	101.40	1.05
		40	99.12	2.37
17	La	2	103.88	0.67
		20	106.02	0.82
		40	105.60	0.64
18	Ce	2	103.35	0.71
		20	104.53	0.32
		40	103.65	0.48
19	Pr	2	102.55	1.38
		20	103.28	0.67
		40	102.05	0.57
20	Nd	2	98.02	2.49

		20	97.42	1.26
		40	96.40	1.00
21	Sm	2	95.68	1.11
		20	97.36	1.36
		40	97.09	0.48
22	Eu	2	97.03	1.95
		20	96.53	0.87
		40	96.15	1.05
23	Gd	2	95.65	1.94
		20	96.77	0.99
		40	95.90	1.19
24	Dy	2	99.23	1.67
		20	96.83	0.77
		40	94.60	2.00
25	Ho	2	106.20	3.10
		20	102.36	0.22
		40	99.51	1.55
26	Er	2	101.26	1.65
		20	96.69	1.29
		40	94.27	2.19
27	Tm	2	106.59	0.70
		20	103.76	0.97
		40	101.89	2.22
28	Yb	2	96.75	1.65
		20	97.05	1.88
		40	94.36	2.13
29	Tl	2	88.45	3.68
		20	97.17	2.53
		40	96.11	2.71
30	Pb	2	80.51	4.66
		20	91.58	2.04
		40	91.48	2.13
31	Th	2	93.36	1.38
		20	92.40	1.57
		40	90.12	1.99
32	U	5	94.77	1.38
		20	88.88	1.76
		40	87.95	2.48

表 8：海水 3 三个水平加标回收平均回收率和相对标准偏差记录表

序号	项目	加标浓度 $\mu\text{g/L}$	海水 3	
			平均回收率 (%)	RSD (%)
1	Be	1	104	4.38
		10	102	2.20
		40	96	1.77
2	Al	10	90	5.21
		20	107	6.31
		40	93	3.79
3	v	1	101	5.91
		10	104	3.15
		40	98	1.86
4	Cr	1	103	1.62
		10	103	2.17
		40	98	2.03
5	Mn	1	98	8.19
		10	105	4.29
		40	101	2.44
6	Co	1	109	2.11
		10	104	2.01
		40	98	1.93

7	Ni	1	100	5.00
		10	103	2.00
		40	97	1.88
8	Cu	20	66	4.93
		40	109	3.20
		200	100.1	1.25
9	Zn	2	114	3.73
		10	107	2.26
		40	102	1.98
10	Ga	1	106	1.63
		10	107	2.28
		40	103	1.97
11	As	10	103	2.09
		20	78	1.39
		40	99	1.02
12	Se	10	114	3.00
		20	95	4.15
		40	104	1.75
13	Ag	1	79	2.05
		10	84	1.39
		40	86	1.18
14	Cd	1	86	4.50
		10	85	2.19
		40	87	1.07
15	Cs	1	83	1.55
		10	83	1.55
		40	83	1.55
16	Ba	1	76	13.2
		10	78	2.50
		40	82	1.78
17	La	1	81	1.68
		10	84	1.68
		40	83	1.44
18	Ce	1	86	1.48
		10	84	1.56
		40	83	1.68
19	Pr	1	88	1.36
		10	86	1.61
		40	85	1.27
20	Nd	1	88	2.16
		10	85	1.76
		40	85	1.15
21	Sm	1	92	1.68
		10	91	1.50
		40	92	0.84
22	Eu	1	92	1.00
		10	92	1.87
		40	93	0.62
23	Gd	1	90	1.00
		10	90	1.56
		40	91	0.71
24	Dy	1	91	1.38
		10	91	1.51
		40	92	0.71
25	Ho	1	91	1.94
		10	91	1.81
		40	92	0.55
26	Er	1	90	0.55
		10	90	2.10
		40	91	1.04

27	Tm	1	90	1.72
		10	90	1.84
		40	91	0.65
28	Yb	1	91	1.42
		10	89	1.59
		40	90	0.60
29	Tl	1	87	2.07
		10	84	1.94
		40	87	0.72
30	Pb	1	93	3.32
		10	86	2.01
		40	89	0.81
31	Th	1	88	1.62
		10	100	1.47
		40	104	1.13
32	U	1	108	2.46
		10	101	1.87
		40	105	1.20

5.6 实验室间比对

本次验证实验共邀请了3家实验室，每家实验室进行三个浓度梯度六个平行样的测定分析，样品浓度设计涵盖浓度检测范围 $1\mu\text{g/L}\sim 200\mu\text{g/L}$ ，各实验室依据验证要求，按时完成验证。每个样品每个浓度梯度三平行，将上述加标样品和空白样品按方法进行前处理，上机测试。分别计算不同验证单位不同加标浓度样品的平均回收率和相对标准偏差（RSD）如表9至表17所示。结果表明，各实验单位各项目的标准添加回收率范围为60%~120%，相对标准偏差 $\leq 15\%$ 。

表9：三方圆检测公司32种元素类低浓度加标样品精密度和回收率实验记录表 单位： $\mu\text{g/L}$

序号	项目	平行1	平行2	平行3	平行4	平行5	平行6	平均值	平均回收率(%)	变异系数(%)
1	Be	1.87	1.89	1.84	1.88	1.95	1.91	1.89	94.56	2.09
2	Al	20.56	21.22	20.71	21.10	20.65	20.50	20.79	103.94	1.48
3	v	2.08	2.31	2.17	2.39	2.41	2.32	2.28	114.04	5.68
4	Cr	19.81	19.7	19.85	19.35	20.11	19.61	19.76	98.78	1.29
5	Mn	1.81	1.91	2.01	1.98	2.01	1.80	1.92	95.88	5.04
6	Co	1.92	2.06	2.01	2.03	2.01	1.99	2.00	100.00	2.40
7	Ni	10.97	10.86	10.73	10.92	10.78	10.66	10.82	108.20	1.08
8	Cu	1.96	2.05	1.99	1.99	2.09	2.04	2.02	100.88	2.44
9	Zn	8.34	9.07	8.33	8.57	8.64	8.37	8.55	85.52	3.32
10	Ga	1.92	2.07	1.99	1.90	1.92	1.96	1.96	98.08	3.30
11	As	1.97	2.05	2.05	2.04	1.92	1.85	1.98	98.91	4.27
12	Se	5.58	5.77	4.65	4.36	5.68	5.24	5.21	104.24	11.23
13	Ag	1.91	1.92	1.93	1.89	1.95	1.96	1.92	96.24	1.33
14	Cd	1.96	1.87	2.06	2.12	2.02	2.00	2.00	100.00	4.24
15	Cs	1.94	2.03	2.10	1.97	2.02	1.98	2.01	100.42	2.80
16	Ba	1.92	2.08	2.16	1.96	1.86	2.30	2.05	102.39	8.12

17	La	2.04	2.08	1.94	2.03	2.13	1.98	2.03	101.68	3.33
18	Ce	2.00	2.02	2.07	2.02	2.06	2.02	2.03	101.62	1.31
19	Pr	2.06	2.03	.02	2.04	2.06	2.01	2.04	102.00	0.99
20	Nd	2.05	1.98	2.06	1.97	2.05	2.07	2.03	101.48	2.17
21	Sm	1.99	1.97	1.92	1.91	1.96	2.00	1.96	97.89	1.91
22	Eu	2.01	1.97	2.00	2.01	2.01	1.95	1.99	99.52	1.30
23	Gd	2.01	1.95	1.96	2.01	2.02	2.01	1.99	99.67	1.38
24	Dy	1.97	1.95	1.94	1.96	1.95	1.93	1.95	97.48	0.87
25	Ho	1.78	1.72	1.81	1.76	1.82	1.74	1.77	88.58	2.23
26	Er	2.01	1.96	1.91	1.98	2.05	1.97	1.98	98.94	2.50
27	Tm	1.62	1.68	1.67	1.66	1.64	1.72	1.67	83.25	2.01
28	Yb	1.95	2.05	1.91	1.97	1.93	1.98	1.96	98.12	2.52
29	Tl	1.97	2.00	1.92	2.05	1.98	1.95	1.98	98.92	2.14
30	Pb	1.98	1.82	1.96	1.83	1.88	1.84	1.88	94.25	3.67
31	Th	1.88	1.87	1.93	1.81	1.86	1.89	1.87	93.72	1.98
32	U	1.81	1.77	1.76	1.85	1.76	1.94	1.81	90.63	3.88

表 10：三方圆检测公司 32 种元素类中浓度加标样品精密度和回收率实验记录表 单位：μg/L

序号	项目	平行 1	平行 2	平行 3	平行 4	平行 5	平行 6	平均值	平均回收率 (%)	变异系数 (%)
1	Be	10.12	10.19	10.03	10.03	10.04	10.21	10.10	101.02	0.82
2	Al	42.66	42.55	43.10	42.50	42.34	42.84	42.66	106.66	0.80
3	v	11.03	11.25	11.39	11.47	11.48	11.24	11.31	113.12	1.54
4	Cr	34.46	64.36	34.17	34.15	34.76	35.73	34.60	86.51	2.63
5	Mn	10.04	9.89	10.02	9.83	9.67	10.39	9.97	99.74	2.44
6	Co	10.00	9.95	10.08	9.92	10.05	9.94	9.99	99.88	0.64
7	Ni	10.97	10.86	10.73	10.92	10.78	10.66	10.82	108.20	1.08
8	Cu	10.13	10.06	10.09	9.97	10.03	10.28	10.09	100.93	1.03
9	Zn	34.39	33.45	34.07	33.11	34.56	34.71	34.05	85.12	2.12
10	Ga	10.44	10.06	10.33	10.22	10.21	10.35	10.27	102.71	0.30
11	As	9.75	9.47	9.45	9.11	9.34	8.94	9.34	93.43	3.08
12	Se	20.24	19.88	20.33	20.71	20.21	19.93	20.22	101.08	1.66
13	Ag	9.69	9.69	9.61	10.03	9.61	9.84	9.74	97.43	1.66
14	Cd	9.92	9.95	9.94	9.66	9.87	9.55	9.81	98.13	1.72
15	Cs	10.46	10.56	10.71	10.66	10.69	10.60	10.61	106.15	0.86
16	Ba	10.64	10.17	10.15	10.68	10.92	9.97	10.42	104.20	3.60
17	La	10.72	10.44	10.41	10.78	10.56	10.63	10.59	105.90	1.39
18	Ce	10.38	10.27	10.42	10.52	10.37	10.61	10.43	104.28	1.15
19	Pr	10.17	10.02	10.35	10.34	10.11	10.40	10.23	102.31	1.50
20	Nd	10.34	10.72	10.21	10.17	10.27	10.28	10.33	103.30	1.92
21	Sm	10.05	10.16	10.37	9.93	10.23	10.12	10.14	101.44	1.51

22	Eu	10.27	10.32	10.44	10.59	10.44	10.46	10.42	104.19	1.09
23	Gd	10.56	10.47	10.46	10.04	10.42	10.64	10.43	104.33	1.97
24	Dy	10.28	10.44	10.44	10.42	10.23	10.31	10.35	103.53	0.87
25	Ho	9.02	9.00	9.14	9.14	9.10	9.13	9.09	90.89	0.69
26	Er	10.37	10.63	10.35	10.59	10.55	10.59	10.51	105.12	1.16
27	Tm	8.53	8.86	8.54	8.58	8.64	8.58	8.62	86.23	1.40
28	Yb	9.77	9.51	9.57	9.69	9.64	9.69	9.65	96.45	0.97
29	Tl	9.45	9.54	9.57	9.95	9.98	9.60	9.68	96.81	2.33
30	Pb	10.89	11.16	11.12	10.93	11.04	10.68	10.97	109.70	1.59
31	Th	9.90	9.79	9.78	10.18	10.11	10.15.9. 00	9.99	99.9	1.83
32	U	9.87	9.78	10.08	9.79	9.90	9.57	9.83	98.31	1.69

表 11：三方圆检测公司 32 种元素类高浓度加标样品精密度和回收率实验记录表 单位：μg/L

序号	项目	平行 1	平行 2	平行 3	平行 4	平行 5	平行 6	平均值	平均回收率 (%)	变异系数 (%)
1	Be	41.66	41.23	41.48	41.28	41.11	40.90	41.28	103.19	0.60
2	Al	102.92	101.00	102.08	102.10	102.13	102.12	102.06	102.06	0.011
3	v	41.79	41.57	41.70	41.74	41.61	41.12	41.59	103.97	0.68
4	Cr	77.00	76.88	77.87	76.74	76.97	77.07	77.09	77.09	0.22
5	Mn	39.19	39.07	39.31	38.59	38.31	38.20	38.78	96.95	1.28
6	Co	39.20	39.21	39.41	38.54	38.84	38.22	38.90	97.26	1.30
7	Ni	38.81	39.56	39.79	39.17	40.45	40.52	39.72	99.29	1.60
8	Cu	39.01	38.08	38.59	38.41	39.93	38.21	38.70	96.76	2.02
9	Zn	83.37	84.14	82.97	83.50	83.22	81.56	83.13	83.13	1.85
10	Ga	40.79	39.68	40.78	40.40	38.92	39.12	39.95	99.87	2.31
11	As	31.00	31.97	31.68	31.48	31.43	632.21	31.63	79.08	1.13
12	Se	39.73	37.73	38.65	38.16	38.81	37.83	38.49	96.22	2.95
13	Ag	39.09	39.27	39.3	38.97	39.45	38.64	39.09	97.73	0.86
14	Cd	38.89	38.64	38.55	38.31	38.55	38.36	38.55	96.38	0.32
15	Cs	44.19	43.90	43.93	44.02	44.37	44.73	44.19	110.47	0.82
16	Ba	35.70	35.59	36.92	36.23	34.06	35.07	35.59	88.98	3.55
17	La	43.57	44.09	43.81	43.31	43.68	43.48	43.66	109.14	0.51
18	Ce	43.02	42.87	42.96	42.88	43.04	42.63	42.90	107.25	0.42
19	Pr	42.43	42.48	42.17	41.47	42.35	42.10	42.17	105.42	0.91
20	Nd	42.33	42.11	42.49	41.17	41.14	42.52	41.96	104.90	1.86
21	Sm	42.92	42.79	72.75	72.32	42.17	42.61	42.59	106.49	0.63
22	Eu	44.23	44.13	43.66	43.48	43.60	44.10	43.87	109.67	0.62
23	Gd	44.16	43.90	44.14	43.69	43.91	43.32	43.85	109.63	0.79
24	Dy	44.13	43.62	44.05	42.90	43.13	43.92	43.63	109.07	1.30
25	Ho	37.86	37.80	37.89	37.27	37.96	37.61	37.73	94.33	0.83
26	Er	44.03	44.22	44.19	44.00	43.79	43.92	44.02	110.06	0.38

27	Tm	35.91	35.84	35.62	35.66	36.23	35.80	35.84	89.61	0.78
28	Yb	36.58	36.42	37.51	36.53	36.12	37.16	36.72	91.80	1.69
29	Tl	37.49	38.14	39.29	39.56	38.99	38.27	38.62	96.56	1.44
30	Pb	37.94	37.34	38.46	39.10	38.27	38.10	38.20	95.50	1.77
31	Th	39.61	39.61	40.59	40.53	39.74	39.04	39.85	99.63	1.84
32	U	39.15	38.45	39.86	39.83	39.02	38.23	39.09	97.73	1.98

表 12：中检溯源公司 32 种元素类低浓度加标样品精密度和回收率实验记录表 单位：μg/L

序号	项目	平行 1	平行 2	平行 3	平行 4	平行 5	平行 6	平均值	平均回收率 (%)	变异系数 (%)
1	Be	1.92	1.82	1.89	1.83	1.76	1.78	1.83	91.71	3.18
2	Al	9.03	9.18	9.82	9.20	10.07	9.02	9.39	93.86	4.74
3	v	1.98	2.11	2.01	2.19	2.17	2.08	2.09	104.48	4.11
4	Cr	2.21	2.38	2.27	2.26	2.32	2.39	2.30	115.19	3.03
5	Mn	5.63	5.69	5.65	5.40	5.70	5.69	5.65	113.05	2.59
6	Co	2.27	2.29	2.29	2.34	2.32	2.35	2.31	115.57	1.34
7	Ni	2.23	2.23	2.26	2.22	2.27	2.17	2.23	111.50	1.57
8	Cu	5.60	5.7	5.71	5.71	5.73	5.73	5.70	113.97	0.90
9	Zn	9.60	9.18	9.05	9.10	9.51	9.78	9.37	93.69	3.21
10	Ga	2.29	2.24	2.34	2.20	2.38	2.34	2.30	115.03	2.99
11	As	2.33	2.40	2.29	2.38	2.40	2.40	2.37	118.31	1.91
12	Se	11.24	10.46	10.87	10.12	11.88	11.61	11.71	110.30	6.13
13	Ag	2.04	2.03	2.01	2.05	2.05	2.02	2.03	101.74	0.80
14	Cd	1.99	2.01	2.02	1.95	2.05	1.93	1.99	99.57	2.22
15	Cs	2.06	2.03	2.04	2.03	2.04	2.06	2.05	102.27	0.73
16	Ba	5.02	4.77	4.92	4.90	4.97	5.02	4.93	98.69	1.91
17	La	2.10	2.06	2.07	2.08	2.08	2.07	2.08	103.88	0.67
18	Ce	2.08	2.05	2.07	2.05	2.09	2.06	2.07	103.35	0.71
19	Pr	2.00	2.06	2.07	2.06	2.08	2.03	2.05	102.55	1.38
20	Nd	1.98	1.98	1.93	2.03	1.89	1.96	1.96	98.02	2.49
21	Sm	1.95	1.89	1.91	1.90	1.92	1.91	1.91	95.68	1.11
22	Eu	1.91	2.00	1.92	1.91	1.94	1.96	1.94	97.03	1.95
23	Gd	1.88	1.92	1.95	1.87	1.91	1.95	1.91	95.65	1.94
24	Dy	1.99	1.93	2.02	2.01	1.99	1.96	1.98	99.23	1.67
25	Ho	2.18	2.22	2.12	2.07	2.09	2.06	2.12	106.20	3.10
26	Er	2.06	2.06	2.05	1.99	1.99	2.00	2.03	101.26	1.65
27	Tm	2.15	2.13	2.13	2.14	2.12	2.11	2.13	106.59	0.70
28	Yb	1.95	1.96	1.97	1.89	1.94	1.90	1.93	96.75	1.65
29	Tl	1.70	1.79	1.84	1.82	1.78	1.68	1.77	88.45	3.68
30	Pb	1.73	1.67	1.58	1.58	1.56	1.54	1.61	80.51	4.66
31	Th	1.89	1.91	1.85	1.86	1.85	1.85	1.87	93.36	1.38

32	U	4.86	4.73	4.75	4.68	4.67	4.75	4.74	94.77	1.38
----	---	------	------	------	------	------	------	------	-------	------

表 13 : 中检溯源公司 32 种元素类中浓度加标样品精密度和回收率实验记录表 单位: $\mu\text{g/L}$

序号	项目	平行 1	平行 2	平行 3	平行 4	平行 5	平行 6	平均值	平均回收率 (%)	变异系数 (%)
1	Be	18.30	19.07	18.16	18.84	18.53	18.06	18.50	92.48	2.14
2	Al	21.07	21.20	22.50	21.16	22.88	22.94	21.96	109.78	4.13
3	v	22.08	22.15	22.57	21.81	22.54	22.63	22.30	111.49	1.49
4	Cr	21.66	21.76	22.31	22.28	22.14	21.41	21.93	109.63	1.69
5	Mn	22.18	22.22	22.78	21.27	22.81	22.41	22.28	111.40	2.53
6	Co	21.96	22.22	22.29	22.17	22.20	21.33	22.03	110.14	1.63
7	Ni	21.67	22.13	22.04	22.26	21.94	21.62	21.94	109.72	1.17
8	Cu	21.39	21.20	21.63	21.06	21.56	21.61	21.41	107.03	1.11
9	Zn	19.49	19.79	19.57	20.17	20.56	20.53	20.02	100.09	2.36
10	Ga	21.74	21.98	22.57	22.63	22.33	21.67	22.15	110.77	1.87
11	As	22.46	22.34	22.60	22.95	22.79	21.89	22.50	112.52	1.67
12	Se	43.30	46.20	47.43	46.98	43.89	45.82	45.60	114.00	3.65
13	Ag	19.93	20.10	20.24	20.00	19.91	20.93	20.19	100.93	1.91
14	Cd	19.55	19.33	19.85	19.65	19.33	20.93	19.77	98.87	3.05
15	Cs	20.03	19.98	20.41	20.23	20.13	20.18	20.16	100.80	0.76
16	Ba	20.11	20.21	20.47	20.35	20.55	20.00	20.28	101.40	1.05
17	La	20.99	21.33	21.17	21.39	21.01	21.34	21.20	106.02	0.82
18	Ce	20.88	20.79	20.90	20.98	20.96	20.91	20.91	104.53	0.32
19	Pr	20.52	20.85	20.58	20.75	20.72	20.51	20.66	103.28	0.67
20	Nd	19.36	19.40	19.76	19.32	19.83	19.24	19.48	97.42	1.26
21	Sm	19.02	19.79	19.57	19.51	19.59	19.35	19.47	97.36	1.36
22	Eu	19.10	19.48	19.26	19.33	19.51	19.15	19.31	96.53	0.87
23	Gd	19.10	19.69	19.39	19.35	19.30	19.28	19.35	96.77	0.99
24	Dy	19.35	19.51	19.18	19.20	19.45	19.51	19.37	96.83	0.77
25	Ho	20.49	20.51	20.50	20.50	20.42	20.41	20.47	102.36	0.22
26	Er	19.36	19.10	19.17	19.37	19.23	19.80	19.34	96.69	1.29
27	Tm	20.77	20.92	20.98	20.66	20.76	20.42	20.75	103.76	0.97
28	Yb	19.15	19.31	19.23	19.20	19.43	20.13	19.41	97.05	1.88
29	Tl	19.08	19.22	20.00	19.48	19.28	19.70	19.43	97.17	2.53
30	Pb	18.31	18.33	18.06	18.12	18.04	19.04	18.32	91.58	2.04
31	Th	18.31	18.50	18.26	18.40	18.36	19.05	18.48	92.40	1.57
32	U	17.72	17.72	17.68	17.63	17.52	18.40	17.78	88.88	1.76

表 14 : 中检溯源公司 32 种元素类高浓度加标样品精密度和回收率实验记录表 单位: $\mu\text{g/L}$

序号	项目	平行 1	平行 2	平行 3	平行 4	平行 5	平行 6	平均值	平均回收率 (%)	变异系数 (%)
1	Be	38.59	37.10	38.27	38.64	38.66	39.25	38.42	96.05	1.88

2	Al	44.41	45.44	46.27	45.65	46.24	46.21	45.70	114.26	1.58
3	v	41.25	42.71	42.83	42.25	42.95	43.51	42.59	106.47	1.78
4	Cr	40.83	42.27	42.06	41.26	42.28	42.63	41.89	104.72	1.66
5	Mn	40.94	42.34	42.73	41.79	42.91	42.59	42.22	105.54	1.75
6	Co	40.99	42.11	42.12	41.22	41.93	42.47	41.81	104.52	1.37
7	Ni	40.34	41.88	41.61	40.97	42.13	41.95	41.48	103.70	1.66
8	Cu	40.70	41.33	41.91	40.65	41.32	41.87	41.30	103.24	1.32
9	Zn	38.15	39.58	40.31	38.92	39.94	39.50	39.40	98.50	1.95
10	Ga	41.17	42.52	42.82	41.29	42.62	42.42	42.14	105.35	1.70
11	As	41.51	42.98	42.52	42.24	42.93	43.12	42.55	106.37	1.42
12	Se	43.30	46.20	47.43	46.98	43.89	45.82	45.60	114.00	3.65
13	Ag	38.50	40.52	39.76	39.85	39.76	39.72	39.68	99.21	1.65
14	Cd	38.12	38.51	39.14	39.70	39.77	38.57	38.97	97.42	1.74
15	Cs	39.29	41.31	40.39	40.44	40.30	39.93	40.28	100.69	1.64
16	Ba	38.46	41.31	39.20	39.79	39.59	39.55	39.65	99.12	2.37
17	La	42.47	42.52	41.80	42.35	42.23	42.09	42.24	105.60	0.64
18	Ce	41.55	41.33	41.22	41.77	41.34	41.55	41.46	103.65	0.48
19	Pr	41.27	40.63	40.66	40.83	40.79	40.74	40.82	102.05	0.57
20	Nd	38.72	39.15	38.64	39.34	37.99	38.52	38.56	96.40	1.00
21	Sm	38.86	38.98	38.98	38.48	38.88	38.83	38.84	97.09	0.48
22	Eu	38.61	38.97	38.84	38.22	38.04	38.07	38.46	96.15	1.05
23	Gd	38.86	38.70	38.69	37.88	37.80	38.22	38.36	95.90	1.19
24	Dy	37.08	39.20	37.77	37.65	38.07	37.27	37.84	94.60	2.00
25	Ho	39.14	40.87	39.60	39.95	39.94	39.32	39.80	99.51	1.55
26	Er	36.71	39.17	37.78	37.46	37.83	37.31	37.71	94.27	2.19
27	Tm	39.70	42.31	40.67	40.58	41.14	40.14	40.76	101.89	2.22
28	Yb	36.96	39.20	37.62	37.62	37.97	37.11	37.74	94.36	2.13
29	Tl	36.39	38.41	39.09	38.87	39.20	38.70	38.44	96.11	2.71
30	Pb	35.80	37.18	36.39	36.28	36.04	37.87	36.59	91.48	2.13
31	Th	37.13	36.77	35.72	35.58	35.67	35.41	36.05	90.12	1.99
32	U	36.20	36.30	35.07	34.45	34.82	34.26	35.18	87.95	2.48

表 15：通量检测公司 32 种元素类低浓度加标样品精密度和回收率实验记录表 单位：μg/L

序号	项目	平行 1	平行 2	平行 3	平行 4	平行 5	平行 6	平均值	平均回收率 (%)	变异系数 (%)
1	Be	1.08	1.08	1.07	0.98	1.02	1.00	1.04	104	4.38
2	Al	9.52	8.36	9.41	8.87	8.62	9.30	9.01	90	5.21
3	v	1.08	0.92	0.96	1.05	1.02	1.032	1.01	101	5.91
4	Cr	1.04	1.03	1.04	1.00	1.02	1.05	1.03	103	1.62
5	Mn	1.03	0.893	0.893	1.07	0.96	1.056	0.986	98	8.19
6	Co	1.12	1.12	1.062	1.072	1.09	1.10	1.09	109	2.11

7	Ni	1.04	1.04	0.92	1.03	0.95	1.01	1.00	100	5.00
8	Cu	13.71	13.12	14.32	13.04	12.87	12.49	13.26	66	4.93
9	Zn	2.16	2.38	2.24	2.24	2.37	2.23	2.27	114	3.73
10	Ga	1.06	1.07	1.07	1.04	1.07	1.09	1.06	106	1.63
11	As	10.06	10.41	10.02	10.56	10.27	10.42	10.29	103	2.09
12	Se	11.57	11.91	11.35	11.01	11.02	11.34	11.37	114	3.00
13	Ag	0.78	0.81	0.80	0.80	0.78	0.77	0.79	79	2.05
14	Cd	0.91	0.84	0.84	0.81	0.88	0.89	0.86	86	4.50
15	Cs	0.87	0.84	0.82	0.83	0.86	0.84	0.84	84	2.36
16	Ba	0.88	0.85	0.67	0.64	0.79	0.70	0.76	76	13.2
17	La	0.84	0.82	0.81	0.82	0.80	0.80	0.81	81	1.68
18	Ce	0.88	0.88	0.86	0.86	0.86	0.86	0.86	86	1.48
19	Pr	0.90	0.87	0.87	0.88	0.87	0.87	0.88	88	1.36
20	Nd	0.89	0.90	0.86	0.86	0.88	0.86	0.88	88	2.16
21	Sm	0.92	0.94	0.90	0.90	0.93	0.92	0.92	92	1.68
22	Eu	0.92	0.91	0.92	0.91	0.93	0.91	0.92	92	1.00
23	Gd	0.91	0.89	0.89	0.91	0.90	0.90	0.90	90	1.00
24	Dy	0.89	0.92	0.92	0.92	0.92	0.90	0.91	91	1.38
25	Ho	0.93	0.90	0.89	0.90	0.93	0.89	0.91	91	1.94
26	Er	0.90	0.90	0.91	0.90	0.90	0.89	0.90	90	0.55
27	Tm	0.93	0.90	0.89	0.90	0.91	0.88	0.90	90	1.72
28	Yb	0.91	0.90	0.90	0.89	0.93	0.90	0.91	91	1.42
29	Tl	0.88	0.89 806	0.85	0.85	0.88 0.860	0.86	0.87	87	2.07
30	Pb	0.95	0.90	0.94	0.91	0.98	0.91	0.93	93	3.32
31	Th	0.88	0.86	0.90	0.88	0.89	0.88	0.88	88	1.62
32	U	1.11	1.08	1.07	1.08	1.05	1.12	1.08	108	2.46

表 16 : 通量检测公司 32 种元素类中浓度加标样品精密度和回收率实验记录表 单位: $\mu\text{g/L}$

序号	项目	平行 1	平行 2	平行 3	平行 4	平行 5	平行 6	平均值	平均回收率 (%)	变异系数 (%)
1	Be	10.45	10.14	10.58	10.07	10.02	10.15	10.24	102	2.20
2	Al	22.52	20.41	23.43	20.63	21.05	19.98	21.34	107	6.31
3	v	10.73	10.02	10.81	10.26	10.67	10.19	10.45	104	3.15
4	Cr	10.48	9.93	10.49	10.24	10.40	10.12	10.28	103	2.17
5	Mn	10.88	9.87	10.99	10.19	10.64	10.16	10.45	105	4.29
6	Co	10.54	10.14	10.68	10.25	10.51	10.25	10.40	104	2.01
7	Ni	10.36	9.98	10.53	10.19	10.39	10.10	10.26	103	2.00
8	Cu	41.74	43.89	41.84	44.35	43.82	45.20	43.47	109	3.20
9	Zn	10.94	10.51	10.88	10.50	10.78	10.34	10.66	107	2.26
10	Ga	10.92	10.42	11.01	10.51	10.89	10.60	10.73	107	2.28
11	As	15.82	15.57	15.20	15.49	15.38	15.64	15.52	78	1.39

12	Se	18.92	17.72	19.00	19.16	19.23	20.19	19.03	95	4.15
13	Ag	8.56	8.32	8.24	8.34	8.29	8.44	8.36	84	1.39
14	Cd	8.62	8.36	8.68	8.24	8.71	8.47	8.51	85	2.19
15	Cs	8.37	8.03	8.07	8.02	8.09	8.07	8.11	81	1.63
16	Ba	8.15	7.58	7.85	7.68	7.84	7.81	7.82	78	2.50
17	La	8.70	8.30	8.39	8.33	8.39	8.38	8.42	84	1.68
18	Ce	8.69	8.40	8.49	8.32	8.41	8.37	8.45	84	1.56
19	Pr	8.83	8.51	8.62	8.43	8.55	8.54	8.58	86	1.61
20	Nd	8.81	8.26	8.49	8.46	8.53	8.51	8.53	85	1.76
21	Sm	9.38	9.02	9.15	9.05	9.03	9.10	9.12	91	1.50
22	Eu	9.47	8.97	9.19	9.07	9.09	9.16	9.16	92	1.87
23	Gd	9.24	8.82	9.04	8.98	8.93	9.05	9.01	90	1.56
24	Dy	9.33	8.95	9.01	9.01	9.01	9.06	9.06	91	1.51
25	Ho	9.33	8.88	9.11	8.99	9.00	9.11	9.07	91	1.81
26	Er	9.33	8.76	8.96	8.88	8.98	8.95	8.98	90	2.10
27	Tm	9.28	8.79	8.96	8.90	8.93	8.92	8.96	90	1.84
28	Yb	9.20	8.77	8.94	8.94	8.87	8.93	8.94	89	1.59
29	Tl	8.72	8.25	8.46	8.36	8.35	8.51	8.44	84	1.94
30	Pb	8.89	8.39	8.58	8.46	8.57	8.59	8.58	86	2.01
31	Th	10.23	9.79	10.03	9.94	9.98	10.08	10.01	100	1.47
32	U	10.38	9.82	10.07	9.98	10.00	10.11	10.06	101	1.87

表 17：通量检测公司 32 种元素类高浓度加标样品精密度和回收率实验记录表 单位：μg/L

序号	项目	平行 1	平行 2	平行 3	平行 4	平行 5	平行 6	平均值	平均回收率 (%)	变异系数 (%)
1	Be	37.96	38.59	38.81	37.86	39.24	37.43	38.31	96	1.77
2	Al	36.70	39.00	37.53	37.31	38.32	34.92	37.3	93	3.79
3	v	39.44	39.64	40.00	38.86	40.09	38.17	39.37	98	1.86
4	Cr	39.32	39.48	39.67	38.69	39.86	37.73	39.12	98	2.03
5	Mn	40.33	40.63	41.01	39.88	41.14	38.47	40.24	101	2.44
6	Co	39.60	39.52	39.86	38.78	40.00	38.00	39.29	98	1.93
7	Ni	38.99	39.25	39.27	38.34	39.54	37.59	38.83	97	1.88
8	Cu	204.1	202.0	202.7	197.2	199.2	201.7	201.2	100.1	1.25
9	Zn	40.97	41.0	41.23	39.73	41.37	39.51	40.64	102	1.98
10	Ga	41.35	41.29	41.74	40.56	41.91	39.75	41.10	103	1.97
11	As	39.91	39.39	39.58	39.08	40.21	39.87	39.67	99	1.02
12	Se	42.55	42.61	41.88	41.52	41.46	40.67	41.78	104	1.75
13	Ag	35.12	34.15	34.49	34.28	34.80	34.07	34.49	86	1.18
14	Cd	35.65	34.93	34.95	34.82	35.04	34.51	34.98	87	1.07
15	Cs	33.79	32.88	33.21	32.87	33.21	32.24	33.03	83	1.55
16	Ba	33.48	32.43	33.06	32.60	32.91	31.79	32.71	82	1.78

17	La	33.95	33.12	33.62	33.10	33.55	32.60	33.33	83	1.44
18	Ce	34.22	33.13	33.59	33.09	33.56	32.57	33.36	83	1.68
19	Pr	34.61	33.86	34.18	33.95	34.19	33.31	34.02	85	1.27
20	Nd	34.32	33.88	34.25	33.84	34.30	33.31	33.98	85	1.15
21	Sm	36.85	36.51	37.33	37.32	36.87	37.04	36.99	92	0.84
22	Eu	37.08	36.77	37.31	37.41	37.20	37.31	37.18	93	0.62
23	Gd	36.31	35.90	36.54	36.59	36.26	36.50	36.35	91	0.71
24	Dy	36.80	36.13	36.70	36.84	36.72	36.63	36.64	92	0.71
25	Ho	36.67	36.26	36.84	36.75	36.53	36.66	36.62	92	0.55
26	Er	36.24	35.95	36.91	36.86	36.48	36.75	36.53	91	1.04
27	Tm	36.33	35.82	36.28	36.49	36.08	36.27	36.21	91	0.65
28	Yb	36.28	35.83	36.29	36.47	36.13	36.13	36.19	90	0.60
29	Tl	34.99	34.63	35.15	35.32	34.78	34.88	34.96	87	0.72
30	Pb	35.74	35.05	35.78	35.75	35.43	35.71	35.57	89	0.81
31	Th	41.13	40.88	41.91	42.11	41.61	41.73	41.56	104	1.13
32	U	41.59	41.15	42.27	42.57	42.01	42.07	41.94	105	1.20

六、重大意见分歧的理

无重大意见分歧。