

附件5

固体废物 汞、砷、硒、铋、锑的测定  
氢化物发生原子荧光光谱法  
(征求意见稿)

编 制 说 明

《固体废物 汞、砷、硒、铋、锑的测定  
氢化物发生原子荧光光谱法》标准编制组

二〇一三年五月

项目名称：固体废物 汞、砷、硒、铋、锑的测定 氢化物发生原子  
荧光光谱法

项目统一编号：1119

项目承担单位：宁波市环境监测中心

编制组主要成员：孙骏 杨惠

标准所技术管理负责人：谭玉菲 王宗爽

标准处项目负责人：雷 晶

# 目 录

<b>1 项目背景.....</b>	<b>1</b>
1.1 任务来源 .....	1
1.2 工作过程 .....	1
<b>2 标准制修订的必要性分析.....</b>	<b>2</b>
2.1 被测对象（汞、砷、硒、铋、锑）的环境危害 .....	2
2.2 相关环保标准和环保工作的需要 .....	2
<b>3 国内外相关分析方法研究.....</b>	<b>3</b>
3.1 主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究 .....	4
3.2 国内相关分析方法研究 .....	5
3.3 微波酸溶技术的独特优势 .....	6
<b>4 标准制修订的基本原则和技术路线.....</b>	<b>7</b>
4.1 标准制修订的基本原则 .....	7
4.2 标准制修订的技术路线 .....	8
<b>5 方法研究报告.....</b>	<b>10</b>
5.1 方法研究的目标.....	10
5.3 方法原理.....	10
5.4 试剂和材料.....	11
5.5 仪器和设备.....	11
5.6 样品.....	11
5.7 分析步骤.....	22
5.8 结果计算与表示.....	25
<b>6 方法验证.....</b>	<b>26</b>
6.1 方法验证方案.....	26
6.2 方法验证过程 .....	27
<b>7 与开题报告的差异说明.....</b>	<b>28</b>
<b>8 对实施本标准的建议.....</b>	<b>28</b>
<b>附件一： 方法验证报告.....</b>	<b>33</b>

# 《固体废物 汞、砷、硒、铋、锑的测定 氢化物发生原子荧光光谱法》编制说明

## 1 项目背景

### 1.1 任务来源

2008年,根据国家环境保护标准制修订计划,环境保护部向宁波市环境监测中心下达了《固体废物 汞、砷、硒、铋、锑的测定 微波酸溶/氢化物发生原子荧光光谱法》标准编制任务,项目统一编号:1119。

### 1.2 工作过程

#### 1.2.1 成立标准编制组

2008年11月,宁波市环境监测中心接到国家环境保护部任务后成立了《固体废物 汞、砷、硒、铋、锑的测定 微波酸溶/氢化物发生原子荧光光谱法》标准编制组。

#### 1.2.2 查阅国内外相关标准和文献资料

2008年11月~2009年6月,查阅国内外有关资料,进行认真分析;购买实验用主要标准物质及标准样品:①环境土壤标准样品:ESS-1 黑钙土、ESS-2 棕壤、ESS-3 红壤、ESS-4 褐土(中国环境监测总站);②水系沉积物成分分析标准物质:GBW07317(GSD-13)、GBW07318(GSD-14)(地球物理地球化学勘查研究所,中国,廊坊);③汞、砷、硒、铋、锑的标准溶液,浓度均为100mg/L(国家环境保护部标准样品研究所)。

#### 1.2.3 开题论证,确定标准制修定订的技术路线和基本原则

2009年6月,标准编制组在前期调研和部分实验的基础上,初步编写了本标准的开题论证报告和标准草案。2010年10月由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。本标准通过了专家论证,论证会上明确了标准制修订的技术路线,建议将标准名称修改为《固体废物 汞、砷、硒、铋、锑的测定 氢化物发生原子荧光光谱法》。

#### 1.2.4 研究建立标准方法,进行标准方法验证试验

2010年11月~12月,汇总开题论证会的意见,对反馈的意见加以梳理、讨论,进行修改。进一步做补充实验,完善不够明确的环节、步骤。

标准编制组按照计划任务书的要求,结合开题论证意见以及《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)的相关要求,研究建立标准方法的实验方案和验证方案,并在编制组实验室内开展了相关试

验, 确定出分析方法的最佳分析条件以及质量控制/质量保证的方法。

### 1.2.5 方法验证工作

2011年2月至5月, 组织了6家有资质的实验室进行方法验证, 这些实验室都具备了固体废物中汞、砷、硒、铋、锑的测定分析仪器设备和相应的前处理设备。统一派发了标准样品和实际样品, 于2011年5月前收回了全部的验证报告。2011年5月课题组对验证数据进行了汇总与整理, 并编写完成了《固体废物 汞、砷、硒、铋、锑的测定 氢化物发生原子荧光光谱法》方法验证报告。

### 1.2.6 编写标准征求意见稿和编制说明

2011年6月至2011年8月, 汇总计验证数据, 编写《固体废物 汞、砷、硒、铋、锑的测定 氢化物发生原子荧光光谱法》的标准文本的征求意见稿和编制说明, 于2011年11月向环境保护部标准所提交。

## 2 标准制修订的必要性分析

### 2.1 被测对象(汞、砷、硒、铋、锑)的环境危害

汞、砷、硒、铋、锑属金属类无机污染物。汞、砷都是我国实施排放总量控制的指标, 也是我国饮用水水源地月报监测指标。

汞(Hg)及其化合物属于剧毒物质, 可在人体内蓄积。进入水体的无机汞离子可转变为毒性更大的有机汞, 经食物链进入人体, 引起全身中毒;

砷(As)是人体非必需元素, 元素砷的毒性较低而砷的化合物均有剧毒, 砷还有致癌作用。

微量硒(Se)是生物体必需的营养元素, 但其有用性和致毒性之间的界限很窄, 过量的硒能引起中毒, 使人出现脱发、脱指甲、四肢发麻甚至偏瘫等病症;

铋(Bi)是人体非必需的有毒元素, 主要累积在哺乳动物的肾脏, 造成病变;

锑(Sb)为银白色金属, 在自然界中主要以三价、五价、负三价形式存在, 负三价锑的氢化物毒性剧烈。

### 2.2 相关环保标准和环保工作的需要

目前我国尚无固体废物浸出液中汞、砷、硒、铋、锑的氢化物发生原子荧光光谱法环境监测标准方法。固体废物浸出液中汞、砷的消解方法都是依照《水和废水监测分析方法》(第四版)<sup>[22]</sup> P.308~311部分内容。这种电热板加热分解法不但操作时间长、过程复杂, 而且测试准确性较难把握。

本标准的制订能够规范固体废物浸出液和固体废物全量中汞、砷、硒、铋、锑采用微波酸溶/氢化物发生原子荧光光谱法测定的操作方法;填补了我国对固体废物浸出液和固体废物全量中汞、砷、硒、铋、锑 氢化物发生原子荧光光谱法测定标准方法的空白, 是环境监测的基础性研究工

作；有利于原子荧光光谱法在固体废物浸出液和固体废物全量测试的推广应用（具有操作简便、灵敏度高、干扰少、检出限低、选择性好、线性范围宽、仪器价格低廉等特点）；同时能更好满足环境管理发展的需要，做到污染物分析方法、种类、排放限值全面接轨，因此有必要制定《固体废物  汞、砷、硒、铋、锑的测定  微波酸溶/氢化物发生原子荧光光谱法》标准方法。

此次制订的《固体废物  汞、砷、硒、铋、锑的测定  微波酸溶/氢化物发生原子荧光光谱法》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。开展对固体废物中汞、砷、硒、铋、锑的测定工作，将为固体废物调查和控制研究提供标准方法，对于保护环境、保障人民健康都具有重大意义。

目前，涉及固体废物中汞、砷、硒、铋、锑的环境质量标准、污染物排放（控制）标准对污染物项目监测要求（污染物浓度限值等）以及环境保护重点工作涉及的污染物项目监测要求仅有 GB 5085.3—2007 《危险废物鉴别标准  浸出毒性鉴别》，固体废物浸出液中危害成分含量超过 GB 5085.3—2007表1中所列的浓度限值，则判定该固体废物是具有浸出毒性特征的危险废物。

浸出毒性鉴别标准限值分别以及分析方法如表1所示<sup>[2]</sup>：

表 1 浸出毒性鉴别标准限值与分析方法

元素名称	浸出毒性鉴别标准限值	分析方法
汞	0.1 mg/L (以总汞计)	GB 5085.3—2007附录B “固体废物  元素的测定  电感耦合等离子体质谱法”
砷	5 mg/L (以总砷计)	GB 5085.3—2007附录C “固体废物  金属元素的测定 石墨炉原子吸收光谱法”、附录E “固体废物  砷、锑、 铋、硒的测定  原子荧光法”
硒	1 mg/L (以总硒计)	GB 5085.3—2007附录B “固体废物  元素的测定  电感 耦合等离子体质谱法”、附录C “固体废物  金属元素的 测定  石墨炉原子吸收光谱法”、附录E“固体废物  砷、 锑、铋、硒的测定  原子荧光法”。

### 3 国内外相关分析方法研究

微波酸溶是近年来产生的一种崭新的样品预处理技术，1975 年由美国学者 Koirt yohann 首次从理论上提出了微波消解技术。微波是一种频率在 300-300000 兆赫的电磁波，在工业和家用微波炉中，选用的频率范围是 2400 兆赫，即微波产生的电场正负极每秒钟可以改变 24.5 亿次。含水或酸的物质分子都是有极性的，这些极性分子在微波电场的作用下，以每秒 24.5 亿次的速率不断改变其正负方向，使分子产生高速的碰撞和磨擦而产生高热；同时，一些无机酸类物质溶于水后，分子电离成离子，在微波电场的作用下，离子定向流动，形成离子电流，离子在流动过程中与周围的分子和离子发生高速摩擦和碰撞，使微波能转为热能。

原子荧光理论于 1859 年 Kirchhoof 研究太阳光谱时开始研究的，1902 年 Wood 等首先观测

到了钠的原子荧光。我国原子荧光的理论和应用研究始于 20 世纪 70 年代，而今原子荧光光谱分析在我国得到普及和推广，已经建立了卫生防疫、冶金、食品、化妆品、水质分析等系统的国家标准以及一批部标、行标和地方标准。

微波酸溶/氢化物发生原子荧光光谱法测定固体废物浸出液中汞、砷、硒、铋、锑的标准方法在我国尚属空白。

本标准方法就是利用压力自控密闭微波消解系统对固体废物和固体废物浸出液进行酸溶预处理，经过滤、定容后通过原子荧光光谱计测定样品中汞、砷、硒、铋、锑的含量。

### 3.1 主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究

目前，原子荧光光谱法技术中国明显领先于国外，而且我国内实验室使用的原子荧光计绝大多数为我国生产的仪器。

(1) 美国环境保护局颁布《3015A 水样和提取液的微波辅助酸消解》(METHOD 3015A MICROWAVE ASSISTED ACID DIGESTION OF AQUEOUS SAMPLES AND EXTRACTS)，采用硝酸/盐酸体系的微波溶样技术。

适用于 Antimony (锑)、Arsenic (砷)、Mercury (汞)、Selenium (硒) 等 26 种金属元素测定时微波酸消解溶样前处理。

方法概要<sup>[1]</sup>：取 45 mL 废液，加入适量硝酸及盐酸，微波消解仪升温程序是：升温 5.5min 至目标温度  $170 \pm 5 ^\circ\text{C}$ 。

消解后的产物适用于火焰原子吸收光谱(FLAA)、石墨炉原子吸收光(GFAA)、电感耦合等离子体发射光谱(ICP-ES)、或者电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)分析

(2) 美国环境保护局于颁布《环境样品—微波辅助酸性消化法》(US EPA METHOD 3052)，全称是METHOD 3052 MICROWAVE ASSISTED ACID DIGESTION OF SILICEOUS AND ORGANICALLY BASED MATRICES。

适用于26种金属元素测定时微波酸消解溶样前处理，包括：Aluminum (铝)，Cadmium (镉)，Iron (铁)，Molybdenum (钼)，Sodium (钠)，Antimony (锑)，Calcium (钙)，Lead (铅)，Nickel (镍)，Strontium (锶)，Arsenic (砷)，Chromium (铬)，Magnesium (镁)，Potassium (钾)，Thallium (铊)，Boron (硼)，Cobalt (钴)，Manganese (锰)，Selenium (硒)，Vanadium (钒)，Barium (钡)，Copper (铜)，Mercury (汞)，Silver (银)，Zinc (锌)，Beryllium (铍)。

方法概要是：称取0.5 g 固体废物，加入9 mL硝酸、3 mL氢氟酸，微波消解仪升温程序是：升温5.5min至目标温度 $180 \pm 5 ^\circ\text{C}$ ，然后在此温度保持9.5 min。样品称取最大量设为1.0 g。

消解后的产物适用于火焰原子吸收光谱(FLAA)、石墨炉原子吸收光(GFAA)、电感耦合等离子体发射光谱(ICP-ES)、或者电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)分析<sup>[1]</sup>。

本方法标准的样品称取量及范围，微波消解升温程序的目标温度 (180°C) 均与 US EPA METHOD 3052 一致。

### 3.2 国内相关分析方法研究

- (1) HJ 557-2010 《固体废物 浸出毒性浸出方法 水平振荡法》(代替 GB 5086.2-1997)
- (2) GB 5085.3—2007 《危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别》
- ① 附录 E (资料性附录)“固体废物 砷、硒、铋、锑的测定 原子荧光法”：  
原子荧光法测定固体废物浸出液中 As、Sb、Bi 的检出限为 0.0001~0.0002mg/L; Se 的检出限为 0.0002~0.0005mg/L。
- ② 附录 S (资料性附录)“固体废物 金属元素分析的样品前处理微波辅助酸消解法”：  
消解后的产物可用于对以下元素的分析：锑、砷、硒、汞。适合用火焰原子吸收光谱(FLAA)、石墨炉原子吸收光谱(GFAA)、电感耦合等离子体发射光谱(ICP-ES)、或者电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)分析。
- (3) 《水和废水监测分析方法(第四版)》，中国环境科学出版社。  
原子荧光法测定水和废水样品中 As、Sb、Bi 的检出限为 0.0001~0.0002mg/L; Se 的检出限为 0.0002~0.0005mg/L。
- (4) GB/T 5750.6—2006 《生活饮用水标准检验方法》
- (5) GB/T 15555.3—1995 《固体废物 砷的测定 二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法》  
当取样量为 50 ml 时, 用 5ml 吸收液, 10mm 比色皿, 检出限为 0.007mg/L, 测定上限为 0.05mg/L。
- (6) GB/T 15555.1-1995 《固体废物 总汞的测定 冷原子吸收分光光度法》  
当取样量为 200 ml 时, 检出限为 0.05 $\mu$ g/L, 测定范围为 0.2~50 $\mu$ g/L。
- (7) HJ 597-2011 《水质 总汞的测定 冷原子吸收分光光度法》(代替 GB 7468-87)  
采用高锰酸钾-过硫酸钾消解法和溴酸钾-溴化钾消解法, 当取样量为 100 ml 时, 检出限为 0.02 $\mu$ g/L, 测定下限为 0.08 $\mu$ g/L; 当取样量为 200 ml 时, 检出限为 0.01 $\mu$ g/L, 测定下限为 0.04 $\mu$ g/L。  
采用微波消解法, 当取样量为 25 ml 时, 检出限为 0.06 $\mu$ g/L, 测定下限为 0.24 $\mu$ g/L。
- (8) HJ/T 300--2007 《固体废物 浸出毒性浸出方法 醋酸缓冲溶液法》
- (9) HJ/T 299--2007 《固体废物 浸出毒性浸出方法 硫酸硝酸法》
- (10) GB 5086.1-1997 《固体废物 浸出毒性浸出方法 翻转法》
- (11) HY/T 132—2010 《海洋沉积物与海洋生物体中重金属分析前处理 微波消解法》  
与本方法标准一致的是：样品称取量及范围，微波消解升温程序的目标温度  $175\pm 5^{\circ}\text{C}$ 。
- (12) HJ/T 603--2011 《水质 钡的测定 火焰原子吸收分光光度法》  
适用于高浓度废水中钡的测定, 微波酸消解溶样前处理是量取 45 ml 样品, 加入 5 ml 浓硝酸, 在微波消解仪中消解的参考条件如下：

表 2 微波消解仪参考条件

步骤	升温时间 (min)	目标温度 (°C)	保持时间 (min)
----	------------	-----------	------------

1	10	室温~100	5
2	10	160~170	5

与本方法标准相符的是：样品称取量，微波消解升温程序的步骤、目标温度。

综上所述，本标准有关样品预处理和分析方法与国外方法在总体技术路线方面是一致的，而且标准编制过程中力求保证在整体技术方面的先进性和具体实施上的可操作性。

### 3.3 微波酸溶技术的独特优势

样品前处理对于测定结果的准确性和质量控制具有至关重要的作用。随着科学技术的进步，特别是仪器水平和分析技术的不断提高，样品前处理已成为整个分析过程的瓶颈，受到国内外学术界的高度重视。

微波酸溶是近年来产生的一种崭新的样品预处理技术，已经显示了它在样品前处理方面的优越性，是一项节约能源和时间，环境友好的技术。在微波能的作用下，破坏样品中目标组成的初始形态，而使其以无机离子最高或较高价态的形式萃取出来，此种技术称之为微波消解技术。微波消解技术主要应用于元素总量分析<sup>[17]</sup>。

早在微波应用的初期，人们就发现它能迅速加热水，但直到20世纪70年代，微波加热技术及微波炉的应用才有较大的发展，关于物质同微波耦合的原理也有了详尽的研究。概括起来，物质分子的偶极振动同微波振动具有相似的频率，在快速振动的微波磁场中，分子偶极的振动尽量与磁场振动相匹配，而分子偶极的振动又往往滞后于磁场。物质分子吸收电磁能以每秒数十亿次的高速振动而产生热能。因此，微波对于物质的加热是从物质分子出发的，避免了对容器用传统的加热方式加热，因此又称为“内加热”。

微波在传输过程中遇到不同物质时，会产生反射，吸收和穿透现象。大多数良导体如金属类物质能够反射而基本上不吸收微波。微波触碰到这些物质时，根据物质的几何形态而把微波传输，聚焦或限制在一定的范围内。绝缘体可穿透并部分反射微波，通常对微波吸收较少，从分子结构上讲这些绝缘体通常是一些非极性物质，如烷烃，聚乙烯等，微波穿过这些物质时，能量几乎没有损失。而介质如水，极性溶剂，酸，碱，盐类等，则具有吸收微波的性质，微波穿透这些物质时电磁能转换为热能而使这些物质温度升高，并使其他共存的一些物质受热<sup>[19]</sup>。

传统的加热方式中，因液体表面的汽化，对流传热形成内外的温度梯度，仅一小部分液体与外界温度相当。而微波加热是一个内部加热的过程，它不同于普通的外加热方式将热量由物质外部传递到内部，而是同时直接作用于介质分子，使整个物料同时被加热，此即所谓的“体积加热”过程。因此，升温速度快，溶液很快沸腾。

它的许多优点使之可以取代目前许多既耗能源、时间、造成环境污染，又无法进行最有效消

解的技术。可以说它是一项符合“可持续发展”，对环境友好的前瞻性“绿色技术”。

高压密闭微波消解容器是在 1984 年设计出的，它将微波消解技术推进了一大步，它所具有的独特优势远远超出它可能带来的危害，如爆炸等。密闭消解容器主要为 PTFE 或 TEFLON PFA 容器。由于在密闭系统中，没有溶剂的挥发，所以溶剂的消耗量较少，对于易挥发化合物的分析最好的密闭微波装置中进行。

密闭消解的优点还在于可以通过控制消解温度来控制消解的过程，而且可以同时处理多个样品，减少了总的消解时间。消解过程中可以对每个容器进行温度和压力的监测。由于炉腔内电场的不均一性，消解容器放置在旋转装置上加热，这与家用微波炉相同<sup>[21]</sup>。

消解温度是保证消解效率的重要因素，在通常情况下高的消解温度会提高消解效率。在密闭微波装置中，消解温度可由温度传感器等到，通过温度传感器相连的计算机可以设置消解的温度。

在密闭微波装置中，消解功率的选择应与所消解的样品的数目有关，因为大部分的密闭微波装置可以同时处理 12 个以上样品。

微波技术所具有的独特优势使其在样品的前处理中迅速发展起来。早期的微波消解技术主要用于元素总量分析的样品前出来。与传统的样品前处理技术相比，微波消解技术的应用大大减少了操作步骤，将样品前处理的时间由原来的几个小时甚至十几个小时缩短到几分钟到十几分钟，提高了对样品的回收率，节省了试剂并减少了对环境造成的污染。尤其对组成复杂的样品基体，前处理时间的极大缩短节省了人力，物力，使工作效率极大提高。

在密闭微波消解装置中用浓的强酸介质处理样品，样品则被完全氧化消解，各元素均以最高或较高价态的无机离子形态存在

近年来微波溶样成为一种新的消解方法，该法利用微波作为能量来源，其优点是可快速有效的将难溶样品分解，并可实现自动化。微波溶样适用于不同基体样品中痕量测定时样品前处理过程，但溶解含有机质较高的样品时，微波溶样的温度不能升的太快<sup>[21]</sup>。

## 4 标准制修订的基本原则和技术路线

### 4.1 标准制修订的基本原则

- (1) 本标准方法的制定应符合《国家环境保护方法制修订工作管理办法》、《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；
- (2) 既参考国外最新的方法技术，又考虑国内现有监测机构的监测能力和实际情况，确保本方法的科学性、先进性、可行性和可操作性。

- (3) 本方法的检出限和测定范围满足相关环保标准和环保工作的要求；具有普遍适用性，易于推广应用。
- (4) 在调查了国际、国内现有文献和国际已有分析方法资料的基础上，结合国内实验室的实践经验，修订了本标准。

#### 4.2 标准制修订的技术路线

本标准制定的技术路线图，见图 1。

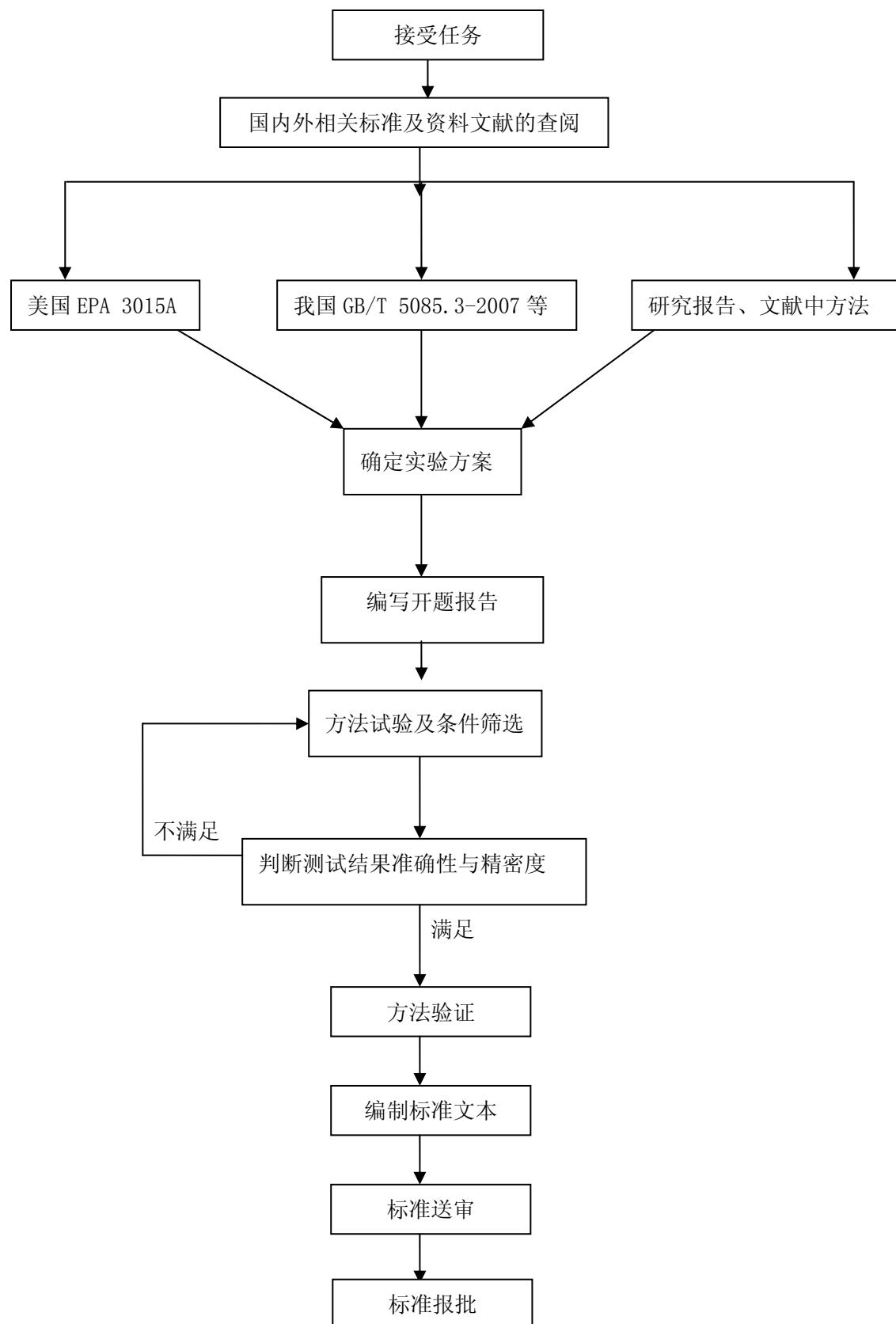


图 1 标准制定的技术路线图

## 5 方法研究报告

### 5.1 方法研究的目标

本标准规定了固体废物和固体废物浸出液中汞、砷、硒、铋、锑的氢化物发生原子荧光光谱测定法。

本标准适用于固体废物和固体废物浸出液中汞、砷、硒、铋、锑的测定。测定固体废物取样量为 0.5g 时, 本方法汞的检出限为 0.002mg/kg, 测定下限 0.008mg/kg; 砷、硒、铋和锑的检出限为 0.01mg/kg, 测定下限 0.04mg/kg。测定固体废物浸出液的检出限是: 汞 0.02 $\mu$ g/L, 测定下限 0.08 $\mu$ g/L; 砷、硒、铋、锑检出限 0.1 $\mu$ g/L, 测定下限 0.4 $\mu$ g/L。

由六家实验室对固体废物和固体废物浸出液样品元素(汞、砷、硒、铋、锑)含量的进行共同试验, 求得汞、砷、硒、铋、锑的相对标准偏差、相对误差和加标回收率。

本标准制定统一了原理论述和试液制备的论述, 采用盐酸—硝酸体系微波酸溶和沸水浴的预处理方法, 简化了固体废物浸出液和固体废物的微波酸溶和沸水浴步骤; 介绍了实验仪器、试验用试剂和溶液、试验用各种器具情况, 阐述了分析测定程序以及结果计算公式。

### 5.2 规范性引用文件

按照HJ168 的要求, 规定了规范性引用文件条款的引语, 即“本标准内容引用了下列文件或其中的条款。凡是不注明日期的引用文件, 其有效版本适用于本标准。”

固体废物样品的采集和保存引用了《工业固体废物采样制样技术规范》(HJ/T 20), 固体废物浸出液的制备引用了四项标准, 分别是《固体废物 浸出毒性浸出方法 翻转法》(GB 5086.1)、《固体废物 浸出毒性浸出方法 水平振荡法》(HJ 557)、《固体废物 浸出毒性浸出方法 硫酸消酸法》(HJ/T 299)和《固体废物 浸出毒性浸出方法 醋酸缓冲溶液法》。固体废物和固体废物浸出液的原子荧光法测定引用了《危险废物鉴别技术规范》(HJ/T 298-2007)和《危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别》(GB 5085.3-2007)。

### 5.3 方法原理

试样加入适量盐酸和硝酸, 利用微波消解仪在高温、加压、密闭环境中进行微波酸溶或沸水浴的预处理, 定容后用原子荧光光度计分别测试汞、砷、硒、铋、锑的含量。消解处理后试液在盐酸介质中将硒(VI)还原为硒(IV), 加入硫脲+抗坏血酸混合溶液将砷(V)、铋(V)、锑(V)分别还原为砷(III)、铋(III)和锑(III)。

在氢化物发生器中, 以盐酸溶液为载流, 用硼氢化钾溶液作为还原剂, 砷(III)、铋(III)、锑(III)和硒(IV)分别还原生成砷化氢、铋化氢、锑化氢和硒化氢气体, 汞被还原成原子态, 由载气(氩气)导入石英原子化器中, 进而在氩氢火焰中原子化。基态原子受元素灯(汞、砷、硒、铋、锑)的发射光激发下产生原子荧光, 测量其原子荧光的相对强度。利用荧光强度与试液中元素含量呈正比关系, 计算样品中相应元素的含量<sup>[22]</sup>。

化学反应式： $\text{KBH}_4 + 3\text{H}_2\text{O} + \text{HCl} \rightarrow \text{H}_3\text{BO}_3 + \text{K}^+ + 8\text{H}^+$ 。例如，对于  $\text{As}^{3+}$ ，则  $\text{KBH}_4 + 3\text{H}_2\text{O} + \text{HCl} \rightarrow \text{H}_3\text{BO}_3 + \text{K}^+ + 8\text{H}^+ \rightarrow \text{AsH}_3 + \text{H}_2 \uparrow$  (过剩)。对于  $\text{Se}^{4+}$ ，则  $\text{KBH}_4 + 3\text{H}_2\text{O} + \text{HCl} \rightarrow \text{H}_3\text{BO}_3 + \text{K}^+ + 8\text{H}^+ \rightarrow \text{SeH}_2 + \text{H}_2 \uparrow$ 。

#### 5.4 试剂和材料

本标准结合 HJ 168 要求，参考相关标准，要求：除非另有说明，分析时均使用符合国家标准的分析纯化学试剂，实验用水为新制备的二次蒸馏水或相当纯度的水。

盐酸--硝酸的混合物具有很强的氧化性，盐酸--硝酸 (3+1) 容易分解固体废物和固体废物浸出液等，快速分解硫化物、砷化物、硒化物、锑化物、锑氧化物。其比例还可依实际需要再加发混合。

在盐酸、硝酸等酸中常含有杂质 (砷、汞、铅等)，因此实验中必须采用较高纯度的酸。在实验之前必须认真挑选，可将待使用的酸按标准空白的酸度在仪器上进行测试，选用荧光强度较低的酸。如果空白值过高，将影响工作曲线的线性、方法的检出限和测量的准确度。

要求硼氢化钾含量 $\geq 95\%$ 。硼氢化钾 (钠) 溶液中要含有一定量的氢氧化钠，以保证该溶液的稳定性。

其他试剂在氢化物发生原子荧光分析实验中，注意其纯度、试剂中被测元素的含量。

#### 5.5 仪器和设备

实验所用的玻璃器皿均需用 (1+1) 硝酸溶液浸泡 24 小时后，依次用自来水、蒸馏水洗净<sup>[22]</sup>。

5.5.1 频率可调的振荡装置

5.5.2 具有温度控制和程序升温功能的微波消解仪

5.5.3 原子荧光光度计，其检出限、精密度及校准曲线相关系数应符合 GB/T 21191《原子荧光光谱仪》和 JJG 939《原子荧光光度计计量检定规程》中的规定。

5.5.4 元素灯 (汞、砷、硒、铋、锑)

5.5.5 恒温水浴装置

5.5.6 分析天平：精度为 0.0001g。

5.5.7 实验室常用设备。

#### 5.6 样品

##### 5.6.1 样品的采集

固体废物可按工业固体废物、农业固体废物及生活垃圾分类。以工业固废毒性为大，对于采样方法，我国现行《工业固体废物采样制样技术规范》(HJ/T 20-1998) 作为本标准的规范性引用文件。

本标准样品的采集参照《工业固体废物采样制样技术规范》(HJ/T 20-1998) 作和《危险废物鉴别技术规范》(HJ/T 298-2007) 的相关规定执行。

## 5.6.2 样品的保存

### (1) 浸出液的保存

《固体废物 浸出毒性浸出方法 水平振荡法》(HJ 577)、《固体废物 浸出毒性浸出方法 硫酸硝酸法》(HJ/T 299)、《固体废物 浸出毒性浸出方法 醋酸缓冲溶液法》(HJ/T 300)等前处理标准中, 对金属类浸出液的保留时间为180d, 考虑保留时间过长, 可能导致样品的污染, 故本标准将保留时间改为尽快消解。

浸出液的保存: 按照HJ 577、HJ/T 299、HJ/T 300、GB 5086.1 的方法制备固体废物浸出液样品。浸出液如不能很快进行处理分析, 应加硝酸(优级纯)酸化至pH<2, 并尽快消解处理。

### (2) 固体废物样品的保存

采集后固体废物样品按HJ/T 20的相关规定进行保存。

## 5.6.3 试样的制备

试样的制备分为浸出液的制备和全消解试样的制备过程。

### 5.6.3.1 浸出液的制备

关于浸出液的制备, 现行国标共有4 种: 即《固体废物 浸出毒性浸出方法 水平振荡法》(HJ 577-2010)、《固体废物 浸出毒性浸出方法 硫酸硝酸法》(HJ/T 299-2007)、《固体废物 浸出毒性浸出方法 醋酸缓冲溶液法》(HJ/T 300-2007)、《固体废物 浸出毒性浸出方法 翻转法》(GB 5086.1-1997)。其中水平法HJ 577-2010 (替代国家环境保护标准《固体废物 浸出毒性浸出方法 水平振荡法》(GB 5086.2-1997) ) 和翻转法GB 5086.1-1997为浸取剂是蒸馏水, 为强制性国家环境保护标准; 硫酸硝酸法HJ/T 299-2007及醋酸缓冲溶液法为酸浸物; 水平法及硫酸硝酸法用的是水平振荡; 翻转法及醋酸缓冲溶液法HJ/T 300-2007, 均为推荐性国家环境保护标准, 使用的是翻转振荡; 因人力、物力、财力等因素的影响, 比较4 种方法, 标准组认为最新颁布的重新修制定的《固体废物 浸出毒性浸出方法 水平振荡法》(HJ 577-2010)的现实意义更大, 故本标准的浸出液实验数据均来自于采用《固体废物 浸出毒性浸出方法 水平振荡法》(HJ 577-2010)处理后结果。但考虑分析方法的适用性, 在浸出液的制备中还是列出了我国现行所有的浸出液制备方法。

### 5.6.3.2 浸出液消解液的制备

#### (1) 微波酸溶法

移取固体废物浸出液 40 mL 置于 100mL 溶样杯中, 在通风厨中加入 3mL 盐酸和 1mL 硝酸, 使样品与消解液充分接触。若有剧烈的化学反应, 待反应结束后再将溶样杯置于消解罐中密封。将消解罐装入消解罐支架后放入微波消解仪中, 设置工作功率、安全限压、升压速度等, 按照表

3 推荐的升温程序进行微波酸溶，结束后冷却至室温。

表 3 微波消解仪程序设定

步骤	升温时间 (min)	目标温度 (℃)	保持时间 (min)
1	5	100	0
2	5	170	15

参考了美国EPA3015A (MICROWAVE ASSISTED ACID DIGESTION OF AQUEOUS SAMPLES AND EXTRACTS) 及我国国家环境保护标准《危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别》(GB 5085.3-2007) 中附录S 的微波消解条件，升温程序见表2。当浸出液中含有较高有机物，前处理使用沸水浴法。

(2) 沸水浴消解

移取 40mL 浸出液于 50mL 具塞比色管中，加入 3mL 盐酸和 1mL 硝酸，沸水浴 1 小时，冷却后用蒸馏水定容，混匀。

(3) 固体废物浸出液沸水浴消解与微波酸溶法的对比实验

同一浓度的试样进行沸水浴消解和微波酸溶法，六次测定结果，见下表。

表4-1 精密度(汞)比对试验结果

汞	次数	沸水浴消解	微波酸溶法
测定结果 ( $\mu\text{g/L}$ )	1	0.97	0.99
	2	0.98	0.97
	3	1.03	0.97
	4	0.95	1.02
	5	0.94	0.98
	6	1.01	1.02
平均值 $\bar{x}_i$ ( $\mu\text{g/L}$ )		0.98	0.99
标准偏差 $S_i$ ( $\mu\text{g/L}$ )		0.0346	0.0232
相对标准偏差 $\text{RSD}_i$ (%)		3.53	2.34

表5-1 准确度(汞)比对试验结果

汞	次数	沸水浴消解		微波酸溶法	
		样品	加标样品	样品	加标样品
	1	0.97	1.89	0.99	1.91

测定结果 ( $\mu\text{g/L}$ )	2	0.98	1.93	0.97	1.87
	3	1.03	1.97	0.97	1.88
	4	0.95	1.88	1.02	1.93
	5	0.94	1.91	0.98	1.90
	6	1.01	1.95	1.02	1.89
	平均值 $\bar{x}_i$ 、 $\bar{y}_i$ ( $\mu\text{g/L}$ )	0.98	1.92	0.99	1.90
加标量 $\mu$ ( $\mu\text{g/L}$ )			1.0		
加标回收率 $P_i$ (%)		94.0		91.0	

检验浸出液沸水浴消解与微波酸溶法有无显著差异，作t检验。

(1)  $H_0: \mu_1 = \mu_2$

(2)  $\bar{x}_1 = 0.98$     $\bar{x}_2 = 0.99$     $S_1 = 0.0346$     $S_2 = 0.0232$     $f = n_1 + n_2 - 2 = 6 + 6 - 2 = 10$

(3) 当  $n_1 = n_2$  (即  $n=6$ ) 时，

$$t = \left| \bar{x}_1 - \bar{x}_2 \right| \times \sqrt{n} \div \sqrt{s_1^2 + s_2^2} = |0.98 - 0.99| \times \sqrt{6} \div \sqrt{0.0346^2 + 0.0232^2} = 0.588$$

(4) 给定  $\alpha = 0.05$ ，查  $t_{0.05}(10) = 2.228$ ,  $t = 0.588 < t_{0.05}(10)$ ，所以两种方法测定结果无显著差异。

表4-2 精密度(砷)比对试验结果

砷	次数	沸水浴消解	微波酸溶法
测定结果 ( $\mu\text{g/L}$ )	1	34.0	34.1
	2	33.7	33.9
	3	35.0	34.1
	4	33.8	34.7
	5	34.4	33.8
	6	34.8	34.6
平均值 $\bar{x}_i$ ( $\mu\text{g/L}$ )		34.3	34.2
标准偏差 $S_i$ ( $\mu\text{g/L}$ )		0.538	0.369
相对标准偏差 $RSD_i$ (%)		1.57	1.08

表5-2 准确度(砷)比对试验结果

砷	次数	沸水浴消解		微波酸溶法	
		样品	加标样品	样品	加标样品

测定结果 ( $\mu\text{g/L}$ )	1	34.0	66.3	35.5	68.9
	2	33.7	65.8	35.2	67.7
	3	35.0	67.0	34.1	66.5
	4	33.8	64.7	34.8	67.3
	5	34.4	66.8	35.5	68.6
	6	34.8	67.3	34.8	67.8
平均值 $\bar{x}_i$ 、 $\bar{y}_i$ ( $\mu\text{g/L}$ )		34.3	66.3	35.0	
加标量 $\mu$ ( $\mu\text{g/L}$ )			30.0		
加标回收率 $P_i$ (%)		106.7		109.3	

检验浸出液沸水浴消解与微波酸溶法有无显著差异，作t检验。

(1)  $H_0: \mu_1 = \mu_2$

(2)  $\bar{x}_1 = 34.3$     $\bar{x}_2 = 34.2$     $S_1 = 0.538$     $S_2 = 0.369$     $f = n_1 + n_2 - 2 = 6 + 6 - 2 = 10$

(3) 当  $n_1 = n_2$  (即  $n = 6$ ) 时,  $t = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2| \times \sqrt{n}}{\sqrt{s_1^2 + s_2^2}} = \frac{0.1 \times \sqrt{6}}{\sqrt{0.538^2 + 0.369^2}} = 0.3755$

(4) 给定  $\alpha = 0.05$ , 查  $t_{0.05}(10) = 2.228$ ,  $t = 0.3755 < t_{0.05}(10)$ , 所以两种方法砷测定结果无显著差异。

表4-3 精密度(硒)比对试验结果

硒	次数	沸水浴消解	微波酸溶法
测定结果 ( $\mu\text{g/L}$ )	1	4.9	5.1
	2	5.3	4.8
	3	5.7	4.6
	4	5.5	5.2
	5	5.8	5.0
	6	5.6	4.7
平均值 $\bar{x}_i$ ( $\mu\text{g/L}$ )		5.5	4.9
标准偏差 $S_i$ ( $\mu\text{g/L}$ )		0.327	0.237
相对标准偏差 $RSD_i$ (%)		5.97	4.83

表5-3 准确度(硒)比对试验结果

硒	次数	沸水浴消解		微波酸溶法	
		样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果 ( $\mu\text{g/L}$ )	1	4.9	9.0	5.1	8.8
	2	5.3	9.2	4.8	8.7
	3	5.7	9.4	4.6	8.3
	4	5.5	9.1	5.2	8.8
	5	5.8	9.4	5.0	8.6
	6	5.6	9.0	4.7	8.5
平均值 $\bar{x}_i$ 、 $\bar{y}_i$ ( $\mu\text{g/L}$ )		5.5	9.2	4.9	8.6
加标量 $\mu$ ( $\mu\text{g/L}$ )		4.0			
加标回收率 $P_i$ (%)		92.5		92.5	

检验浸出液沸水浴消解与微波酸溶法有无显著差异，作t 检验。

$$(1) H_0: \mu_1 = \mu_2$$

$$(2) \bar{x}_i = 5.5 \quad \bar{x}_2 = 4.9 \quad S_1 = 0.327 \quad S_2 = 0.237 \quad f = n_1 + n_2 - 2 = 6 + 6 - 2 = 10$$

$$(3) \text{当 } n_1 = n_2 \text{ (即 } n = 6 \text{) 时, } t = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2| \times \sqrt{n}}{\sqrt{s_1^2 + s_2^2}} = \frac{0.6065}{0.6065} = 0.6065$$

(4) 给定  $\alpha = 0.05$ ，查  $t_{0.05}(10) = 2.228$ ,  $t = 0.6065 < t_{0.05}(10)$ ，所以两种方法硒测定结果无显著差异。

表4-4 精密度(铋)比对试验结果

铋	次数	沸水浴消解	微波酸溶法
测定结果 ( $\mu\text{g/L}$ )	1	24.6	24.7
	2	24.0	24.6
	3	25.3	24.8
	4	23.6	25.2
	5	24.7	25.2
	6	24.2	25.3
平均值 $\bar{x}_i$ ( $\mu\text{g/L}$ )		24.4	25.0
标准偏差 $S_i$ ( $\mu\text{g/L}$ )		0.597	0.301
相对标准偏差 $RSD_i$ (%)		2.45	1.21

表5-4 准确度(铋)比对试验结果

铋	次数	沸水浴消解		微波酸溶法	
		样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果 ( $\mu\text{g/L}$ )	1	24.6	45.2	25.7	46.8
	2	24.0	44.8	25.6	46.6
	3	25.3	46.1	24.8	45.6
	4	23.6	44.3	25.2	47.2
	5	24.7	45.5	25.2	46.7
	6	24.2	44.9	25.3	47.2
平均值 $\bar{x}_i$ 、 $\bar{y}_i$ ( $\mu\text{g/L}$ )		24.4	45.1	25.3	46.7
加标量 $\mu$ ( $\mu\text{g/L}$ )		20.0			
加标回收率 $P_i$ (%)		103.5		107.0	

检验浸出液沸水浴消解与微波酸溶法有无显著差异，作t 检验。

$$(1) H_0: \mu_1 = \mu_2$$

$$(2) \bar{x}_i = 24.4 \quad \bar{x}_2 = 25.0 \quad S_1 = 0.597 \quad S_2 = 0.301 \quad f = n_1 + n_2 - 2 = 6 + 6 - 2 = 10$$

$$(3) \text{当 } n_1 = n_2 \text{ (即 } n=6 \text{) 时, } t = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2| \times \sqrt{n}}{\sqrt{s_1^2 + s_2^2}} = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2| \times \sqrt{n}}{\sqrt{s_1^2 + s_2^2}} = 2.198$$

(4) 给定  $\alpha=0.05$ ，查  $t_{0.05}(10)=2.228$ ,  $t=2.198 < t_{0.05}(10)$ ，所以两种方法铋测定结果无显著差异。

表4-5 精密度(锑)比对试验结果

锑	次数	沸水浴消解	微波酸溶法
测定结果 ( $\mu\text{g/L}$ )	1	28.7	28.6
	2	28.6	28.8
	3	28.5	28.7
	4	28.3	28.6
	5	28.4	29.0
	6	29.0	28.5
平均值 $\bar{x}_i$ ( $\mu\text{g/L}$ )		28.6	28.7
标准偏差 $S_i$ ( $\mu\text{g/L}$ )		0.248	0.179
相对标准偏差 $RSD_i$ (%)		0.869	0.623

表5-5 准确度(锑)比对试验结果

锑	次数	沸水浴消解		微波酸溶法	
		样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果 ( $\mu\text{g/L}$ )	1	28.7	47.1	28.6	47.0
	2	29.0	47.5	28.8	47.2
	3	29.3	47.7	28.7	47.0
	4	28.7	47.0	28.6	46.8
	5	29.1	47.3	29.0	47.3
	6	29.0	47.5	28.5	46.7
平均值 $\bar{x}_i$ 、 $\bar{y}_i$ ( $\mu\text{g/L}$ )		29.0	47.4	28.7	47.0
加标量 $\mu$ ( $\mu\text{g/L}$ )		20.0			
加标回收率 $P_i$ (%)		92.0		91.5	

检验浸出液沸水浴消解与微波酸溶法有无显著差异，作t 检验。

$$(1) H_0: \mu_1 = \mu_2$$

$$(2) \bar{x}_1 = 28.6 \quad \bar{x}_2 = 28.7 \quad S_1 = 0.248 \quad S_2 = 0.179 \quad f = n_1 + n_2 - 2 = 6 + 6 - 2 = 10$$

$$(3) \text{当 } n_1 = n_2 \text{ (即 } n = 6 \text{) 时, } t = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2| \times \sqrt{n}}{\sqrt{S_1^2 + S_2^2}} = \frac{0.801}{\sqrt{0.248^2 + 0.179^2}} = 0.801$$

(4) 给定  $\alpha = 0.05$ ，查  $t_{0.05}(10) = 2.228$ ,  $t = 0.801 < t_{0.05}(10)$ ，所以两种方法锑测定结果无显著差异。

综上所述，对浸出液中汞、砷、硒、铋、锑进行前处理消解时，沸水浴消解与微波酸溶法都适用，两种方法之间不存在明显的系统误差，准确度、精密度都符合质控要求。

### 5.6.3.3 固体废物测试的预处理

#### (1) 微波酸溶法

称取固体废物样品 0.1~0.5g (精确至 0.0001g。若遇样品中元素含量极低情况，可将称样量提高至 1.0g) 置于溶样杯中，用少量蒸馏水润湿。在通风厨中，先加入 6mL 盐酸，再慢慢加入 2mL 硝酸，使样品与消解液充分接触。若有剧烈的化学反应，待反应结束后再将溶样杯置于消解罐中密封。将消解罐装入消解罐支架后放入微波消解仪中，设置工作功率、安全限压、升压速度等，按照表 6 推荐的升温程序进行微波酸溶，结束后冷却至室温。

表 6 固体废物微波酸溶的升温程序

步骤	升温时间 (min)	目标温度 (°C)	保持时间 (min)
1	5	100	2
2	5	150	3
3	5	180	25

参考了《US EPA METHOD 3052 MICROWAVE ASSISTED ACID DIGESTION OF SILICEOUS AND ORGANICALLY BASED MATRICES》、《METHOD 3015A MICROWAVE ASSISTED ACID DIGESTION OF AQUEOUS SAMPLES AND EXTRACTS》、《土壤 总铬的测定 火焰原子吸收分光光度法 (HJ 491-2009)》中（表 2）微波消解仪升温程序，调研了美国 CEM 公司 MARS 微波消解仪、Milestone 公司的 ETHOS 微波消解仪、Anton Paar 公司的 Multiwave 3000 微波消解仪、上海新仪微波化学科技有限公司 MDS-2002A 微波消解仪、北京吉天仪器有限公司 Q2000 密闭微波消解仪等固体废物和固体废物浸出液样品微波酸溶制样条件，确定本方法升温程序，见表 3 和表 6。

### (2) 沸水浴消解

称取风干经粉碎过筛的样品 0.1~1.0g (精确至 0.0001g) 于 50mL 具塞比色管中，用少量蒸馏水润湿样品，加入 6mL 盐酸及 2mL 硝酸，盖上塞子摇匀，于沸水浴中加热 2 小时，取出冷却至室温。用慢速定量滤纸将消解后溶液过滤入 100ml 容量瓶，蒸馏水洗涤比色管及沉淀，将所有洗涤液并入容量瓶中，最后用蒸馏水定容至标线，混匀。

### (3) 固体废物测试的预处理中沸水浴消解与微波酸溶法的对比实验

选用标准样品 GSD-14，分别采用沸水浴消解及微波酸溶法进行实验，六次测定结果，见下表。

表7-1 精密度 (汞) 比对实验结果

汞	次数	沸水浴消解	微波酸溶法
测定结果 (mg/kg)	1	0.041	0.039
	2	0.038	0.040
	3	0.039	0.039
	4	0.040	0.038
	5	0.041	0.040
	6	0.040	0.038
平均值 $x_i$ (mg/kg)		0.040	0.039
标准偏差 $S_i$ (mg/kg)		0.00117	0.00089
相对标准偏差 $RSD_i$ (%)		2.93	2.29
标准保证值 (mg/kg)		0.037±0.004	

检验固体废物的沸水浴消解与微波酸溶法有无显著差异，作  $t$  检验。

(1)  $H_0: \mu_1 = \mu_2$

(2)  $\bar{x}_1 = 0.040$   $\bar{x}_2 = 0.039$   $S_1 = 0.00117$   $S_2 = 0.00089$   $f = n_1 + n_2 - 2 = 6 + 6 - 2 = 10$

(3) 当  $n_1 = n_2$  (即  $n=6$ ) 时,  $t = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2| \times \sqrt{n}}{\sqrt{S_1^2 + S_2^2}} = \frac{0.00117 \times \sqrt{6}}{\sqrt{0.00117^2 + 0.00089^2}} = 1.666$

(4) 给定  $\alpha = 0.05$ , 查  $t_{0.05}(10) = 2.228$ ,  $t = 1.666 < t_{0.05}(10)$ , 所以两种方法测定结果无显著差异。

表7-2 精密度 (砷) 比对实验结果

砷	次数	沸水浴消解	微波酸溶法
测定结果 (mg/kg)	1	17	17
	2	18	18
	3	18	17
	4	17	17
	5	19	16
	6	19	18
平均值 $\bar{x}_i$ (mg/kg)		18	17
标准偏差 $S_i$ (mg/kg)		0.894	0.753
相对标准偏差 $RSD_i$ (%)		4.97	4.39
标准保证值 (mg/kg)		18±2	

检验固体废物的沸水浴消解与微波酸溶法有无显著差异, 作t检验。

(1)  $H_0: \mu_1 = \mu_2$

(2)  $\bar{x}_1 = 18$   $\bar{x}_2 = 17$   $S_1 = 0.894$   $S_2 = 0.753$   $f = n_1 + n_2 - 2 = 6 + 6 - 2 = 10$

(3) 当  $n_1 = n_2$  (即  $n=6$ ) 时,  $t = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2| \times \sqrt{n}}{\sqrt{S_1^2 + S_2^2}} = \frac{1.000}{\sqrt{0.894^2 + 0.753^2}} = 0.295$

(4) 给定  $\alpha = 0.05$ , 查  $t_{0.05}(10) = 2.228$ ,  $t = 0.295 < t_{0.05}(10)$ , 所以两种方法砷测定结果无显著差异。

表7-3 精密度 (硒) 比对实验结果

硒	次数	沸水浴消解	微波酸溶法
测定结果 (mg/kg)	1	0.14	0.15
	2	0.15	0.16
	3	0.15	0.14
	4	0.13	0.15
	5	0.14	0.16

	6	0.14	0.14
平均值 $x_i$ (mg/kg)		0.14	0.15
标准偏差 $S_i$ (mg/kg)		0.00753	0.00894
相对标准偏差 $RSD_i$ (%)		5.31	5.96
标准保证值 (mg/kg)	0.15		

检验固体废物的沸水浴消解与微波酸溶法有无显著差异，作t 检验。

(1)  $H_0: \mu_1 = \mu_2$

(2)  $\bar{x}_1 = 0.14$   $\bar{x}_2 = 0.15$   $S_1 = 0.00753$   $S_2 = 0.00894$   $f = n_1 + n_2 - 2 = 6 + 6 - 2 = 10$

(3) 当 $n_1=n_2$  (即 $n=6$ ) 时,  $t = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2| \times \sqrt{n}}{\sqrt{s_1^2 + s_2^2}} = \frac{0.01 \times \sqrt{6}}{\sqrt{0.00753^2 + 0.00894^2}} = 0.295$

(4) 给定 $\alpha=0.05$ , 查 $t_{0.05}(10)=2.228$ ,  $t=0.295 < t_{0.05}(10)$ , 所以两种方法硒测定结果无显著差异。

表7-4 精密度 (铋) 比对实验结果

铋	次数	沸水浴消解	微波酸溶法
测定结果 (mg/kg)	1	2.7	2.8
	2	2.8	3.0
	3	2.8	2.9
	4	2.8	2.9
	5	2.9	2.7
	6	2.7	3.0
平均值 $x_i$ (mg/kg)		2.8	2.9
标准偏差 $S_i$ (mg/kg)		0.0753	0.117
相对标准偏差 $RSD_i$ (%)		2.70	4.05
标准保证值 (mg/kg)	3.0±0.3		

检验固体废物的沸水浴消解与微波酸溶法有无显著差异，作t 检验。

(1)  $H_0: \mu_1 = \mu_2$

(2)  $\bar{x}_1 = 2.8$   $\bar{x}_2 = 2.9$   $S_1 = 0.0753$   $S_2 = 0.117$   $f = n_1 + n_2 - 2 = 6 + 6 - 2 = 10$

(3) 当 $n_1=n_2$  (即 $n=6$ ) 时,  $t = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2| \times \sqrt{n}}{\sqrt{s_1^2 + s_2^2}} = \frac{0.1 \times \sqrt{6}}{\sqrt{0.0753^2 + 0.117^2}} = 1.761$

(4) 给定 $\alpha=0.05$ , 查 $t_{0.05}(10)=2.228$ ,  $t=1.761 < t_{0.05}(10)$ , 所以两种方法铋测定结果无显著差异。

表7-5 精密度 (锑) 比对实验结果

锑	次数	沸水浴消解	微波酸溶法
测定结果 (mg/kg)	1	2.4	2.6
	2	2.6	2.5
	3	2.2	2.5
	4	2.5	2.4
	5	2.4	2.5
	6	2.4	2.5
平均值 $x_i$ (mg/kg)		2.4	2.5
标准偏差 $S_i$ (mg/kg)		0.133	0.0632
相对标准偏差 $RSD_i$ (%)		5.50	2.53
标准保证值 (mg/kg)		2.7±0.4	

检验固体废物的沸水浴消解与微波酸溶法有无显著差异，作t 检验。

(1)  $H_0: \mu_1=\mu_2$

(2)  $\bar{x}_1 = 2.4$     $\bar{x}_2 = 2.5$     $S_1 = 0.133$     $S_2 = 0.0632$     $f = n_1 + n_2 - 2 = 6 + 6 - 2 = 10$

(3) 当 $n_1=n_2$  (即n=6) 时,  $t = \left| \bar{x}_1 - \bar{x}_2 \right| \times \sqrt{n} \div \sqrt{s_1^2 + s_2^2} = 1.6635$

(4) 给定 $\alpha=0.05$ , 查 $t_{0.05}(10)=2.228$ ,  $t=1.6635 < t_{0.05}(10)$ , 所以两种方法锑测定结果无显著差异。

综上所述, 采用沸水浴消解及微波酸溶法对标准样品GSD-14进行消解分析后, 沸水浴消解与微波酸溶法都适用, 两种方法之间不存在明显的系统误差, 准确度、精密度都符合质控要求。

## 5.7 分析步骤

5.7.1 固体废物样品称取量通常为 0.5g, 对测定元素含量低的样品则提高称取量至 1.0g。

5.7.2 各国同类标准中有关样品预处理和分析方法基本相同, 本方法与国外方法在总体技术路线方面是一致的, 而且标准编制过程中力求保证在整体技术方面的先进性和具体实施上的可操作性。

5.7.3 元素(汞、砷、硒、锑、铋)贮备溶液的配制方法部分增加了采用“到国家认可的部门直接购买标准贮备溶液”的方式。

5.7.4 因为浓盐酸溶液会散发盐酸气体, 所以加入盐酸、硝酸和微波酸溶后打开溶样杯盖子等操作应在通风厨内进行。

5.7.5 由于样品种类多, 所含有机质差异较大, 微波酸溶的盐酸、硝酸用量也可视实际情况酌情增减。

5.7.6 文本中规定的微波程序不能得到所需预期效果，可适当调整程序。

5.7.7 若经微波酸溶后试液若呈红棕色，表明可能含氮氧化物，可将试液转移至 100mL 烧杯中，用蒸馏水洗涤溶样杯和盖子，洗涤液并入烧杯中。在通风厨内，用电炉加热（或将溶样杯置于配套的加热设备中）煮沸溶液 5~10 分钟赶尽氮氧化物，取下冷却至室温后定容。

5.7.8 测试单种元素或含量较低元素时，经微波酸溶后试液一次定容至 50mL，盐酸和硫脲+抗坏血酸混合溶液加入量比例不变。

5.7.9 消解液定容后的分取步骤中，分取试液量可根据元素实际含量而增减。

5.7.10 选取校准曲线浓度级别的依据是待测试液中汞元素含量 ( $\mu\text{g}/\text{L}$ )，它是由固体废物样品中元素含量 (mg/kg)、称取试料量 (g)、试液分取体积 (mL)；固体废物浸出液的移取量 (mL)、浸出液浓度 (mL/L)、试液分取体积 (mL) 等因素。

5.7.11 不同型号原子荧光光度计的最佳工作条件不同，应按照仪器使用说明书最优化。设定灯电流、负高压等参数使仪器适于测量。

5.7.12 硼氢化钾溶液 A (1%浓度) 适用于测汞，硼氢化钾溶液 B (2%浓度) 适用于测定砷、硒、铋、锑。

5.7.13 硒 (VI) 完全不与硼氢化钾反应，会导致测定结果偏低。解决途径：将消解好的样品用 10%~20% 盐酸或 5% 硫脲+5% 抗血酸混合液将硒 (VI) 还原成硒 (IV)。

5.7.14  $\text{SbH}_3$  的生成受室温影响较大，低温时生成速度及稳定性均有大幅下降。解决途径：室温低于 15℃ 时，过滤、定容后试液可在 30℃ 水浴中加热 15 分钟。最好实验室安装空调，保证正常室温以利于锑元素的测定。

5.7.15 原子荧光仪的测试条件参照了《水和废水监测分析方法》(第四版，中国环境科学出版社) 原子荧光光谱法测定汞、砷、硒、铋、锑的相关内容。

5.7.16 当试液中盐酸浓度 2%~10% 时适合汞含量测定。微波酸溶结束后须将消解液定容于 100ml 容量瓶以测定汞含量。

#### 5.7.17 校准曲线的绘制

(1) 分别移取 0、0.50、1.00、2.00、3.00、4.00、5.00mL 汞标准溶液于 7 个 50mL 容量瓶中，分别加入 2.5mL 盐酸，用蒸馏水定容至标线，混匀。

表8-1-1 校准曲线测定数据

汞标液 ( $\mu\text{g}/\text{L}$ )	0.05	0.10	0.20	0.30	0.40	0.50
荧光强度 (sr/w)	55.47	116.71	232.90	352.41	459.41	576.37
线性方程: $I=1154.4796 \times C + 0.5459$ 相关系数, $r=0.9999$						

表8-1-2 校准曲线测定数据

汞标液 (μg/L)	0.50	1.00	2.00	3.00	4.00	5.00
荧光强度 (sr/w)	306.58	634.02	1288.81	2006.05	2713.06	3396.75
线性方程: $I=683.8346 \times C - 36.3103$ 相关系数, $r=0.9998$						

(2) 分别移取 0、0.50、1.00、2.00、3.00、4.00、5.00mL 砷标准溶液于 7 个 50mL 容量瓶中, 分别加入 5mL 盐酸、10mL 硫脲+抗坏血酸混合溶液, 用蒸馏水定容至标线, 混匀。

表8-2-1 校准曲线测定数据

砷标液 (μg/L)	1.00	2.00	4.00	6.00	8.00	10.00
荧光强度 (sr/w)	244.70	523.79	1041.90	1616.68	2189.03	2712.51
线性方程: $I=273.7837 \times C - 22.1099$ 相关系数, $r=0.9998$						

表8-2-2 校准曲线测定数据

砷标液 (μg/L)	10.00	20.00	40.00	60.00	80.00	100.00
荧光强度 (sr/w)	166.84	354.20	740.00	1120.73	1507.96	1872.56
线性方程: $I=18.9089 \times C - 14.2780$ 相关系数, $r=0.9999$						

(3) 分别移取 0、0.50、1.00、2.00、3.00、4.00、5.00mL 硒标准溶液于 7 个 50mL 容量瓶中, 分别加入 15mL 盐酸, 用蒸馏水定容至标线, 混匀。

表8-3-1 校准曲线测定数据

硒标液 (μg/L)	0.10	0.20	0.40	0.60	0.80	1.00
荧光强度 (sr/w)	4.11	9.06	17.34	26.98	35.59	45.18
线性方程: $I=45.2102 \times C - 0.3348$ 相关系数, $r=0.9998$						

表8-3-2 校准曲线测定数据

硒标液 (μg/L)	1.00	2.00	4.00	6.00	8.00	10.00
荧光强度 (sr/w)	67.26	139.90	301.76	458.25	618.42	772.77
线性方程: $I=78.0873 \times C - 8.6801$ 相关系数, $r=0.9999$						

(4) 分别移取 0、0.50、1.00、2.00、3.00、4.00、5.00mL 铋标准溶液于 7 个 50mL 容量瓶中, 分别加入 5mL 盐酸、10mL 硫脲+抗坏血酸混合溶液, 用蒸馏水定容至标线, 混匀。

表8-4-1 校准曲线测定数据

铋标液 (μg/L)	0.10	0.20	0.40	0.60	0.80	1.00
荧光强度 (sr/w)	151.18	317.05	656.14	995.66	1339.58	1670.46
线性方程: $I=1683.0155 \times C - 12.1890$ 相关系数, $r=0.9999$						

表8-4-2 校准曲线测定数据

铋标液 (μg/L)	1.00	2.00	4.00	6.00	8.00	10.00
荧光强度 (sr/w)	115.29	241.06	507.19	771.51	1038.82	1298.75
线性方程: $I=130.9646 \times C - 12.1688$ 相关系数, $r=0.9999$						

(5) 分别移取 0、0.50、1.00、2.00、3.00、4.00、5.00mL 锡标准溶液于 7 个 50mL 容量瓶中, 分别加入 10mL 盐酸、10mL 硫脲+抗坏血酸混合溶液, 用蒸馏水定容至标线, 混匀。

表8-5-1 校准曲线测定数据

锑标液 (μg/L)	0.10	0.20	0.40	0.60	0.80	1.00
荧光强度 (sr/w)	43.70	95.90	213.04	325.23	449.21	567.31
线性方程: $I=573.6298 \times C - 11.9805$ 相关系数, $r=0.9995$						

表8-5-2 校准曲线测定数据

锑标液 (μg/L)	1.00	2.00	4.00	6.00	8.00	10.00
荧光强度 (sr/w)	38.78	85.38	183.76	291.15	395.03	500.40
线性方程: $I=50.6582 \times C - 10.5184$ 相关系数, $r=0.9994$						

5.7.18 按照与绘制校准曲线相同测量条件测定试样和空白试样的荧光强度。

## 5.8 结果计算与表示

### 5.8.1 样品的含水率

用已知重量的称量瓶或铝盒称取 10~15g 样品, 记录干燥前样品重量, 精确至 1mg。在 105°C ±3°C 的条件下烘 4h, 然后放入干燥器冷却至室温后称量, 记录干燥后样品重量, 精确至 1mg。含水率  $\omega$  (%) 按照公式 (1) 进行计算。

$$\omega = \frac{\text{干燥前样品重量} - \text{干燥后样品重量}}{\text{干燥前样品重量}} \times 100\% \quad (1)$$

### 5.8.2 固体废物浸出液的结果计算

固体废物浸出液中元素 (汞、砷、硒、铋、锑) 的浓度 C (mg/L) 按公式 (2) 计算<sup>[2]</sup>:

$$C = \frac{C' \times V_0}{V} \times \frac{V_2}{V_1} \quad (2)$$

式中:

C'——试液的荧光值减去空白溶液的荧光值, 然后由校准曲线查得元素的浓度, mg/L;

V——微波酸溶预处理时移取浸出液的体积, mL;

$V_0$ ——微波酸溶后试液定容体积, 50mL;

$V_1$ ——分取试液的体积, mL;

$V_2$ ——分取后测定试液的定容体积, mL;

计算结果保留 3 位有效数字。

### 5.8.3 固体废物的结果计算

固体废物中元素(汞、砷、硒、铋、锑)的含量  $W$  (mg/kg) 按照公式 (3) 进行计算<sup>[5][7][8][9]</sup>:

$$W = \frac{C \times V_0 \times V_2}{m \times (1 - \omega) \times V_1} \times 10^{-3} \quad (3)$$

式中:

$W$ ——固体废物中元素的含量, mg/kg;

$C$ ——由校准曲线上查得测定试液中元素的浓度,  $\mu\text{g/L}$ ;

$V_0$ ——微波酸溶后试液的定容体积, 100mL;

$V_1$ ——分取试液的体积, mL;

$V_2$ ——分取后测定试液的定容体积, mL;

$m$ ——称取样品的质量, g;

$\omega$ ——含水率, %。

计算结果取 3 位有效数字。汞小数点后数字最多保留至第 4 位, 砷、硒、铋、锑小数点后数字最多保留至第 3 位。

## 6 方法验证

### 6.1 方法验证方案

#### 6.1.1 参与方法验证的实验室、验证人员的基本情况

2011 年 2 月至 5 月, 组织了 6 家有资质的实验室进行方法验证(实验室 1 为宁波市北仑区环境保护监测站, 实验室 2 为湖州市环境保护监测中心站, 实验室 3 为嘉兴市环境保护监测站, 实验室 4 为金华市环境监测中心站, 实验室 5 为台州市环境监测中心站, 实验室 6 为浙江省舟山海洋生态环境监测站)。

表 9 参与方法验证人员基本情况

实验室编号	姓名	性别	年龄	职务或职称	参加分析工作年份
1	张罡	女	38	工程师	14 年
2	张海燕	女	42	高级工程师	26 年
2	林琳	女	41	高级工程师	5 年
3	余卫娟	女	28	——	1 年
3	李莉	女	31	助工	2 年
4	丁亮	男	28	助工	5 年
4	吴永杭	男	36	工程师	10 年
5	董春娇	女	30	助工	5 年
6	王艳华	女	29	工程师	6 年

### 6.1.2 方法验证的方案

#### (1) 检出限的确定

检出限计算方法: 连续分析 8 个接近于检出限浓度的实验室空白加标样品, 计算标准偏差  $s$ 。

$$\text{检出限 } \text{MDL} = s t (n-1, 0.99)$$

其中:  $t(n-1, 0.99)$  为置信度为 99%、自由度为  $n-1$  时的  $t$  值。对连续 7 个接近于检出限浓度的实验室空白样品的分析, 在 99% 的置信区间, 此时  $t (6, 0.99) = 2.998$ 。

$n$  为重复分析的样品数, 测定下限  $RQL = 4\text{MDL}$ 。

#### (2) 精密度的测定

分别以国家有证标准物质 GBW07317(GSD-13)、GBW07318(GSD-14)、ESS—1 为浸出液试样 1 和试样 2, 均连续测定 6 次, 计算其标准偏差和相对标准偏差。

#### (3) 准确度的测定

分别以国家有证标准物质 GBW07317(GSD-13)、GBW07318(GSD-14)、ESS—1 和浸出液试样 1、试样 2, 均连续测定 6 次, 计算其与保证值的相对误差。

## 6.2 方法验证过程

2011 年 3 月, 联系 6 家验证实验室分析人员, 根据《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ168-2010) (征求意见稿) 的要求进行讲解培训。说明验证内容、要求及方法步骤, 对有疑问

的地方进行答疑及现场指导，统一发放标准样品，提供验证报告统一格式。

方法各项特性指标达到预期要求。具体的方法验证报告，见附件一。

## 7 与开题报告的差异说明

实验中采用了当前我国大多数环境监测实验室使用的升温程序控制的微波消解仪，更具普遍适用性。

## 8 对实施本标准的建议

方法检出限可能因为仪器灵敏度差异等原因而有所不同，建议视实际情况具体分析。

## 9 参考文献

### 9.1 国内外有关标准

- [1] METHOD 3015A MICROWAVE ASSISTED ACID DIGESTION OF AQUEOUS SAMPLES AND EXTRACTS
- [2] GB 5085.3—2007 《危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别》
- [3] GB/T 5750.6—2006 《生活饮用水标准检验方法》
- [4] GB/T 8152.11-2006 铅精矿化学分析方法 汞量的测定 原子荧光光谱法  
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
- [5] GB/T 20127.2-2006 钢铁及合金 痕元素的测定  
第 2 部分:氢化物发生-原子荧光光谱法测定砷含量  
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
- [6] GB/T 223.80-2007 钢铁及合金 锰和砷含量的测定  
氢化物发生-原子荧光光谱法  
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
- [7] GB/T 20127.2-2006 钢铁及合金 痕元素的测定  
第 10 部分:氢化物发生-原子荧光光谱法测定硒含量  
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
- [8] GJB 5404.2-2005 高温合金痕量元素分析方法  
第 2 部分:氢化物发生-原子荧光光谱法测定铋含量  
国防科学技术工业委员会
- [9] GB/T 20127.8-2006 钢铁及合金 痕元素的测定  
第 8 部分:氢化物发生-原子荧光光谱法测定锑含量  
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

- [10] HJ/T 299-2007 固体废物 浸出毒性浸出方法 硫酸硝酸法》
- [11] HJ 557-2010 固体废物 浸出毒性浸出方法 水平振荡法
- [12] HJ/T 298-2007 危险废物鉴别技术规范
- [13] HJ/T 299-2007 固体废物 浸出毒性浸出方法 硫酸硝酸法
- [14] HJ/T 300-2007 固体废物 浸出毒性浸出方法 醋酸缓冲溶液法
- [15] HJ/T 20-1998 工业固体废物采样制样技术规范
- [16] GB 5086.1-1997 固体废物 浸出毒性浸出方法 翻转法

## 9.2 有关研究报告

- [17] Q2000E 密闭微波消解应用方法手册  
Applications Manual-Qwave2000E  
北京吉天仪器有限公司
- [18] 原子荧光应用手册 北京吉天仪器有限公司  
Beijing Titan Instruments CO.,Ltd.
- [19] MK 型光纤压力自控密闭微波消解系统在分析化学领域里的应用  
煤炭科学研究院上海分院 新科微波溶样测试技术研究所
- [20] MK 型光纤压力自控密闭微波溶样系统操作手册 (第四版)  
煤炭科学研究院上海分院 新科微波溶样测试技术研究所
- [21] 意大利麦尔斯通公司微波消解仪 ETHOS 1 操作规程  
北京莱伯泰科有限公司编著。
- [22] 《水和废水监测分析方法》(第四版, 中国环境科学出版社) 原子荧光光谱法测定水质、底质中汞、砷、硒、铋、锑的原理、方法等相关内容;

## 9.3 有关文献

- [23] 微波消解氢化物—原子荧光光谱法, 原子荧光光谱法测定农产品产地土壤中的痕量汞  
王燕萍, 高梦南, 陈丰, 刘芳 (上海市环境监测中心, 上海 200030) 淮阴师范学院报告, (自然科学版) 2005 年 2 月第 4 卷第 1 期
- [24] 湿法消解——氢化物原子荧光法测定尿锑  
张纪满 (陕西省寻阳县疾病预防控制中心, 陕西旬阳 725700) 中国卫生检验杂志 2007 年 10 月第 17 卷第 10 期
- [25] 微波消解土壤样品前处理方法的初探  
汪诚, 王东 (安徽省宣城市环境监测中心, 安徽宣城 242000) 环境监测科技进展报告第九次全国环境监测学术论文集 主编, 李国刚
- [26] 微波消解电感耦合等离子体质普法测定土壤中稀土金属元素

高朋, 韩熔红(辽宁省环境监测中心站, 辽宁沈阳 110031) 环境监测科技进展报告第九次全国环境监测学术论文集 主编, 李国刚

- [27] 微波消解-双道原子荧光光谱法联合测定污泥中砷、汞  
廖素芬(厦门市城市排水监测站, 福建 厦门 360000) 研究报告 2011.20 (2)
- [28] 一次微波消解原子荧光法测定土壤中砷汞  
王爱平(重庆市中药研究院, 重庆 400065) 微量元素与健康研究 2005 年 12 月 第 22 卷 第 6 期
- [29] 氢化物发生-原子荧光法同时测定土壤中砷和汞  
吴成, 于清(1、山东省农业环境保护监测站, 山东济南 250100; 2、山东省计量科学研究所) 农业环境与发展 2003、2
- [30] 微波消解-原子荧光光谱法测定土壤中痕量砷和汞  
王素燕, 曾雪峰(中南林业科技大学研究生院 湖南省株洲市 412006), 陈学泽(中南林业科技大学理学院), 陈韵(韶关学院英东生物工程学院实验中心 广东省韶关 512005) 光谱实验室 2007 年 5 月 第 24 卷 第 3 期
- [31] 氢化物发生原子荧光光谱法法测定土壤中砷和汞  
李伟(铁岭市环境保护宣传教育中心, 铁岭 112000) 监测分析
- [32] 微波消解-原子荧光法同时测定土壤中微量砷和汞  
刘林, 陆严彬(天津市北辰区环境检测站, 天津 3004000) 监测分析
- [33] 微波消解—原子吸收分光光度法、原子荧光分光光度法测定土壤中的铜锌铅镉铬砷汞  
张泓, 吕维君, 茂建人, 吴连茂(上海市疾病预防控制中心, 上海 200336) 中国卫生检验杂志 2005 年 7 月 第 15 卷 第 7 期
- [34] 微波消解—原子荧光法测定土壤中汞、砷、硒  
许建华, 田锋, 杜青, 任兰, 陈妍妍(南京市环境监测中心站, 江苏 南京 210013) 环境监测管理与技术 第 19 卷 第 4 期
- [35] 氢化物发生—原子荧光光谱法同时测定土壤中痕量砷锑  
张馨宁, 郑伟男(辽宁省有色地质局 108 队)
- [36] 原子荧光法同时测定土壤中总砷和总汞的前处理影响因素  
吴升华, 金肇熙(深圳市无公害产品质量监督检验站 深圳 518040) 现代科学仪器 2005 年 第 4 期
- [37] 微波消解—原子荧光光度法测定土壤中汞

- 耿勇超, 王建滨, 付艳慧 (1 镇江市环境检测中心站, 江苏 镇江 212004; 2 吴江市环境检测站, 江苏 吴江 215200) 江苏环境科技 2008 年 6 月 第 21 卷 增刊第 1 期
- [38] 利用原子荧光法测定土壤中汞、砷元素样品前处理方法的研究  
王秀梅, 马晓程 (银川市环境监测中心站 宁夏 750001) 宁夏石油化工 2005 年第 3 期
- [39] 微波消解—原子荧光光度法测定土壤中锑与铋  
薛光璞, 陈素兰, 许建华, 薛祥晔 (1 南京市环境监测中心站, 南京 210013; 2 江苏省环境监测中心, 南京 210036) 四川环境 2009 年 2 月 第 28 卷 第 1 期
- [40] 微波消解—原子荧光法同时测定中药材中的锑、锡  
李中兴, 李玉红 (天津中新药业集团股份有限公司技术中心 天津 300457)
- [41] 微波消解—氢化物发生原子荧光光谱法测定植物样品中硒  
郑民奇, 王党辉, 孙泽坤 (1 西安地质矿产研究所实验测试中心, 陕西 西安 710054; 2 青海省地质调查研究所, 青海 西宁 810012) 岩矿测试 2007 年 10 月 第 26 卷 第 5 期
- [42] 土壤中锑原子荧光法测定  
陈晓红, 施家威 中国公共卫生 2005 年 4 月 第 21 卷 第 4 期
- [43] 氢化物发生原子荧光光谱法测定土壤中铬合态锑  
梅俊, 吴少尉, 汤志勇, 金泽祥, 熊采华, 董高翔 (1 中国地质大学材料科学与化学工程学院, 湖北 武汉 430074; 2 湖北地质实验研究所, 湖北 武汉 430010) 岩矿测试 2002 年 12 月 第 21 卷 第 4 期
- [44] 氢化物发生—原子荧光光谱法测定土壤中水溶态和可交换态锑 (III) 和锑 (V)  
于兆水, 张勤 (中国地质科学院地球物理地球化学勘察研究所, 河北 廊坊 065000) 岩矿测试 2010 年 2 月
- [45] 聚四氟乙烯高压溶样罐—氢化物原子吸收法测定土壤中微量锑  
周明乐, 杨其富 (武汉市卫生防疫站) 环境科学与技术 1991 年 第 4 期
- [46] 王水体系消解—原子荧光法同时测定土壤中砷和汞的研究  
郑秀琴, 詹晓珠, 洪曾纯 (三明市农产品质量安全检验检测中心, 福建 三明 365000) 农业环境与发展 2006 年第 6 期
- [47] 淄博市某区域大气降尘中重金属污染特征  
李震, 赵志梅, 宋娟梅, 张亮 (淄博市环境监测站, 山东淄博 255040) 现代科学仪器 2010 年 10 月第 5 期
- [48] 《水和废水监测分析方法》(第四版, 中国环境科学出版社) 原子荧光光谱法测定水质、底

质中汞、砷、硒、铋、锑的原理、方法等相关内容;

- [49] 《空气和废气监测分析方法》(第四版, 中国环境科学出版社) 测定空气和污染源(废气)汞、砷、硒、铋、锑的原理、方法。
- [50] 微波消解—分光光度法测定农用粉煤灰中的硼  
徐玉宏 张静 王静媛 邓晓蓓 (阜阳市环境保护监测站, 安徽阜阳 236033)  
环境监测科技新进展——第十次全国环境监测学术论文集 主编, 罗毅
- [51] 原子荧光法测定水中汞实验条件的优化研究  
马伟 文生仓 (青海省环境监测中心站, 青海西宁 810007)  
环境监测科技新进展——第十次全国环境监测学术论文集 主编, 罗毅
- [52] 王水水浴消解——原子荧光光谱法测定土壤中汞、砷和硒  
张婷婷 温丰功 刘雅静 (青岛环境监测中心站, 山东青岛 266003)  
环境监测科技新进展——第十次全国环境监测学术论文集 主编, 罗毅
- [53] 土壤中砷前处理方法研究  
孙维 张启辉 鲁姗姗 (马鞍山市环境监测中心站, 安徽马鞍山 243011)  
环境监测科技新进展——第十次全国环境监测学术论文集 主编, 罗毅
- [54] 土壤、底泥中重金属分析的样品预处理方法研究  
张启辉 孙维 鲁姗姗 (马鞍山市环境监测中心站, 安徽马鞍山 243011)  
环境监测科技新进展——第十次全国环境监测学术论文集 主编, 罗毅
- [55] 重金属有效态的测定方法和土壤环境质量标准  
陆泗进 赵晓军 王晓斐 孙聪 (中国环境监测总站, 北京 100012)  
环境监测科技新进展——第十次全国环境监测学术论文集 主编, 罗毅
- [56] 原子荧光法测定固废浸出液中总汞的不确定度评定  
杨正标 杜青 杨丽莉 (南京市环境监测中心站, 江苏南京 210013)  
环境监测科技新进展——第十次全国环境监测学术论文集 主编, 罗毅

附件一：

# 方法验证报告

方法名称： 固体废物  汞、砷、硒、铋、锑的测定  
微波酸溶/氢化物发生原子荧光光谱法

项目负责单位： 宁波市环境监测中心

验证单位： 宁波市北仑区环境保护监测站，湖州市环境保护监测中心站，嘉兴市环境  
保护监测站，金华市环境监测中心站，台州市环境监测中心站，浙江省舟  
山海洋生态环境监测站。

项目负责人及职称： 孙骏 高级工程师

通讯地址： 宁波市宝善路 105 号

邮 编： 315010 电 话： 0574-56889313

报告编写人及职称： 孙骏 高级工程师

报告日期： 2011 年 11 月 26 日

按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168) 的规定, 组织 6 家有 CMA 计量认证资质的实验室进行验证。其中实验室 1 为宁波市北仑区环境保护监测站, 实验室 2 为湖州市环境保护监测中心站, 实验室 3 为嘉兴市环境保护监测站, 实验室 4 为金华市环境监测中心站, 实验室 5 为台州市环境监测中心站, 实验室 6 为浙江省舟山海洋生态环境监测站。

## 1 原始测试数据

### 1.1 宁波市北仑区环境保护监测站原始测试数据

#### 1.1.1 实验室基本情况

附表 1-1-1-1 参加验证的人员情况登记表

姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	从事相关分析工作年限
张罡	女	38	工程师	环境工程	14年

附表1-1-1-2 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 (计量/校准状态、量程、灵敏度等)
微波消解仪	ETHOS	129571+0612000092	良好
原子荧光计	AFS-830	406150	良好
振荡装置	KS	2431	良好

附表1-1-1-3 使用试剂及溶剂登记表

名称	生产厂家	规格	备注
盐酸	国药集团化学试剂有限公司	优级纯	
硝酸	国药集团化学试剂有限公司	优级纯	
硼氢化钾	中国医药(集团)上海化学试剂公司	≥95%	
硫脲	宁波市化学试剂有限公司	分析纯	
抗坏血酸	国药集团化学试剂有限公司	分析纯	

#### 1.1.2 方法检出限

附表1-1-2-1 固体废物浸出液的检出限测试数据

测试日期: 2011.03

平行号		汞	砷	硒	铋	锑
测 定 结 果 ( $\mu\text{g/L}$ )	1	0.06	0.32	0.24	0.42	0.58
	2	0.05	0.35	0.26	0.43	0.57
	3	0.06	0.34	0.28	0.48	0.56
	4	0.07	0.33	0.27	0.46	0.58
	5	0.05	0.35	0.26	0.45	0.56
	6	0.06	0.34	0.25	0.43	0.56
	7	0.07	0.36	0.26	0.44	0.54
	8	0.06	0.33	0.28	0.47	0.57

平均值(μg/L)	0.06	0.34	0.26	0.45	0.565
标准偏差 s (μg/L)	0.00756	0.0131	0.0139	0.0212	0.0134
t×s (μg/L)	0.02	0.04	0.04	0.06	0.04
检出限(μg/L)	0.02	0.04	0.04	0.06	0.04
测定下限(μg/L)	0.08	0.16	0.16	0.24	0.16

附表1-1-2-2 固体废物的检出限测试数据

测试日期: 2011.03

平行号		汞	砷	硒	铋	锑
测 定 结 果 (μg/g)	1	0.006	0.038	0.028	0.042	0.035
	2	0.007	0.035	0.030	0.040	0.036
	3	0.006	0.036	0.029	0.038	0.037
	4	0.005	0.037	0.031	0.040	0.036
	5	0.006	0.037	0.030	0.039	0.037
	6	0.007	0.036	0.029	0.041	0.038
	7	0.006	0.038	0.032	0.040	0.036
	8	0.005	0.035	0.031	0.042	0.036
平均值(μg/g)		0.006	0.036	0.030	0.040	0.036
标准偏差 s (μg/g)		0.000756	0.001195	0.001309	0.001389	0.000916
t×s (μg/g)		0.002	0.004	0.004	0.004	0.003
检出限(μg/g)		0.002	0.004	0.004	0.004	0.003
测定下限(μg/g)		0.008	0.016	0.016	0.016	0.012

注: 固体废物取样以0.5g计。

## 1.1.3 方法精密度

附表1-1-3-1 固体废物浸出液的精密度测试数据

测试日期: 2011.03

平行号		试样 1				
		汞	砷	硒	铋	锑
测定结果 (μg/L)	1	0.96	35.8	4.8	24.8	29.7
	2	0.95	35.6	4.7	25.2	30.1
	3	1.02	36.3	5.2	25.0	30.5
	4	1.03	36.5	4.8	24.6	29.5
	5	0.97	36.4	5.1	25.4	30.3
	6	0.96	35.7	4.6	25.1	30.8
平均值(μg/L)		0.98	36.1	4.9	25.0	30.2
标准偏差 (μg/L)		0.034	0.394	0.234	0.286	0.489
相对标准偏差 RSD		3.5%	1.1%	4.8%	1.1%	1.6%

附表1-1-3-2 固体废物浸出液的精密度测试数据

测试日期: 2011.03

平行号		试样 2				
		汞	砷	硒	铋	锑

测定结果 ( $\mu\text{g/L}$ )	1	3.84	57.5	11.5	58.2	62.8
	2	3.96	58.2	12.3	59.5	63.9
	3	4.13	57.8	10.8	61.3	64.6
	4	4.08	61.5	11.8	60.8	63.1
	5	3.92	60.9	12.5	62.0	65.3
	6	3.80	58.8	12.3	58.5	64.5
	平均值( $\mu\text{g/L}$ )	3.96	59.1	11.9	60.0	64.0
标准偏差 ( $\mu\text{g/L}$ )	0.130	1.682	0.641	1.553	0.954	
相对标准偏差 RSD	3.3%	2.8%	5.4%	2.6%	1.5%	

附表1-1-3-3 固体废物的精密度测试数据

测试日期: 2011.03

平行号		GSD-13				
		汞	砷	硒	铋	锑
测定结果 ( $\mu\text{g/g}$ )	1	0.011	1.9	0.035	0.052	0.16
	2	0.012	2.0	0.038	0.055	0.17
	3	0.012	1.9	0.036	0.053	0.16
	4	0.013	1.8	0.040	0.051	0.15
	5	0.012	1.9	0.037	0.054	0.17
	6	0.013	2.0	0.036	0.053	0.16
	平均值( $\mu\text{g/g}$ )	0.012	1.9	0.037	0.053	0.16
标准偏差 ( $\mu\text{g/g}$ )	0.000753	0.0753	0.0018	0.0014	0.00753	
相对标准偏差 RSD	6.3%	4.0%	4.9%	2.6%	4.7%	

附表1-1-3-4 固体废物的精密度测试数据

测试日期: 2011.03

平行号		GSD-14				
		汞	砷	硒	铋	锑
测定结果 ( $\mu\text{g/g}$ )	1	0.039	18.2	0.12	3.0	2.5
	2	0.039	19.3	0.14	3.1	2.6
	3	0.040	17.8	0.11	2.9	2.8
	4	0.038	20.0	0.15	2.8	2.7
	5	0.038	19.5	0.13	2.9	2.6
	6	0.039	18.7	0.14	3.0	2.8
	平均值( $\mu\text{g/g}$ )	0.039	18.9	0.13	2.95	2.67
标准偏差 ( $\mu\text{g/g}$ )	0.000753	0.8329	0.0147	0.1049	0.1211	
相对标准偏差 RSD	1.9%	4.4%	11.3%	3.6%	4.5%	

附表1-1-3-5 固体废物的精密度测试数据

测试日期: 2011.03

平行号		ESS-1				
		汞	砷	硒	铋	锑

测定结果 ( $\mu\text{g/g}$ )	1	0.016	10.8	0.095	0.34	1.1
	2	0.018	10.7	0.094	0.35	1.2
	3	0.017	10.6	0.096	0.36	1.0
	4	0.016	10.9	0.098	0.36	0.9
	5	0.018	11.0	0.093	0.37	1.1
	6	0.017	10.8	0.095	0.37	1.1
	平均值( $\mu\text{g/g}$ )	0.017	10.8	0.095	0.36	1.07
标准偏差 ( $\mu\text{g/g}$ )	0.0009	0.1414	0.0017	0.01169	0.10328	
相对标准偏差 RSD	5.3%	1.3%	1.8%	3.2%	9.7%	

#### 1.1.4 方法准确度

附表1-1-4-1 标准物质测试数据

测试日期: 2011.03

平行号		标准物质 GSD-13				
		汞	砷	硒	铋	锑
测定结果 ( $\mu\text{g/g}$ )	1	0.011	1.9	0.035	0.052	0.16
	2	0.012	2.0	0.038	0.055	0.17
	3	0.012	1.9	0.036	0.053	0.16
	4	0.013	1.8	0.040	0.051	0.15
	5	0.012	1.9	0.037	0.054	0.17
	6	0.013	2.0	0.036	0.053	0.16
	平均值 ( $\mu\text{g/g}$ )	0.012	1.9	0.037	0.053	0.16
GSD-13 保证值 ( $\mu\text{g/g}$ )	0.011 $\pm$ 0.002	2.0 $\pm$ 0.2	0.040 $\pm$ 0.011	0.057 $\pm$ 0.010	0.19 $\pm$ 0.05	
相对误差 RE(%)	9.09	5.0	7.5	7.02	15.8	

附表1-1-4-2 标准物质测试数据

测试日期: 2011.03

平行号		标准物质 GSD-14				
		汞	砷	硒	铋	锑
测定结果 ( $\mu\text{g/g}$ )	1	0.039	18.2	0.12	3.0	2.5
	2	0.039	19.3	0.14	3.1	2.6
	3	0.040	17.8	0.11	2.9	2.8
	4	0.038	20.0	0.15	2.8	2.7
	5	0.038	19.5	0.13	2.9	2.6
	6	0.039	18.7	0.14	3.0	2.8
	平均值 ( $\mu\text{g/g}$ )	0.039	18.9	0.13	2.95	2.67
GSD-14 保证值 ( $\mu\text{g/g}$ )	0.037 $\pm$ 0.004	18 $\pm$ 2	0.15	3.0 $\pm$ 0.3	2.7 $\pm$ 0.4	
相对误差 RE(%)	5.13	5.0	13.3	1.7	1.1	

附表1-1-4-3 标准物质测试数据

测试日期: 2011.03

平行号		标准物质 ESS-1				
		汞	砷	硒	铋	锑

测定结果 ( $\mu\text{g/g}$ )	1	0.016	10.8	0.095	0.34	1.1
	2	0.018	10.7	0.094	0.35	1.2
	3	0.017	10.6	0.096	0.36	1.0
	4	0.016	10.9	0.098	0.36	0.9
	5	0.018	11.0	0.093	0.37	1.1
	6	0.017	10.8	0.095	0.37	1.1
	平均值 ( $\mu\text{g/g}$ )	0.017	10.8	0.095	0.36	1.07
ESS-1 保证值 ( $\mu\text{g/g}$ )	0.016 $\pm$ 0.003	10.7 $\pm$ 0.8	0.093 $\pm$ 0.012	0.35	1.0	
相对误差 RE(%)	6.25	0.93	2.15	2.86	7.0	

附表1-1-4-4 固体废物浸出液加标测试数据 (汞)

测试日期: 2011.03

平行号		样品1		样品2	
		样品	加标样品	样品	加标样品
测 定 结 果 ( $\mu\text{g/L}$ )	1	0.96	1.85	3.84	7.75
	2	0.95	1.95	3.96	7.86
	3	1.02	1.82	4.13	7.70
	4	1.03	1.98	4.08	7.83
	5	0.97	1.92	3.92	7.69
	6	0.96	1.88	3.80	8.03
平均值 ( $\mu\text{g/L}$ )		0.98	1.90	3.96	7.81
加标量 ( $\mu\text{g/L}$ )		1.0		4.0	
加标回收率 (%)		92		96	

附表1-1-4-5 固体废物浸出液加标测试数据 (砷)

测试日期: 2011.03

平行号		样品1		样品2	
		样品	加标样品	样品	加标样品
测 定 结 果 ( $\mu\text{g/L}$ )	1	35.8	64.8	57.5	115.8
	2	35.6	65.7	58.2	116.7
	3	36.3	63.9	57.8	115.0
	4	36.5	66.0	61.5	116.2
	5	36.4	66.3	60.9	117.3
	6	35.7	64.5	58.8	116.2
平均值 ( $\mu\text{g/L}$ )		36.1	65.2	59.1	116.2
加标量 ( $\mu\text{g/L}$ )		30.0		60	
加标回收率 (%)		97		95.2	

附表1-1-4-6 固体废物浸出液加标测试数据 (硒)

测试日期: 2011.03

平行号		样品1		样品2	
		样品	加标样品	样品	加标样品
测 定 结 果	1	4.8	8.65	11.5	21.5
	2	4.7	8.72	12.3	20.3
	3	5.2	8.78	10.8	20.8
	4	4.8	8.60	11.8	21.2

( $\mu\text{g/L}$ )	5	5.1	8.84	12.5	22.6
	6	4.6	8.61	12.3	19.6
平均值 ( $\mu\text{g/L}$ )		4.9	8.70	11.9	21.0
加标量 ( $\mu\text{g/L}$ )		4.0		10	
加标回收率 (%)		95		91	

附表1-1-4-7 固体废物浸出液加标测试数据 (铋)

测试日期: 2011.03

平行号	样品1		样品2	
	样品	加标样品	样品	加标样品
测 定 结 果 ( $\mu\text{g/L}$ )	1	24.8	44.8	58.2
	2	25.2	43.0	59.5
	3	25.0	45.6	61.3
	4	24.6	43.8	60.8
	5	25.4	44.6	62.0
	6	25.1	44.0	58.5
平均值 ( $\mu\text{g/L}$ )		25.0	44.3	60.0
加标量 ( $\mu\text{g/L}$ )		20		60
加标回收率 (%)		96.5		94.7

附表1-1-4-8 固体废物浸出液加标测试数据 (锑)

测试日期: 2011.03

平行号	样品1		样品2	
	样品	加标样品	样品	加标样品
测 定 结 果 ( $\mu\text{g/L}$ )	1	29.7	50.2	62.8
	2	30.1	48.7	63.9
	3	30.5	47.9	64.6
	4	29.5	49.2	63.1
	5	30.3	48.1	65.3
	6	30.8	49.9	64.5
平均值 ( $\mu\text{g/L}$ )		30.2	49.0	64.0
加标量 ( $\mu\text{g/L}$ )		20		60
加标回收率 (%)		94		94.7

## 1.2 湖州市环境保护监测中心站原始测试数据

### 1.2.1 实验室基本情况

附表 1-2-1-1 参加验证的人员情况登记表

姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	从事相关分析工作年限
张海燕	女	42	高工	环境工程	26
林琳	女	41	高工	分析化学	5

附表1-2-1-2 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(计量/校准状态、量
------	------	--------	----------------

			程、灵敏度等)
微波消解仪	Ethos TC	127404	良好
原子荧光计	AFS-830 双道原子荧光光度计	830-0109133	良好
振荡装置	往复式摇床	—	良好

附表1-2-1-3 使用试剂及溶剂登记表

名称	生产厂家	规格	备注
盐酸	南京化学试剂有限公司	500ml	GR
硝酸	国药集团化学试剂有限公司	500ml	GR
硼氢化钾	国药集团化学试剂有限公司	50g	AR
硫脲	上海申汕化工有限公司	500g	AR
抗坏血酸	南京化学试剂有限公司	25g	AR

### 1.2.2 方法检出限

附表1-2-2-1 固体废物浸出液的检出限测试数据

测试日期: 2011.03

平行号		汞	砷	硒	铋	锑
测 定 结 果 ( $\mu\text{g/L}$ )	1	0.036	0.13	0.08	0.11	0.15
	2	0.049	0.11	0.11	0.15	0.11
	3	0.035	0.19	0.16	0.17	0.20
	4	0.034	0.12	0.09	0.12	0.12
	5	0.042	0.18	0.13	0.10	0.19
	6	0.031	0.14	0.17	0.19	0.14
	7	0.044	0.16	0.15	0.16	0.18
	8	0.047	0.10	0.11	0.18	0.18
平均值( $\mu\text{g/L}$ )		0.040	0.14	0.12	0.15	0.16
标准偏差 s ( $\mu\text{g/L}$ )		0.0066	0.0327	0.033	0.0337	0.0336
t $\times$ s ( $\mu\text{g/L}$ )		0.02	0.10	0.10	0.10	0.10
检出限( $\mu\text{g/L}$ )		0.02	0.10	0.10	0.10	0.10
测定下限( $\mu\text{g/L}$ )		0.08	0.40	0.40	0.40	0.40

附表1-2-2-2 固体废物的检出限测试数据

测试日期: 2011.03

平行号		汞	砷	硒	铋	锑
测 定 结 果 ( $\mu\text{g/g}$ )	1	0.006	0.030	0.026	0.030	0.026
	2	0.005	0.034	0.024	0.034	0.030
	3	0.005	0.026	0.032	0.032	0.024
	4	0.004	0.028	0.032	0.026	0.028
	5	0.005	0.030	0.030	0.032	0.026
	6	0.006	0.034	0.030	0.028	0.026
	7	0.005	0.032	0.028	0.028	0.032
	8	0.006	0.036	0.026	0.030	0.030
平均值( $\mu\text{g/g}$ )		0.005	0.031	0.028	0.030	0.028
标准偏差 s ( $\mu\text{g/g}$ )		0.000676	0.00337	0.00298	0.00262	0.00271

t×s (μg/g)	0.002	0.010	0.009	0.008	0.008
检出限(μg/g)	0.002	0.01	0.01	0.01	0.01
测定下限(μg/g)	0.008	0.04	0.04	0.04	0.04

注：固体废物取样以0.5g计。

### 1.2.3 方法精密度

附表1-2-3-1 固体废物浸出液的精密度测试数据

测试日期： 2011.03

平行号		试样 1				
		汞	砷	硒	铋	锑
测定结果 (μg/L)	1	1.07	35.7	5.13	24.9	28.2
	2	1.13	35.6	5.16	25.3	29.4
	3	1.08	35.2	4.98	24.6	28.6
	4	1.14	35.9	5.05	24.8	26.9
	5	1.11	35.0	5.00	25.0	28.4
	6	1.15	34.5	5.11	24.5	27.7
平均值(μg/L)		1.11	35.3	5.07	24.9	28.2
标准偏差 (μg/L)		0.0327	0.519	0.073	0.288	0.846
相对标准偏差 RSD		2.9%	1.5%	1.4%	1.2%	3.0%

附表1-2-3-2 固体废物浸出液的精密度测试数据

测试日期： 2011.03

平行号		试样 2				
		汞	砷	硒	铋	锑
测定结果 (μg/L)	1	4.24	62.4	12.1	59.6	62.0
	2	4.45	60.7	11.9	59.7	64.2
	3	4.41	62.2	11.9	59.2	63.9
	4	4.51	63.3	12.0	58.8	65.4
	5	4.39	62.6	11.9	58.0	62.2
	6	4.16	62.8	11.8	57.4	65.1
平均值(μg/L)		4.36	62.3	11.9	58.8	63.8
标准偏差 (μg/L)		0.133	0.885	0.103	0.917	1.43
相对标准偏差 RSD		3.1%	1.4%	0.9%	1.6%	2.2%

附表1-2-3-3 固体废物的精密度测试数据

测试日期： 2011.03

平行号		GSD-13				
		汞	砷	硒	铋	锑
测定结果 (μg/g)	1	0.010	2.2	0.044	0.057	0.17
	2	0.010	2.2	0.043	0.055	0.16
	3	0.011	2.2	0.041	0.055	0.16
	4	0.010	2.2	0.045	0.056	0.16
	5	0.010	2.1	0.043	0.057	0.16
	6	0.010	2.1	0.045	0.054	0.17
平均值(μg/g)		0.010	2.2	0.044	0.055	0.16

标准偏差 ( $\mu\text{g/g}$ )	0.000407	0.0516	0.00152	0.00121	0.00516
相对标准偏差 RSD	4.1%	2.3%	3.4%	2.2%	3.2%

附表1-2-3-4 固体废物的精密度测试数据

测试日期: 2011.03

平行号		GSD-14				
		汞	砷	硒	铋	锑
测定结果 ( $\mu\text{g/g}$ )	1	0.039	17	0.168	3.0	2.7
	2	0.041	16	0.169	3.0	2.6
	3	0.040	17	0.163	3.1	2.5
	4	0.041	17	0.172	3.1	2.5
	5	0.040	17	0.161	3.1	2.6
	6	0.038	18	0.174	3.0	2.5
平均值( $\mu\text{g/g}$ )		0.040	17	0.168	3.1	2.6
标准偏差 ( $\mu\text{g/g}$ )		0.00117	0.632	0.00504	0.0548	0.0816
相对标准偏差 RSD		2.9%	3.7%	3.0%	1.8%	3.1%

附表1-2-3-5 固体废物的精密度测试数据

测试日期: 2011.03

平行号		ESS-1				
		汞	砷	硒	铋	锑
测定结果 ( $\mu\text{g/g}$ )	1	0.018	11.4	0.094	0.37	0.88
	2	0.016	11.2	0.096	0.38	0.87
	3	0.017	11.4	0.099	0.36	0.90
	4	0.017	11.3	0.097	0.37	0.87
	5	0.018	11.2	0.102	0.38	0.87
	6	0.017	11.1	0.101	0.37	0.90
平均值( $\mu\text{g/g}$ )		0.017	11.3	0.098	0.37	0.88
标准偏差 ( $\mu\text{g/g}$ )		0.000753	0.121	0.00306	0.00753	0.0147
相对标准偏差 RSD		4.4%	1.1%	3.1%	2.0%	1.7%

#### 1.2.4 方法准确度

附表1-2-4-1 标准物质测试数据

测试日期: 2011.03

平行号		标准物质 GSD-13				
		汞	砷	硒	铋	锑
测定结果 ( $\mu\text{g/g}$ )	1	0.010	2.2	0.044	0.057	0.17
	2	0.010	2.2	0.043	0.055	0.16
	3	0.011	2.2	0.041	0.055	0.16
	4	0.010	2.2	0.045	0.056	0.16
	5	0.010	2.1	0.043	0.057	0.16
	6	0.010	2.1	0.045	0.054	0.17
平均值 ( $\mu\text{g/g}$ )		0.010	2.2	0.044	0.055	0.16
GSD-13 保证值 ( $\mu\text{g/g}$ )		0.011 $\pm$ 0.002	2.0 $\pm$ 0.2	0.040 $\pm$ 0.011	0.057 $\pm$ 0.010	0.19 $\pm$ 0.05
相对误差 RE(%)		-9.1	10.0	10.0	-3.5	-15.8

附表1-2-4-2 标准物质测试数据

测试日期: 2011.03

平行号		标准物质 GSD-14				
		汞	砷	硒	铋	锑
测定结果 ( $\mu\text{g/g}$ )	1	0.039	17	0.17	3.0	2.7
	2	0.041	16	0.17	3.0	2.6
	3	0.040	17	0.16	3.1	2.5
	4	0.041	17	0.17	3.1	2.5
	5	0.040	17	0.16	3.1	2.6
	6	0.038	18	0.17	3.0	2.5
平均值 ( $\mu\text{g/g}$ )		0.040	17	0.17	3.1	2.6
GSD-14 保证值 ( $\mu\text{g/g}$ )		0.037 $\pm$ 0.004	18 $\pm$ 2	0.15	3.0 $\pm$ 0.3	2.7 $\pm$ 0.4
相对误差 RE(%)		8.1	-5.6	13.3	3.3	-3.7

附表1-2-4-3 标准物质测试数据

测试日期: 2011.03

平行号		标准物质 ESS-1				
		汞	砷	硒	铋	锑
测定结果 ( $\mu\text{g/g}$ )	1	0.018	11.4	0.094	0.37	0.88
	2	0.016	11.2	0.096	0.38	0.87
	3	0.017	11.4	0.099	0.36	0.90
	4	0.017	11.3	0.097	0.37	0.87
	5	0.018	11.2	0.102	0.38	0.87
	6	0.017	11.1	0.101	0.37	0.90
平均值 ( $\mu\text{g/g}$ )		0.017	11.3	0.098	0.37	0.88
ESS-1 保证值 ( $\mu\text{g/g}$ )		0.016 $\pm$ 0.003	10.7 $\pm$ 0.8	0.093 $\pm$ 0.012	0.35	1.0
相对误差 RE(%)		6.2	5.6	5.4	5.7	-12.0

附表1-2-4-4 固体废物浸出液加标测试数据 (汞)

测试日期: 2011.03

平行号		样品1		样品2	
		样品	加标样品	样品	加标样品
测 定 结 果 ( $\mu\text{g}$ )	1	0.0107	0.0156	0.0212	0.0328
	2	0.0113	0.0153	0.0222	0.0331
	3	0.0108	0.0152	0.0220	0.0333
	4	0.0114	0.0154	0.0226	0.0329
	5	0.0111	0.0155	0.0220	0.0326
	6	0.0115	0.0155	0.0208	0.0327
平均值 ( $\mu\text{g}$ )		0.0111	0.0154	0.0218	0.0329
加标回收率 (%)		108		111	
加标量 ( $\mu\text{g}$ )		0.004		0.01	

附表1-2-4-5 固体废物浸出液加标测试数据 (砷)

测试日期: 2011.03

平行号		样品1		样品2	
		样品	加标样品	样品	加标样品
测 定 结 果 ( $\mu\text{g}$ )	1	0.0536	0.149	0.0624	0.149
	2	0.0534	0.151	0.0607	0.148
	3	0.0538	0.152	0.0622	0.154
	4	0.0539	0.149	0.0633	0.154
	5	0.0525	0.151	0.0626	0.152
	6	0.0517	0.150	0.0628	0.155
平均值 ( $\mu\text{g}$ )		0.0532	0.150	0.0623	0.152
加标回收率 (%)		96.8		89.7	
加标量 ( $\mu\text{g}$ )		0.10		0.10	

附表1-2-4-6 固体废物浸出液加标测试数据 (硒)

测试日期: 2011.03

平行号		样品1		样品2	
		样品	加标样品	样品	加标样品
测 定 结 果 ( $\mu\text{g}$ )	1	0.0513	0.152	0.0604	0.157
	2	0.0516	0.151	0.0594	0.154
	3	0.0498	0.148	0.0597	0.155
	4	0.0505	0.146	0.0600	0.160
	5	0.0500	0.147	0.0596	0.156
	6	0.0511	0.150	0.0591	0.155
平均值 ( $\mu\text{g}$ )		0.0507	0.149	0.0597	0.156
加标回收率 (%)		98.3		96.3	
加标量 ( $\mu\text{g}$ )		0.10		0.10	

附表1-2-4-7 固体废物浸出液加标测试数据 (铋)

测试日期: 2011.03

平行号		样品1		样品2	
		样品	加标样品	样品	加标样品
测 定 结 果 ( $\mu\text{g}$ )	1	0.0373	0.139	0.0596	0.159
	2	0.0380	0.139	0.0597	0.159
	3	0.0370	0.140	0.0592	0.160
	4	0.0372	0.138	0.0588	0.161
	5	0.0376	0.139	0.0580	0.162
	6	0.0367	0.139	0.0574	0.161
平均值 ( $\mu\text{g}$ )		0.0373	0.139	0.0588	0.160
加标回收率 (%)		102		101	
加标量 ( $\mu\text{g}$ )		0.10		0.10	

附表1-2-4-8 固体废物浸出液加标测试数据 (锑)

测试日期: 2011.03

平行号		样品1		样品2	
		样品	加标样品	样品	加标样品
测 定	1	0.0423	0.136	0.0620	0.174
	2	0.0440	0.139	0.0642	0.167

结 果 ( $\mu\text{g}$ )	3	0.0429	0.141	0.0639	0.165
	4	0.0403	0.139	0.0654	0.172
	5	0.0427	0.138	0.0622	0.164
	6	0.0415	0.142	0.0651	0.170
	平均值 ( $\mu\text{g}$ )	0.0423	0.139	0.0638	0.169
	加标回收率 (%)	96.7		105	
加标量 ( $\mu\text{g}$ )		0.10		0.10	

### 1.3 嘉兴市环境保护监测站原始测试数据

#### 1.3.1 实验室基本情况

附表 1-3-1-1 参加验证的人员情况登记表

姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	从事相关分析工作年限
余卫娟	女	28	——	仪器分析	1
李莉	女	31	助工	分析化学	2

附表1-3-1-2 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（计量/校准状态、量程、灵敏度等）
微波消解仪	MARS	BA601050	良好
原子荧光计	AFS-830	830-0402111	良好
振荡装置	SHZ-22	——	良好

附表1-3-1-3 使用试剂及溶剂登记表

名称	生产厂家	规格	备注
盐酸	浙江中星化工试剂有限公司	500mL	优级纯
硝酸	国药集团化学试剂有限公司	500mL	优级纯, 符合 GB/T626-2006
硼氢化钠	天津市化学试剂研究所	100g	分析纯
硫脲	宁波市化学试剂厂	500g	分析纯, 符合 HG3-929-76
抗坏血酸	杭州化学试剂有限公司	100g	分析纯, 符合 GB/T15347-1994

#### 1.3.2 方法检出限

附表1-3-2-1 固体废物浸出液的检出限测试数据

测试日期: 2011.03

平行号		汞	砷	硒	铋	锑
测 定 结	1	0.04	0.04	0.27	0.12	0.48
	2	0.05	0.05	0.29	0.06	0.43
	3	0.03	0.04	0.26	0.09	0.44
	4	0.03	0.06	0.30	0.12	0.42

果 ( $\mu\text{g/L}$ )	5	0.04	0.04	0.25	0.08	0.49
	6	0.04	0.05	0.26	0.12	0.42
	7	0.04	0.02	0.24	0.17	0.40
	8	0.04	0.04	0.24	0.13	0.41
平均值( $\mu\text{g/L}$ )		0.04	0.04	0.26	0.11	0.44
标准偏差 $s$ ( $\mu\text{g/L}$ )		0.006	0.01	0.02	0.03	0.03
$t \times s$ ( $\mu\text{g/L}$ )		0.02	0.03	0.06	0.09	0.09
检出限( $\mu\text{g/L}$ )		0.02	0.03	0.06	0.09	0.09

附表1-3-2-2 固体废物的检出限测试数据

测试日期: 2011.03

平行号		汞	砷	硒	铋	锑
测 定 结 果 ( $\mu\text{g/g}$ )	1	0.004	0.017	0.032	0.027	0.042
	2	0.005	0.016	0.030	0.026	0.042
	3	0.003	0.015	0.032	0.025	0.039
	4	0.003	0.018	0.033	0.028	0.038
	5	0.004	0.017	0.038	0.027	0.037
	6	0.004	0.019	0.035	0.029	0.036
	7	0.003	0.014	0.034	0.024	0.035
	8	0.004	0.011	0.031	0.021	0.041
平均值( $\mu\text{g/g}$ )		0.004	0.016	0.033	0.026	0.039
标准偏差 $s$ ( $\mu\text{g/g}$ )		0.0007	0.003	0.003	0.003	0.003
$t \times s$ ( $\mu\text{g/g}$ )		0.002	0.009	0.009	0.009	0.009
检出限( $\mu\text{g/g}$ )		0.002	0.009	0.009	0.009	0.009

注: 固体废物取样以0.5g计。

## 1.3.3 方法精密度

附表1-3-3-1 固体废物浸出液的精密度测试数据

测试日期: 2011.03

平行号		试样1				
		汞	砷	硒	铋	锑
测 定 结 果 ( $\mu\text{g/L}$ )	1	1.01	35.98	5.03	25.14	28.99
	2	1.02	35.96	5.05	25.11	29.35
	3	1.05	35.91	4.99	24.97	29.56
	4	1.04	36.04	4.99	24.99	29.99
	5	1.05	36.01	4.97	25.15	30.10
	6	1.06	36.03	5.04	25.20	29.89
	平均值( $\mu\text{g/L}$ )	1.04	35.99	5.01	25.09	29.65
标准偏差 ( $\mu\text{g/L}$ )		0.02	0.05	0.03	0.09	0.43
相对标准偏差RSD		1.9%	0.1%	0.6%	0.4%	1.5%

附表1-3-3-2 固体废物浸出液的精密度测试数据

测试日期: 2011.03

平行号	试样2

		汞	砷	硒	铋	锑
测定结果 ( $\mu\text{g/L}$ )	1	4.10	60.00	11.85	60.00	65.57
	2	4.09	60.01	11.94	60.04	65.38
	3	4.02	59.95	12.10	60.15	64.96
	4	4.07	58.87	11.99	59.89	64.89
	5	4.05	60.12	12.08	59.83	65.09
	6	4.06	59.89	12.03	59.85	65.13
	平均值( $\mu\text{g/L}$ )	4.06	59.81	12.00	59.96	65.17
标准偏差 ( $\mu\text{g/L}$ )		0.03	0.47	0.09	0.12	0.26
相对标准偏差 RSD		0.7%	0.8%	0.8%	0.2%	0.4%

附表1-3-3-3 固体废物的精密度测试数据

测试日期: 2011.03

平行号		GSD-13				
		汞	砷	硒	铋	锑
测定结果 ( $\mu\text{g/g}$ )	1	0.010	1.89	0.032	0.053	0.15
	2	0.009	1.86	0.031	0.057	0.15
	3	0.010	1.84	0.036	0.047	0.17
	4	0.009	1.91	0.033	0.048	0.16
	5	0.009	1.81	0.030	0.051	0.18
	6	0.009	1.88	0.031	0.056	0.18
	平均值( $\mu\text{g/g}$ )	0.009	1.86	0.032	0.052	0.16
标准偏差 ( $\mu\text{g/g}$ )		0.0005	0.04	0.002	0.004	0.01
相对标准偏差RSD		5.5%	1.9%	6.2%	7.9%	6.2%

附表1-3-3-4 固体废物的精密度测试数据

测试日期: 2011.03

平行号		GSD-14				
		汞	砷	硒	铋	锑
测定结果 ( $\mu\text{g/g}$ )	1	0.035	16.2	0.13	2.86	2.31
	2	0.034	16.2	0.12	2.79	2.39
	3	0.036	16.1	0.14	2.78	2.36
	4	0.033	16.0	0.14	2.95	2.35
	5	0.036	16.1	0.15	2.90	2.42
	6	0.038	16.9	0.11	2.89	2.40
	平均值( $\mu\text{g/g}$ )	0.035	16.25	0.13	2.86	2.37
标准偏差 ( $\mu\text{g/g}$ )		0.002	0.33	0.01	0.07	0.04
相对标准偏差RSD		5.0%	2.0%	7.7%	2.4%	1.7%

附表1-3-3-5 固体废物的精密度测试数据

测试日期: 2011.03

平行号		ESS-1				
		汞	砷	硒	铋	锑
测定结果	1	0.016	10.2	0.088	0.30	0.81
	2	0.014	10.3	0.087	0.33	0.91
	3	0.015	10.4	0.086	0.31	0.82

(μg/g)	4	0.013	10.6	0.091	0.33	0.79
	5	0.017	10.4	0.090	0.32	0.89
	6	0.015	10.3	0.084	0.31	0.88
平均值(μg/g)		0.015	10.4	0.088	0.32	0.85
标准偏差 (μg/g)		0.001	0.14	0.003	0.012	0.049
相对标准偏差RSD		9.4%	1.3	2.9%	3.8%	5.8%

### 1.3.4 方法准确度

附表1-3-4-1 标准物质测试数据

测试日期: 2011.03

平行号		标准物质 GSD-13				
		汞	砷	硒	铋	锑
测定结果 (μg/g)	1	0.010	1.89	0.032	0.053	0.15
	2	0.009	1.86	0.031	0.057	0.15
	3	0.010	1.84	0.036	0.047	0.17
	4	0.009	1.91	0.033	0.048	0.16
	5	0.009	1.81	0.030	0.051	0.18
	6	0.009	1.88	0.031	0.056	0.18
平均值 (μg/g)		0.009	1.86	0.032	0.052	0.16
GSD-13 保证值 (μg/g)		0.011±0.002	2.0±0.2	0.040±0.011	0.057±0.010	0.19±0.05
相对误差 RE(%)		-18.1	-7.0	-20.0	-8.8	-15.8

附表1-3-4-2 标准物质测试数据

测试日期: 2011.03

平行号		标准物质 GSD-14				
		汞	砷	硒	铋	锑
测定结果 (μg/g)	1	0.035	16.4	0.13	2.86	2.31
	2	0.034	16.2	0.12	2.79	2.39
	3	0.036	16.1	0.14	2.78	2.36
	4	0.033	16.3	0.14	2.95	2.35
	5	0.036	16.2	0.15	2.90	2.42
	6	0.038	16.5	0.11	2.89	2.40
平均值 (μg/g)		0.035	16.2	0.13	2.86	2.37
GSD-14 保证值 (μg/g)		0.037±0.004	18±2	0.15	3.0±0.3	2.7±0.4
相对误差 RE(%)		-5.4	-9.7	-13.3	-4.7	-12.2

附表1-3-4-3 标准物质测试数据

测试日期: 2011.03

平行号		标准物质 ESS-1				
		汞	砷	硒	铋	锑
测定结果	1	0.016	10.2	0.088	0.30	0.81
	2	0.014	10.3	0.087	0.33	0.91
	3	0.015	10.4	0.086	0.31	0.82

(μg/g)	4	0.013	10.6	0.091	0.33	0.79
	5	0.017	10.4	0.090	0.32	0.89
	6	0.015	10.3	0.084	0.31	0.88
平均值 (μg/g)		0.015	10.4	0.088	0.32	0.85
ESS-1 保证值 (μg/g)		0.016±0.003	10.7±0.8	0.093±0.012	0.35	1.0
相对误差 RE(%)		-6.2	-2.8	-5.4	-8.6	-15.0

附表1-3-4-4 固体废物浸出液加标测试数据 (汞)

测试日期: 2011.03

平行号	样品1		样品2	
	样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果 (μg/L)	1	1.01	1.99	4.10
	2	1.02	1.95	4.09
	3	1.05	1.98	4.02
	4	1.04	2.03	4.07
	5	1.05	2.00	4.05
	6	1.06	2.01	4.06
平均值 (μg/L)		1.04	1.99	4.06
加标量(μg/L)		1.00		4.00
加标回收率 (%)		95		104

附表1-3-4-5 固体废物浸出液加标测试数据 (砷)

测试日期: 2011.03

平行号	样品1		样品2	
	样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果 (μg/L)	1	35.98	74.72	60.00
	2	35.96	74.78	60.01
	3	35.91	72.82	59.95
	4	36.04	72.64	58.87
	5	36.01	72.86	60.12
	6	36.03	72.60	59.89
平均值 (μg/L)		35.99	73.40	59.81
加标量(μg/L)		40.00		60.00
加标回收率 (%)		93.5		99.3

附表1-3-4-6 固体废物浸出液加标测试数据 (硒)

测试日期: 2011.03

平行号	样品1		样品2	
	样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果 (μg/L)	1	5.03	9.92	11.85
	2	5.05	9.96	11.94
	3	4.99	9.98	12.10
	4	4.99	9.86	11.99
	5	4.97	9.90	12.08
	6	5.04	9.84	12.03
平均值 (μg/L)		5.01	9.91	12.00
加标量(μg/L)		21.88		

加标量(μg/L)	5.00	10.00
加标回收率 (%)	98.2	98.8

附表1-3-4-7 固体废物浸出液加标测试数据 (铋)

测试日期: 2011.03

平行号	样品1		样品2	
	样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果 (μg/L)	1	25.14	50.60	60.00
	2	25.11	50.66	60.04
	3	24.97	50.58	60.15
	4	24.99	50.54	59.89
	5	25.15	50.68	59.83
	6	25.20	50.58	59.85
平均值 (μg/L)	25.09	50.61	59.96	116.9
加标量(μg/L)	25.00		60.00	
加标回收率 (%)	102		94.9	

附表1-3-4-8 固体废物浸出液加标测试数据 (锑)

测试日期: 2011.03

平行号	样品1		样品2	
	样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果 (μg/L)	1	28.99	59.66	65.57
	2	29.35	59.72	65.38
	3	29.56	59.64	64.96
	4	29.99	59.62	64.89
	5	30.10	59.70	65.09
	6	29.89	59.72	65.13
平均值 (μg/L)	29.65	59.68	65.17	128.2
加标量(μg/L)	25.00		60.00	
加标回收率 (%)	100		97.0	

## 1.4 金华市环境监测中心站原始测试数据

### 1.4.1 实验室基本情况

附表 1-4-1-1 参加验证的人员情况登记表

姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	从事相关分析工作年限
丁亮	男	28	助工	分析化学	5
吴永杭	男	36	工程师	环境学	10

附表1-4-1-2 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 (计量/校准状态、量程、灵敏度等)
------	------	--------	------------------------

微波消解仪	CEM MARS5	26517	良好
原子荧光计	AFS-230E	24184	良好
振荡装置	REAX 20	541-20008-00-2	良好

附表1-4-1-3 使用试剂及溶剂登记表

名称	生产厂家	规格	备注
盐酸	天津科密欧化学试剂有限公司	500mL	
硝酸	天津昌茂化学试剂厂	500mL	
硼氢化钾	上海精胜精细化工科技有限公司	100g	
硫脲	无锡医药采购供应站	500g	
抗坏血酸	上海慧兴生化试剂有限公司	25g	

#### 1.4.2 方法检出限

附表1-4-2-1 固体废物浸出液的检出限测试数据

测试日期: 2011.03

平行号		汞	砷	硒	铋	锑
测 定 结 果 ( $\mu\text{g/L}$ )	1	0.0171	0.0666	0.1275	0.0547	0.1011
	2	0.0116	0.0516	0.1105	0.0403	0.1026
	3	0.0154	0.0563	0.1574	0.0646	0.1423
	4	0.0189	0.0937	0.1075	0.0781	0.1354
	5	0.0120	0.0629	0.1465	0.0473	0.0932
	6	0.0112	0.0474	0.1231	0.0400	0.1068
	7	0.0094	0.0906	0.1194	0.0726	0.1217
	8	0.0107	0.0835	0.1081	0.0801	0.1020
平均值( $\mu\text{g/L}$ )		0.0133	0.0691	0.1250	0.0597	0.1131
标准偏差 s ( $\mu\text{g/L}$ )		0.0034	0.0180	0.0184	0.0164	0.0179
t×s ( $\mu\text{g/L}$ )		0.01	0.05	0.06	0.05	0.05
检出限( $\mu\text{g/L}$ )		0.01	0.05	0.06	0.05	0.05

附表1-4-2-2 固体废物的检出限测试数据

测试日期: 2011.03

平行号		汞	砷	硒	铋	锑
测 定 结 果 ( $\mu\text{g/g}$ )	1	0.0034	0.0133	0.0255	0.0109	0.0202
	2	0.0023	0.0103	0.0221	0.0081	0.0205
	3	0.0031	0.0113	0.0315	0.0129	0.0285
	4	0.0038	0.0187	0.0215	0.0156	0.0271
	5	0.0024	0.0126	0.0293	0.0095	0.0186
	6	0.0022	0.0095	0.0246	0.0080	0.0214
	7	0.0019	0.0181	0.0239	0.0145	0.0243
	8	0.0021	0.0167	0.0216	0.0160	0.0204
平均值( $\mu\text{g/g}$ )		0.0027	0.0138	0.0250	0.0119	0.0226

标准偏差 $s$ ( $\mu\text{g/g}$ )	0.0007	0.0036	0.0037	0.0033	0.0036
$t \times s$ ( $\mu\text{g/g}$ )	0.002	0.01	0.01	0.01	0.01
检出限( $\mu\text{g/g}$ )	0.002	0.01	0.01	0.01	0.01

注：固体废物取样以0.5g计。

#### 1.4.3 方法精密度

附表1-4-3-1 固体废物浸出液的精密度测试数据

测试日期： 2011.03

平行号		试样 1				
		汞	砷	硒	铋	锑
测定结果 ( $\mu\text{g/g}$ )	1	1.053	36.348	5.086	25.225	29.343
	2	1.036	35.656	5.167	24.905	28.782
	3	1.006	34.785	5.069	25.035	29.483
	4	1.012	35.546	5.036	25.285	29.297
	5	1.036	35.268	5.201	24.735	29.937
	6	1.021	34.824	5.136	25.535	29.193
平均值( $\mu\text{g/L}$ )		1.027	35.404	5.116	25.120	29.339
标准偏差 ( $\mu\text{g/L}$ )		0.0175	0.5853	0.628	0.2871	0.3773
相对标准偏差		1.71	1.65	1.23	1.14	1.29
RSD (%)						

附表1-4-3-2 固体废物浸出液的精密度测试数据

测试日期： 2011.03

平行号		试样 2				
		汞	砷	硒	铋	锑
测定结果 ( $\mu\text{g/g}$ )	1	3.988	60.145	11.741	60.506	66.261
	2	4.003	58.525	11.893	61.023	66.467
	3	4.028	59.223	11.850	60.720	65.961
	4	4.013	58.787	11.853	60.032	65.829
	5	4.053	58.615	11.536	59.886	66.247
	6	4.045	60.665	11.955	59.353	65.582
平均值( $\mu\text{g/L}$ )		4.022	59.327	11.805	60.253	66.058
标准偏差 ( $\mu\text{g/L}$ )		0.0250	0.8845	0.1490	0.6113	0.3264
相对标准偏差		0.62	1.49	1.26	1.01	0.49
RSD (%)						

附表1-4-3-3 固体废物的精密度测试数据

测试日期： 2011.03

平行号		GSD-13				
		汞	砷	硒	铋	锑
测定结果 ( $\mu\text{g/g}$ )	1	0.011	2.105	0.046	0.057	0.213
	2	0.010	2.079	0.045	0.059	0.210
	3	0.010	2.111	0.047	0.057	0.207
	4	0.010	2.117	0.048	0.057	0.210
	5	0.011	2.095	0.048	0.058	0.205

	6	0.011	2.117	0.046	0.060	0.206
平均值(μg/g)		0.010	2.104	0.047	0.058	0.209
标准偏差 (μg/g)		0.0005	0.0148	0.0012	0.0013	0.0030
相对标准偏差		5.22	0.70	2.60	2.18	1.45
RSD (%)						

附表1-4-3-4 固体废物的精密度测试数据

测试日期: 2011.03

平行号		GSD-14				
		汞	砷	硒	铋	锑
测定结果 (μg/g)	1	0.038	18.528	0.144	3.125	2.794
	2	0.038	18.468	0.147	3.165	2.841
	3	0.038	18.866	0.148	3.084	2.842
	4	0.037	18.284	0.147	3.075	2.810
	5	0.038	18.936	0.146	3.134	2.756
	6	0.038	18.778	0.142	3.142	2.782
平均值(μg/g)		0.038	18.643	0.146	3.121	2.804
标准偏差 (μg/g)		0.0004	0.2553	0.0023	0.0348	0.0339
相对标准偏差		1.08	1.37	1.54	1.11	1.21
RSD (%)						

附表1-4-3-5 固体废物的精密度测试数据

测试日期: 2011.03

平行号		ESS-1				
		汞	砷	硒	铋	锑
测定结果 (μg/g)	1	0.016	10.591	0.096	0.339	0.959
	2	0.015	10.800	0.096	0.341	0.992
	3	0.016	10.581	0.095	0.342	0.966
	4	0.016	10.846	0.096	0.341	0.932
	5	0.016	10.810	0.097	0.339	0.966
	6	0.016	11.141	0.097	0.344	0.973
平均值(μg/g)		0.016	10.795	0.096	0.341	0.965
标准偏差 (μg/g)		0.0004	0.2049	0.0008	0.0019	0.0196
相对标准偏差		2.59	1.90	0.78	0.56	2.03
RSD (%)						

## 1.4.4 方法准确度

附表1-4-4-1 标准物质测试数据

测试日期: 2011.03

平行号		标准物质 GSD-13				
		汞	砷	硒	铋	锑
测定结果 (μg/g)	1	0.011	2.105	0.046	0.057	0.213
	2	0.010	2.079	0.045	0.059	0.210
	3	0.010	2.111	0.047	0.057	0.207
	4	0.010	2.117	0.048	0.057	0.210

	5	0.011	2.095	0.048	0.058	0.205
	6	0.011	2.117	0.046	0.060	0.206
平均值 (μg/g)		0.010	2.104	0.047	0.058	0.209
GSD-13 保证值 (μg/g)		0.011±0.002	2.0±0.2	0.040±0.011	0.057±0.010	0.19±0.05
相对误差 RE(%)		9.09	5.20	17.5	1.75	10.0

附表1-4-4-2 标准物质测试数据

测试日期: 2011.03

平行号		标准物质 GSD-14				
		汞	砷	硒	铋	锑
测定结果 (μg/g)	1	0.038	18.528	0.144	3.125	2.794
	2	0.038	18.468	0.147	3.165	2.841
	3	0.038	18.866	0.148	3.084	2.842
	4	0.037	18.284	0.147	3.075	2.810
	5	0.038	18.936	0.146	3.134	2.756
	6	0.038	18.778	0.142	3.142	2.782
平均值 (μg/g)		0.038	18.643	0.146	3.121	2.804
GSD-14 保证值 (μg/g)		0.037±0.004	18±2	0.15	3.0±0.3	2.7±0.4
相对误差 RE(%)		2.70	3.57	2.67	4.03	3.85

附表1-4-4-3 标准物质测试数据

测试日期: 2011.03

平行号		标准物质 ESS-1				
		汞	砷	硒	铋	锑
测定结果 (μg/g)	1	0.016	10.591	0.096	0.339	0.959
	2	0.015	10.800	0.096	0.341	0.992
	3	0.016	10.581	0.095	0.342	0.966
	4	0.016	10.846	0.096	0.341	0.932
	5	0.016	10.810	0.097	0.339	0.966
	6	0.016	11.141	0.097	0.344	0.973
平均值 (μg/g)		0.016	10.795	0.096	0.341	0.965
ESS-1 保证值 (μg/g)		0.016±0.003	10.7±0.8	0.093±0.012	0.35	1.0
相对误差 RE(%)		0.00	0.89	3.23	2.57	3.50

附表1-4-4-4 固体废物浸出液加标测试数据 (汞)

测试日期: 2011.03

平行号		样品1		样品2	
		样品	加标样品	样品	加标样品
测定 结 果 (μg/L)	1	1.053	1.822	3.988	6.867
	2	1.036	1.823	4.003	6.902
	3	1.006	1.823	4.028	6.796
	4	1.012	1.861	4.013	6.862
	5	1.036	1.813	4.053	6.932
	6	1.021	1.840	4.045	6.856
平均值 (μg/L)		1.027	1.830	4.022	6.869
加标量 (μg/L)		0.79		2.97	
加标回收率 (%)		101.6		95.9	

附表1-4-4-5 固体废物浸出液加标测试数据 (砷)

测试日期: 2011.03

平行号		样品1		样品2	
		样品	加标样品	样品	加标样品
测 定 结 果 ( $\mu\text{g/L}$ )	1	36.348	54.400	60.145	88.242
	2	35.656	53.527	58.525	86.878
	3	34.785	53.510	59.223	88.459
	4	35.546	55.934	58.787	87.887
	5	35.268	54.323	58.615	88.417
	6	34.824	54.647	60.665	85.677
平均值 ( $\mu\text{g/L}$ )		35.404	54.390	59.327	87.543
加标量 ( $\mu\text{g/L}$ )		19.8		29.7	
加标回收率 (%)		95.9		95.0	

附表1-4-4-6 固体废物浸出液加标测试数据 (硒)

测试日期: 2011.03

平行号		样品1		样品2	
		样品	加标样品	样品	加标样品
测 定 结 果 ( $\mu\text{g/L}$ )	1	5.086	8.827	11.741	21.189
	2	5.167	8.916	11.893	19.992
	3	5.069	8.815	11.850	21.464
	4	5.036	8.915	11.853	21.946
	5	5.201	8.922	11.536	21.440
	6	5.136	8.967	11.955	21.850
平均值 ( $\mu\text{g/L}$ )		5.116	8.894	11.805	21.314
加标量 ( $\mu\text{g/L}$ )		3.96		9.90	
加标回收率 (%)		95.4		96.0	

附表1-4-4-7 固体废物浸出液加标测试数据 (铋)

测试日期: 2011.03

平行号		样品1		样品2	
		样品	加标样品	样品	加标样品
测 定 结 果 ( $\mu\text{g/L}$ )	1	25.225	44.252	60.506	97.633
	2	24.905	44.257	61.023	97.808
	3	25.035	43.796	60.720	98.828
	4	25.285	44.136	60.032	97.981
	5	24.735	43.850	59.886	97.461
	6	25.535	44.068	59.353	97.701
平均值 ( $\mu\text{g/L}$ )		25.120	44.060	60.253	97.902
加标量 ( $\mu\text{g/L}$ )		19.8		39.6	
加标回收率 (%)		95.7		95.1	

附表1-4-4-8 固体废物浸出液加标测试数据 (锑)

测试日期: 2011.03

平行号		样品1		样品2	
		样品	加标样品	样品	加标样品

测定结果 ( $\mu\text{g/L}$ )	1	29.343	49.369	66.261	98.675
	2	28.782	49.109	66.467	98.110
	3	29.483	49.041	65.961	99.164
	4	29.297	49.476	65.829	98.716
	5	29.937	49.294	66.247	98.266
	6	29.193	49.660	65.582	99.383
	平均值 ( $\mu\text{g/L}$ )	29.339	49.325	66.058	98.719
加标量 ( $\mu\text{g/L}$ )		19.8		34.6	
加标回收率 (%)		100.9		94.4	

## 1.5 台州市环境监测中心站原始测试数据

### 1.5.1 实验室基本情况

附表 1-5-1-1 参加验证的人员情况登记表

姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	从事相关分析工作年限
董春娇	女	30	助工	工业分析	5年

附表1-5-1-2 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（计量/校准状态、量程、灵敏度等）
微波消解仪	WX-4000微波快速消解系统	1010705029	良好
原子荧光计	AF-610D	819	良好
振荡装置	ZD-2	/	良好

附表1-5-1-3 使用试剂及溶剂登记表

名称	生产厂家	规格	备注
盐酸	上海振兴化工二厂 杭州化学试剂有限公司	GR AR	
硝酸	上海振兴化工二厂有限公司	AR	
硼氢化钾	上海强顺化学试剂有限公司	AR	
硫脲	中国医药（集团）上海化学试剂有限公司	AR	
抗坏血酸	江苏强盛化工有限公司	AR	

### 1.5.2 方法检出限

附表1-5-2-1 固体废物浸出液的检出限测试数据

测试日期： 2011.03

平行号	汞	砷	硒	铋	锑
测 定	1	0.009	0.08	0.05	0.03
	2	0.009	0.08	0.06	0.04
	3	0.008	0.07	0.04	0.03

结果 ( $\mu\text{g}/\text{L}$ )	4	0.008	0.09	0.05	0.04	0.36
	5	0.009	0.08	0.06	0.03	0.37
	6	0.009	0.07	0.05	0.03	0.37
	7	0.008	0.07	0.05	0.04	0.36
	8	0.008	0.08	0.06	0.03	0.36
平均值( $\mu\text{g}/\text{L}$ )		0.0089	0.078	0.054	0.033	0.364
标准偏差 $s$ ( $\mu\text{g}/\text{L}$ )		0.0005	0.007	0.0055	0.0052	0.0052
$t \times s$ ( $\mu\text{g}/\text{L}$ )		0.0015	0.021	0.016	0.016	0.016
检出限( $\mu\text{g}/\text{L}$ )		0.002	0.02	0.02	0.02	0.02

附表1-5-2-2 固体废物的检出限测试数据

测试日期: 2011.03

平行号		汞	砷	硒	铋	锑
测定结果 ( $\mu\text{g}/\text{g}$ )	1	0.012	0.06	0.025	0.029	0.037
	2	0.011	0.058	0.023	0.030	0.036
	3	0.012	0.058	0.023	0.029	0.038
	4	0.012	0.058	0.025	0.029	0.037
	5	0.011	0.058	0.028	0.030	0.038
	6	0.012	0.059	0.025	0.029	0.038
	7	0.012	0.060	0.025	0.028	0.037
	8	0.012	0.059	0.028	0.029	0.038
平均值( $\mu\text{g}/\text{g}$ )		0.0118	0.0588	0.0262	0.029	0.037
标准偏差 $s$ ( $\mu\text{g}/\text{g}$ )		0.0005	0.0009	0.0016	0.001	0.001
$t \times s$ ( $\mu\text{g}/\text{g}$ )		0.002	0.003	0.005	0.003	0.003
检出限( $\mu\text{g}/\text{g}$ )		0.002	0.003	0.005	0.003	0.003

注: 固体废物取样以0.5g计。

## 1.5.3 方法精密度

附表1-5-3-1 固体废物浸出液的精密度测试数据

测试日期: 2011.03

平行号		试样 1				
		汞	砷	硒	铋	锑
测定结果 ( $\mu\text{g}/\text{L}$ )	1	0.96	37.1	4.5	24.5	28.8
	2	0.97	37.3	4.6	24.3	28.5
	3	0.95	37.6	4.6	24.7	28.4
	4	0.96	37.1	4.7	24.6	28.7
	5	0.96	36.9	4.6	24.4	28.9
	6	0.98	36.8	4.7	24.5	28.6
平均值( $\mu\text{g}/\text{L}$ )		0.963	37.1	4.6	24.5	28.65
标准偏差 ( $\mu\text{g}/\text{L}$ )		0.010	0.288	0.075	0.141	0.187
相对标准偏差 RSD		1.1%	0.8%	1.6%	6.0%	6.5%

附表1-5-3-2 固体废物浸出液的精密度测试数据

测试日期: 2011.03

平行号		试样 2				
		汞	砷	硒	铋	锑
测定结果 ( $\mu\text{g/L}$ )	1	3.88	61.1	11.5	60.3	64.5
	2	3.95	61.9	11.6	60.1	64.9
	3	3.89	62.1	11.4	60.5	64.4
	4	3.98	61.3	11.5	60.4	64.6
	5	3.92	61.4	11.5	60.3	64.3
	6	3.85	61.6	11.6	60.2	64.4
平均值( $\mu\text{g/L}$ )		3.91	61.6	11.5	60.3	64.5
标准偏差 ( $\mu\text{g/L}$ )		0.047	0.378	0.075	0.141	0.214
相对标准偏差 RSD		1.2%	0.6%	0.6%	2.3%	3.3%

附表1-5-3-3 固体废物的精密度测试数据

测试日期: 2011.03

平行号		GSD-13				
		汞	砷	硒	铋	锑
测定结果 ( $\mu\text{g/g}$ )	1	0.013	2.1	0.045	0.055	0.18
	2	0.012	2.0	0.042	0.058	0.20
	3	0.012	1.9	0.036	0.057	0.21
	4	0.012	2.0	0.042	0.053	0.20
	5	0.010	2.1	0.050	0.051	0.19
	6	0.012	1.9	0.049	0.056	0.22
平均值( $\mu\text{g/g}$ )		0.012	2.0	0.044	0.053	0.20
标准偏差 ( $\mu\text{g/g}$ )		0.001	0.089	0.005	0.003	0.014
相对标准偏差 RSD		8.3%	4.5%	11.8%	5.0%	7.1%

附表1-5-3-4 固体废物的精密度测试数据

测试日期: 2011.03

平行号		GSD-14				
		汞	砷	硒	铋	锑
测定结果 ( $\mu\text{g/g}$ )	1	0.036	16.6	0.144	2.9	2.8
	2	0.038	16.8	0.154	2.8	2.6
	3	0.040	16.8	0.145	2.9	2.7
	4	0.036	17.3	0.143	3.0	2.5
	5	0.039	17.1	0.153	2.7	2.6
	6	0.034	16.9	0.141	3.1	2.4
平均值( $\mu\text{g/g}$ )		0.037	16.9	0.147	2.9	2.6
标准偏差 ( $\mu\text{g/g}$ )		0.002	0.248	0.005	0.141	0.141
相对标准偏差 RSD		6.0%	1.5%	3.7%	4.9%	5.4%

附表1-5-3-5 固体废物的精密度测试数据

测试日期: 2011.03

平行号		ESS-1				
		汞	砷	硒	铋	锑
测定结果 ( $\mu\text{g/g}$ )	1	0.015	10.1	0.086	0.33	0.91
	2	0.016	10.3	0.091	0.34	0.85
	3	0.019	10.2	0.084	0.33	0.90
	4	0.018	10.4	0.083	0.36	0.90
	5	0.018	10.4	0.092	0.35	0.89
	6	0.016	10.5	0.087	0.33	0.83
平均值( $\mu\text{g/g}$ )		0.017	10.3	0.087	0.34	0.88
标准偏差 ( $\mu\text{g/g}$ )		0.002	0.147	0.004	0.013	0.032
相对标准偏差 RSD		9.1%	1.4%	4.2%	3.8%	3.6%

#### 1.5.4 方法准确度

附表1-5-4-1 标准物质测试数据

测试日期: 2011.03

平行号		标准物质 GSD-13				
		汞	砷	硒	铋	锑
测定结果 ( $\mu\text{g/g}$ )	1	0.013	2.1	0.045	0.055	0.18
	2	0.012	2.0	0.042	0.058	0.20
	3	0.012	1.9	0.036	0.057	0.21
	4	0.012	2.0	0.042	0.053	0.20
	5	0.010	2.1	0.050	0.051	0.19
	6	0.012	1.9	0.049	0.056	0.22
平均值 ( $\mu\text{g/g}$ )		0.012	2.0	0.044	0.053	0.20
GSD-13 保证值 ( $\mu\text{g/g}$ )		0.011 $\pm$ 0.002	2.0 $\pm$ 0.2	0.040 $\pm$ 0.011	0.057 $\pm$ 0.010	0.19 $\pm$ 0.05
相对误差 RE(%)		9.1	0	10	-7.02	5.26

附表1-5-4-2 标准物质测试数据

测试日期: 2011.03

平行号		标准物质 GSD-14				
		汞	砷	硒	铋	锑
测定结果 ( $\mu\text{g/g}$ )	1	0.036	16.6	0.144	2.9	2.8
	2	0.038	16.8	0.154	2.8	2.6
	3	0.040	16.8	0.145	2.9	2.7
	4	0.036	17.3	0.143	3.0	2.5
	5	0.039	17.1	0.153	2.7	2.6
	6	0.034	16.9	0.141	3.1	2.4
平均值 ( $\mu\text{g/g}$ )		0.037	16.9	0.147	2.9	2.6
GSD-14 保证值 ( $\mu\text{g/g}$ )		0.037 $\pm$ 0.004	18 $\pm$ 2	0.15	3.0 $\pm$ 0.3	2.7 $\pm$ 0.4
相对误差 RE(%)		0	-6.11	-2.0	-3.33	-3.70

附表1-5-4-3 标准物质测试数据

测试日期: 2011.03

平行号		标准物质 ESS-1				
		汞	砷	硒	铋	锑

测定结果 ( $\mu\text{g/g}$ )	1	0.015	10.1	0.086	0.33	0.91
	2	0.016	10.3	0.091	0.34	0.85
	3	0.019	10.2	0.084	0.33	0.90
	4	0.018	10.4	0.083	0.36	0.90
	5	0.018	10.4	0.092	0.35	0.89
	6	0.016	10.5	0.087	0.33	0.83
	平均值 ( $\mu\text{g/g}$ )	0.017	10.3	0.087	0.34	0.88
ESS-1 保证值 ( $\mu\text{g/g}$ )	0.016 $\pm$ 0.003	10.7 $\pm$ 0.8	0.093 $\pm$ 0.012	0.35	1.0	
相对误差 RE(%)	6.25	-3.74	-6.45	-2.86	-12.0	

附表1-5-4-4 固体废物浸出液加标测试数据 (汞)

测试日期: 2011.03

平行号		样品1		样品2	
		样品	加标样品	样品	加标样品
测 定 结 果 ( $\mu\text{g/L}$ )	1	0.96	1.88	3.88	5.87
	2	0.97	1.90	3.95	5.75
	3	0.95	1.90	3.89	5.86
	4	0.96	1.89	3.98	5.92
	5	0.96	1.92	3.92	5.73
	6	0.98	1.88	3.85	5.66
平均值 ( $\mu\text{g/L}$ )		0.96	1.89	3.91	5.79
加标量 ( $\mu\text{g/L}$ )		1		2	
加标回收率 (%)		93		94	

附表1-5-4-5 固体废物浸出液加标测试数据 (砷)

测试日期: 2011.03

平行号		样品1		样品2	
		样品	加标样品	样品	加标样品
测 定 结 果 ( $\mu\text{g/L}$ )	1	37.1	65.2	61.1	114
	2	37.3	67.8	61.9	111
	3	37.6	65.0	62.1	109
	4	37.1	65.9	61.3	110
	5	36.9	66.2	61.4	116
	6	36.8	65.4	61.6	109
平均值 ( $\mu\text{g/L}$ )		37.1	65.9	61.6	112
加标量 ( $\mu\text{g/L}$ )		30		50	
加标回收率 (%)		96		101	

附表1-5-4-6 固体废物浸出液加标测试数据 (硒)

测试日期: 2011.03

平行号		样品1		样品2	
		样品	加标样品	样品	加标样品
测 定 结 果	1	4.5	8.0	11.5	16.3
	2	4.6	8.2	11.6	16.1
	3	4.6	8.4	11.4	16.0
	4	4.7	8.4	11.5	16.2

(μg/L)	5	4.6	8.4	11.5	16.5
	6	4.7	8.5	11.6	16.3
平均值 (μg/L)		4.6	8.3	11.5	16.2
加标量 (μg/L)		4		5	
加标回收率 (%)		92		94	

附表1-5-4-7 固体废物浸出液加标测试数据 (铋)

测试日期: 2011.03

平行号	样品1		样品2	
	样品	加标样品	样品	加标样品
测 定 结 果 (μg/L)	1	24.5	44.0	60.3
	2	24.3	43.5	60.1
	3	24.7	43.0	60.5
	4	24.6	43.3	60.4
	5	24.4	43.7	60.3
	6	24.5	43.5	60.2
平均值 (μg/L)		24.5	43.5	60.3
加标量 (μg/L)		20		60
加标回收率 (%)		95		94.6

附表1-5-4-8 固体废物浸出液加标测试数据 (锑)

测试日期: 2011.03

平行号	样品1		样品2	
	样品	加标样品	样品	加标样品
测 定 结 果 (μg/L)	1	28.8	47.8	64.5
	2	28.5	48.2	64.9
	3	28.4	48.1	64.4
	4	28.7	48.0	64.6
	5	28.9	47.9	64.3
	6	28.6	48.0	64.4
平均值 (μg/L)		28.65	48.0	64.5
加标量 (μg/L)		20		60
加标回收率 (%)		97		94.5

## 1.6 浙江省舟山海洋生态环境监测站原始测试数据

## 1.6.1 实验室基本情况

附表 1-6-1-1 参加验证的人员情况登记表

姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	从事相关分析工作年限
王艳华	女	29	工程师	化学	6

附表1-6-1-2 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 (计量/校准状态、量程、灵敏度等)

微波消解仪	Multiwave 3000微波样品制备仪	80575603	良好
原子荧光计	AFS-9130双道原子荧光光度计	9130-0811101281	良好
振荡装置	SHZ---22	NJ091107	良好

附表1-6-1-3 使用试剂及溶剂登记表

名称	生产厂家	规格	备注
盐酸	国药集团化学试剂有限公司	优级纯	经蒸馏提纯
硝酸	国药集团化学试剂有限公司	优级纯	
硼氢化钾	国药集团化学试剂有限公司	分析纯	
硫脲	国药集团化学试剂有限公司	分析纯	
抗坏血酸	国药集团化学试剂有限公司	分析纯	

### 1.6.2 方法检出限

附表1-6-2-1 固体废物浸出液的检出限测试数据

测试日期: 2011.03

平行号		汞	砷	硒	铋	锑
测 定 结 果 ( $\mu\text{g/L}$ )	1	0.011	0.03	0.15	0.06	0.00
	2	0.011	0.02	0.16	0.05	0.03
	3	0.011	0.02	0.17	0.06	0.04
	4	0.012	0.01	0.15	0.06	0.08
	5	0.014	0.00	0.15	0.05	0.05
	6	0.012	0.02	0.16	0.07	0.06
	7	0.012	0.03	0.19	0.08	0.02
	8	0.013	0.05	0.16	0.08	0.04
平均值( $\mu\text{g/L}$ )		0.012	0.02	0.16	0.06	0.04
标准偏差 s ( $\mu\text{g/L}$ )		0.001	0.01	0.01	0.01	0.02
t×s ( $\mu\text{g/L}$ )		0.003	0.03	0.03	0.03	0.06
检出限( $\mu\text{g/L}$ )		0.003	0.03	0.03	0.03	0.06

附表1-6-2-2 固体废物的检出限测试数据

测试日期: 2011.03

平行号		汞	砷	硒	铋	锑
测 定 结 果 ( $\mu\text{g/g}$ )	1	0.002	0.006	0.030	0.018	0.003
	2	0.002	0.004	0.032	0.016	0.006
	3	0.002	0.004	0.034	0.017	0.008
	4	0.002	0.002	0.030	0.019	0.013
	5	0.003	0.000	0.030	0.017	0.010
	6	0.002	0.004	0.032	0.015	0.012
	7	0.002	0.006	0.038	0.018	0.004
	8	0.003	0.010	0.032	0.019	0.008

平均值( $\mu\text{g/g}$ )	0.002	0.005	0.032	0.017	0.008
标准偏差 $s$ ( $\mu\text{g/g}$ )	0.0005	0.0030	0.0027	0.0014	0.0035
$t \times s$ ( $\mu\text{g/g}$ )	0.001	0.009	0.008	0.004	0.010
检出限( $\mu\text{g/g}$ )	0.001	0.009	0.008	0.004	0.010

注：固体废物取样以0.5g计。

### 1.6.3 方法精密度

附表1-6-3-1 固体废物浸出液的精密度测试数据

测试日期： 2011.03

平行号		试样 1				
		汞	砷	硒	铋	锑
测定结果 ( $\mu\text{g/g}$ )	1	0.960	34.5	6.02	25.5	31.5
	2	0.967	34.4	6.06	25.8	32.1
	3	0.943	34.2	5.93	25.2	32.4
	4	0.945	35.3	5.90	25.2	30.9
	5	0.953	36.8	5.95	25.8	31.8
	6	0.963	33.9	6.03	25.4	32.1
平均值( $\mu\text{g/L}$ )		0.955	34.8	5.98	25.5	31.8
标准偏差 ( $\mu\text{g/L}$ )		0.010	1.06	0.06	0.27	0.54
相对标准偏差 RSD (%)		1.05	3.05	1.00	1.06	1.70

附表1-6-3-2 固体废物浸出液的精密度测试数据

测试日期： 2011.03

平行号		试样 2				
		汞	砷	硒	铋	锑
测定结果 ( $\mu\text{g/g}$ )	1	3.45	56.1	13.7	58.9	58.4
	2	3.51	57.8	13.7	58.4	58.2
	3	3.28	55.7	13.6	59.6	58.2
	4	3.22	55.7	13.6	60.5	58.9
	5	3.24	55.9	13.7	57.4	58.8
	6	3.20	57.4	14.0	60.5	58.3
平均值( $\mu\text{g/L}$ )		3.32	56.4	13.7	59.2	58.5
标准偏差 ( $\mu\text{g/L}$ )		0.13	0.92	0.15	1.23	0.31
相对标准偏差 RSD (%)		3.92	1.63	1.10	2.08	0.53

附表1-6-3-3 固体废物的精密度测试数据

测试日期： 2011.03

平行号		GSD-13				
		汞	砷	硒	铋	锑

测定结果 ( $\mu\text{g/g}$ )	1	0.011	1.85	0.039	0.054	0.19
	2	0.009	1.86	0.038	0.047	0.20
	3	0.009	1.83	0.040	0.050	0.20
	4	0.010	1.85	0.038	0.047	0.20
	5	0.009	1.84	0.039	0.053	0.21
	6	0.009	1.87	0.037	0.047	0.22
	平均值( $\mu\text{g/g}$ )	0.010	1.85	0.039	0.050	0.20
标准偏差 ( $\mu\text{g/g}$ )	0.001	0.01	0.001	0.003	0.01	
相对标准偏差 RSD (%)	10.0	0.54	2.56	6.00	5.00	

附表1-6-3-4 固体废物的精密度测试数据

测试日期: 2011.03

平行号		GSD-14				
		汞	砷	硒	铋	锑
测定结果 ( $\mu\text{g/g}$ )	1	0.039	18.6	0.147	3.14	2.53
	2	0.038	18.4	0.145	3.20	2.48
	3	0.038	19.0	0.148	3.36	2.58
	4	0.036	18.9	0.149	3.33	2.56
	5	0.037	18.7	0.152	3.28	2.63
	6	0.037	18.5	0.152	3.07	2.61
	平均值( $\mu\text{g/g}$ )	0.038	18.7	0.149	3.23	2.57
标准偏差 ( $\mu\text{g/g}$ )	0.001	0.23	0.003	0.11	0.06	
相对标准偏差 RSD (%)	2.63	1.23	2.01	3.41	2.33	

附表1-6-3-5 固体废物的精密度测试数据

测试日期: 2011.03

平行号		ESS-1				
		汞	砷	硒	铋	锑
测定结果 ( $\mu\text{g/g}$ )	1	0.015	10.1	0.100	0.35	0.93
	2	0.015	9.90	0.096	0.34	0.91
	3	0.016	10.1	0.093	0.35	0.90
	4	0.015	9.90	0.094	0.35	0.91
	5	0.015	10.1	0.099	0.34	0.91
	6	0.016	10.0	0.099	0.35	0.95
	平均值( $\mu\text{g/g}$ )	0.015	10.0	0.100	0.35	0.92
标准偏差 ( $\mu\text{g/g}$ )	0.0005	0.10	0.003	0.005	0.02	
相对标准偏差 RSD (%)	3.33	1.00	3.00	1.43	2.17	

## 1.6.4 方法准确度

附表1-6-4-1 标准物质测试数据

测试日期: 2011.03

平行号		标准物质 GSD-13				
		汞	砷	硒	铋	锑
测定结果 ( $\mu\text{g/g}$ )	1	0.011	1.85	0.039	0.054	0.19
	2	0.009	1.86	0.038	0.047	0.20
	3	0.009	1.83	0.040	0.050	0.20
	4	0.010	1.85	0.038	0.047	0.20
	5	0.009	1.84	0.039	0.053	0.21
	6	0.009	1.87	0.037	0.047	0.22
平均值 ( $\mu\text{g/g}$ )		0.010	1.85	0.039	0.050	0.20
GSD-13 保证值 ( $\mu\text{g/g}$ )		0.011 $\pm$ 0.002	2.0 $\pm$ 0.2	0.040 $\pm$ 0.011	0.057 $\pm$ 0.010	0.19 $\pm$ 0.05
相对误差 RE(%)		-9.09	-7.50	-2.50	-12.3	5.26

附表1-6-4-2 标准物质测试数据

测试日期: 2011.03

平行号		标准物质 GSD-14				
		汞	砷	硒	铋	锑
测定结果 ( $\mu\text{g/g}$ )	1	0.039	18.6	0.147	3.14	2.53
	2	0.038	18.4	0.145	3.20	2.48
	3	0.038	19.0	0.148	3.26	2.58
	4	0.036	18.9	0.149	3.23	2.56
	5	0.037	18.7	0.152	3.28	2.63
	6	0.037	18.5	0.152	3.27	2.61
平均值 ( $\mu\text{g/g}$ )		0.038	18.7	0.149	3.23	2.57
GSD-14 保证值 ( $\mu\text{g/g}$ )		0.037 $\pm$ 0.004	18 $\pm$ 2	0.15	3.0 $\pm$ 0.3	2.7 $\pm$ 0.4
相对误差 RE(%)		2.70	3.89	-0.67	7.67	-4.81

附表1-6-4-3 标准物质测试数据

测试日期: 2011.03

平行号		标准物质 ESS-1				
		汞	砷	硒	铋	锑
测定结果 ( $\mu\text{g/g}$ )	1	0.015	10.1	0.100	0.35	0.93
	2	0.015	9.90	0.096	0.34	0.91
	3	0.016	10.1	0.093	0.35	0.90
	4	0.015	9.90	0.094	0.35	0.91
	5	0.015	10.1	0.099	0.34	0.91
	6	0.016	10.0	0.099	0.35	0.95
平均值 ( $\mu\text{g/g}$ )		0.015	10.0	0.100	0.35	0.92
ESS-1 保证值 ( $\mu\text{g/g}$ )		0.016 $\pm$ 0.003	10.7 $\pm$ 0.8	0.093 $\pm$ 0.012	0.35	1.0
相对误差 RE(%)		-6.25	-6.54	7.53	0.00	-8.00

附表1-6-4-4 固体废物浸出液加标测试数据 (汞)

测试日期: 2011.03

平行号		样品1		样品2	
		样品	加标样品	样品	加标样品
测	1	0.960	2.01	3.45	4.22

定 结 果 ( $\mu\text{g/L}$ )	2	0.967	1.98	3.51	4.16
	3	0.943	2.00	3.28	4.32
	4	0.945	1.95	3.22	4.20
	5	0.953	1.93	3.24	4.44
	6	0.963	1.92	3.20	4.13
	平均值 ( $\mu\text{g/L}$ )	0.955	1.96	3.32	4.24
加标量 ( $\mu\text{g/L}$ )		1.00		1.00	
加标回收率 (%)		100		92.0	

附表1-6-4-5 固体废物浸出液加标测试数据(砷)

测试日期: 2011.03

平行号		样品1		样品2	
		样品	加标样品	样品	加标样品
测 定 结 果 ( $\mu\text{g/L}$ )	1	34.5	83.9	56.1	102
	2	34.4	89.5	57.8	102
	3	34.2	90.5	55.7	107
	4	35.3	93.2	55.7	110
	5	36.8	89.9	55.9	105
	6	33.9	89.7	57.4	103
平均值 ( $\mu\text{g/L}$ )		34.8	89.4	56.4	105
加标量 ( $\mu\text{g/L}$ )		50.0		50.0	
加标回收率 (%)		109		97.2	

附表1-6-4-6 固体废物浸出液加标测试数据(硒)

测试日期: 2011.03

平行号		样品1		样品2	
		样品	加标样品	样品	加标样品
测 定 结 果 ( $\mu\text{g/L}$ )	1	6.02	9.95	13.7	18.3
	2	6.06	9.90	13.7	17.7
	3	5.93	10.1	13.6	17.6
	4	5.90	9.88	13.6	17.8
	5	5.95	9.80	13.7	17.7
	6	6.03	9.80	14.0	18.5
平均值 ( $\mu\text{g/L}$ )		5.98	9.90	13.7	17.9
加标量 ( $\mu\text{g/L}$ )		4.00		4.00	
加标回收率 (%)		98.0		105	

附表1-6-4-7 固体废物浸出液加标测试数据(铋)

测试日期: 2011.03

平行号		样品1		样品2	
		样品	加标样品	样品	加标样品
测 定 结 果 ( $\mu\text{g/L}$ )	1	25.5	44.0	58.9	101
	2	25.8	42.8	58.4	93.2
	3	25.2	43.5	59.6	94.4
	4	25.2	46.1	60.5	98.6
	5	25.8	42.3	57.4	98.0

	6	25.4	44.0	60.5	98.8
平均值 (μg/L)		25.5	43.8	59.2	97.3
加标量 (μg/L)		20.0		40.0	
加标回收率 (%)		91.5		95.2	

附表1-6-4-8 固体废物浸出液加标测试数据 (锑)

测试日期: 2011.03

平行号		样品1		样品2	
		样品	加标样品	样品	加标样品
测 定 结 果 (μg/L)	1	31.5	52.8	58.4	113
	2	32.1	47.8	58.2	110
	3	32.4	52.7	58.2	110
	4	30.9	52.1	58.9	115
	5	31.8	52.7	58.8	115
	6	32.1	50.7	58.3	111
平均值 (μg/L)		31.8	51.5	58.5	112
加标量 (μg/L)		20.0		50.0	
加标回收率 (%)		98.5		107	

## 2 方法验证数据汇总

### 2.1 实验室基本情况

附表 2-2-1-1 参加验证的人员情况登记表

实验室编号	姓名	性别	年龄	职务或职称	参加分析 工作年份
1	张罡	女	38	工程师	14 年
2	张海燕	女	42	高级工程师	26 年
2	林琳	女	41	高级工程师	5 年
3	余卫娟	女	28	——	1 年
3	李莉	女	31	助工	2 年
4	丁亮	男	28	助工	5 年
4	吴永杭	男	36	工程师	10 年
5	董春娇	女	30	助工	5 年
6	王艳华	女	29	工程师	6 年

附表 2-2-1-2 使用仪器情况登记表

实验室编号	仪器名称	规格型号	仪器编号	性能状况
1	微波消解仪	ETHOS	129571+0612000092	良好
1	原子荧光计	AFS-830	406150	良好
1	振荡装置	KS	2431	良好
2	微波消解仪	Ethos TC	127404	良好
2	原子荧光计	AFS-830 双道原子荧光光度计	830-0109133	良好
2	振荡装置	往复式摇床		良好
3	微波消解仪	MARS	BA601050	良好
3	原子荧光计	AFS-830	830-0402111	良好
3	振荡装置	SHZ-22	—	良好
4	微波消解仪	CEM MARS5	26517	良好
4	原子荧光计	AFS-230E	24184	良好
4	振荡装置	REAX 20	541-20008-00-2	良好
5	微波消解仪	WX-4000微波快速消解系统	1010705029	良好
5	原子荧光计	AF-610D	819	良好
5	振荡装置	ZD-2	/	良好
6	微波消解仪	Multiwave 3000微波样品制备仪	80575603	良好
6	原子荧光计	AFS-9130双道原子荧光光度计	9130-0811101281	良好
6	振荡装置	SHZ---22	NJ091107	良好

附表 2-2-1-3 使用试剂及溶剂登记表

实验室编号	名称	规格型号	生产厂家
1	盐酸	优级纯	国药集团化学试剂有限公司

	硝酸 硼氢化钾 硫脲 抗坏血酸	优级纯 ≥95% 分析纯 分析纯	国药集团化学试剂有限公司 中国医药（集团）上海化学试剂公司 宁波市化学试剂有限公司 国药集团化学试剂有限公司
2	盐酸 硝酸 硼氢化钾 硫脲 抗坏血酸	优级纯 优级纯 分析纯 分析纯 分析纯	南京化学试剂有限公司 国药集团化学试剂有限公司 国药集团化学试剂有限公司 上海申汕化工有限公司 南京化学试剂有限公司
	盐酸 硝酸 硼氢化钾 硫脲 抗坏血酸	优级纯 优级纯 分析纯 分析纯 分析纯	浙江中星化工试剂有限公司 国药集团化学试剂有限公司 天津市化学试剂研究所 宁波市化学试剂厂 杭州化学试剂有限公司
	盐酸 硝酸 硼氢化钾 硫脲 抗坏血酸	500mL 500mL 100g 500g 25g	天津科密欧化学试剂有限公司 天津昌茂化学试剂厂 上海精胜精细化工科技有限公司 无锡医药采购供应站 上海慧兴生化试剂有限公司
	盐酸 硝酸 硼氢化钾 硫脲 抗坏血酸	优级纯 分析纯 分析纯 分析纯 分析纯 分析纯	上海振兴化工二厂 杭州化学试剂有限公司 上海振兴化工二厂有限公司 上海强顺化学试剂有限公司 中国医药（集团）上海化学试剂有限公司 江苏强盛化工有限公司
	盐酸 硝酸 硼氢化钾 硫脲 抗坏血酸	优级纯 优级纯 分析纯 分析纯	国药集团化学试剂有限公司 国药集团化学试剂有限公司 国药集团化学试剂有限公司 国药集团化学试剂有限公司

	抗坏血酸	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
--	------	-----	--------------

## 2.2 方法检出限、测定下限汇总

附表 2-2-2-1 固体废物浸出液的检出限、测定下限汇总表 (单位:  $\mu\text{g/L}$ )

实验室号			1	2	3	4	5	6	结论
元素	汞	检出限	0.02	0.02	0.02	0.01	0.002	0.003	0.02
		测定下限	0.08	0.08	0.08	0.04	0.008	0.012	0.08
	砷	检出限	0.10	0.10	0.03	0.05	0.02	0.03	0.10
		测定下限	0.40	0.40	0.12	0.20	0.08	0.12	0.40
	硒	检出限	0.10	0.10	0.06	0.06	0.02	0.03	0.10
		测定下限	0.40	0.40	0.24	0.24	0.08	0.12	0.40
	铋	检出限	0.10	0.10	0.09	0.05	0.02	0.03	0.10
		测定下限	0.40	0.40	0.36	0.20	0.08	0.12	0.40
	锑	检出限	0.10	0.10	0.09	0.05	0.02	0.06	0.10
		测定下限	0.40	0.40	0.36	0.20	0.05	0.24	0.40

附表 2-2-2-2 固体废物的检出限、测定下限汇总表 (单位:  $\mu\text{g/g}$ )

实验室号			1	2	3	4	5	6	结论
元素	汞	检出限	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.001	0.002
		测定下限	0.008	0.008	0.008	0.008	0.008	0.004	0.008
	砷	检出限	0.004	0.01	0.009	0.01	0.003	0.009	0.01
		测定下限	0.016	0.04	0.036	0.04	0.012	0.036	0.04
	硒	检出限	0.004	0.01	0.009	0.01	0.005	0.008	0.01
		测定下限	0.016	0.04	0.036	0.04	0.020	0.032	0.04

	铋	检出限	0.004	0.01	0.009	0.01	0.003	0.004	0.01
		测定下限	0.016	0.04	0.036	0.04	0.012	0.016	0.04
	锑	检出限	0.003	0.01	0.009	0.01	0.003	0.01	0.01
		测定下限	0.012	0.04	0.036	0.04	0.012	0.04	0.04

### 2.3 方法精密度数据汇总

附表 2-2-3-1 固体废物浸出液的精密度 (汞) 测试数据汇总表 (单位:  $\mu\text{g/L}$ )

实验室号	试样 (含量) 1			试样 (含量) 2		
	$\bar{X}_i$	$S_i$	RSDi	$\bar{X}_i$	$S_i$	RSDi
1	0.98	0.034	0.035	3.96	0.130	0.033
2	1.11	0.0327	0.029	4.36	0.133	0.031
3	1.04	0.02	0.019	4.06	0.03	0.007
4	1.027	0.0175	0.017	4.022	0.025	0.0062
5	0.963	0.010	0.011	3.91	0.047	0.012
6	0.955	0.010	0.011	3.32	0.13	0.039
$\bar{x}$	1.0125			3.94		
$S'$	0.059			0.342		
$RSD'$	5.83			8.68		
重复性限 $r$	0.064			0.27		
再现性限 $R$	0.175			0.936		

附表 2-2-3-2 固体废物浸出液的精密度 (砷) 测试数据汇总表 (单位:  $\mu\text{g/L}$ )

实验室号	试样 (含量) 1			试样 (含量) 2		
	$\bar{X}_i$	$S_i$	RSDi	$\bar{X}_i$	$S_i$	RSDi
1	36.1	0.394	0.011	59.1	1.682	0.028

2	35.3	0.519	0.015	62.3	0.885	0.014
3	35.99	0.05	0.001	59.81	0.47	0.008
4	35.404	0.5853	0.0165	59.327	0.8845	0.0149
5	37.1	0.288	0.008	61.6	0.378	0.006
6	34.8	1.06	0.031	56.4	0.92	0.0163
$\bar{x}$	35.78			59.76		
$S'$	0.803			2.086		
$RSD'$	2.24			3.49		
重复性限 r	1.54			2.71		
再现性限 R	2.93			5.996		

附表 2-2-3-3 固体废物浸出液的精密度 (硒) 测试数据汇总表 (单位:  $\mu\text{g/L}$ )

实验室号	试样 (含量) 1			试样 (含量) 2		
	$\bar{X}_i$	$S_i$	RSDi	$\bar{X}_i$	$S_i$	RSDi
1	4.9	0.234	0.048	11.9	0.641	0.054
2	5.07	0.073	0.014	11.9	0.103	0.009
3	5.01	0.03	0.006	12.0	0.09	0.008
4	5.16	0.628	0.0123	11.805	0.149	0.013
5	4.6	0.075	0.016	11.5	0.075	0.006
6	5.98	0.06	0.01	13.7	0.15	0.011
$\bar{x}$	5.12			12.13		
$S'$	0.46			0.86		
$RSD'$	8.98			7.09		
重复性限 r	0.78			0.79		
再现性限 R	1.48			2.51		

附表 2-2-3-4 固体废物浸出液的精密度 (铋) 测试数据汇总表 (单位:  $\mu\text{g/L}$ )

实验室号	试样 (含量) 1	试样 (含量) 2

	$\bar{X}_i$	$S_i$	RSDi	$\bar{X}_i$	$S_i$	RSDi
1	25.0	0.286	0.011	60.0	1.553	0.026
2	24.9	0.288	0.012	58.8	0.917	0.016
3	25.09	0.09	0.004	59.96	0.12	0.002
4	25.12	0.2871	0.011	60.253	0.6113	0.010
5	24.5	0.141	0.06	60.3	0.141	0.023
6	25.5	0.27	0.011	59.2	1.23	0.021
$\bar{x}$	25.02			59.75		
$S'$	0.33			0.61		
$RSD'$	1.32			1.02		
重复性限 r	0.67			0.01		
再现性限 R	1.10			2.467		

附表 2-2-3-5 固体废物浸出液的精密度 (锑) 测试数据汇总表 (单位:  $\mu\text{g/L}$ )

实验室号	试样 (含量) 1			试样 (含量) 2		
	$\bar{X}_i$	$S_i$	RSDi	$\bar{X}_i$	$S_i$	RSDi
1	30.2	0.489	0.016	64.0	0.954	0.015
2	28.2	0.842	0.03	63.8	1.43	0.022
3	29.65	0.43	0.015	65.17	0.26	0.004
4	29.339	0.3773	0.013	66.058	0.3264	0.0049
5	28.65	0.187	0.065	64.5	0.2114	0.033
6	31.8	0.54	0.017	58.5	0.31	0.0053
$\bar{x}$	29.64			63.67		
$S'$	1.27			2.66		
$RSD'$	4.28			4.18		
重复性限 r	1.45			2.07		

再现性限 R	3.79	7.80
--------	------	------

附表 2-2-3-6 固体废物的精密度 (汞) 测试数据汇总表 (单位:  $\mu\text{g/g}$ )

实验室号	GSD-13			GSD-14			ESS-1		
	$\bar{X}_i$	$S_i$	RSDi	$\bar{X}_i$	$S_i$	RSDi	$\bar{X}_i$	$S_i$	RSDi
1	0.012	0.00075	0.063	0.039	0.00075	0.019	0.017	0.0009	0.053
2	0.010	0.00041	0.041	0.04	0.0012	0.029	0.017	0.00075	0.044
3	0.009	0.0005	0.055	0.035	0.002	0.005	0.015	0.001	0.094
4	0.01	0.0005	0.052	0.038	0.0004	0.011	0.016	0.0004	0.026
5	0.012	0.001	0.083	0.037	0.002	0.06	0.017	0.002	0.091
6	0.01	0.001	0.10	0.038	0.001	0.026	0.015	0.0005	0.033
$\bar{x}$	0.011			0.038			0.016		
$S'$	0.0012			0.0017			0.00098		
$RSD'$	10.91			4.47			6.13		
重复性限 r	0.0021			0.0038			0.0030		
再现性限 R	0.00393			0.00594			0.0039		

附表 2-2-3-7 固体废物的精密度 (砷) 测试数据汇总表 (单位:  $\mu\text{g/g}$ )

实验室号	GSD-13			GSD-14			ESS-1		
	$\bar{X}_i$	$S_i$	RSDi	$\bar{X}_i$	$S_i$	RSDi	$\bar{X}_i$	$S_i$	RSDi
1	1.9	0.0753	0.04	18.9	0.8329	0.044	10.8	0.1414	0.13
2	2.2	0.516	0.023	17.0	0.632	0.037	11.3	0.121	0.011
3	1.86	0.04	0.019	16.25	0.33	0.02	10.4	0.14	0.013
4	1.85	0.01	0.0054	18.7	0.23	0.0123	10.0	0.10	0.01
5	2.0	0.089	0.045	16.9	0.248	0.015	10.3	0.147	0.014
6	2.104	0.0148	0.007	18.643	0.2553	0.014	10.795	0.2049	0.019
$\bar{x}$	1.99			17.73			10.60		

$S'$	0.14	1.145	0.46
$RSD'$	7.04	6.46	4.34
重复性限 $r$	0.61	1.34	0.41
再现性限 $R$	0.685	3.54	1.28

附表 2-2-3-8 固体废物的精密度 (硒) 测试数据汇总表 (单位:  $\mu\text{g/g}$ )

实验室号	GSD-13			GSD-14			ESS-1		
	$\bar{X}_i$	$S_i$	RSDi	$\bar{X}_i$	$S_i$	RSDi	$\bar{X}_i$	$S_i$	RSDi
1	0.037	0.0018	0.049	0.13	0.0147	0.011	0.095	0.0017	0.018
2	0.044	0.00152	0.034	0.168	0.00504	0.03	0.098	0.00306	0.031
3	0.032	0.002	0.062	0.13	0.01	0.077	0.088	0.003	0.029
4	0.039	0.001	0.026	0.149	0.003	0.020	0.10	0.003	0.03
5	0.044	0.005	0.012	0.147	0.005	0.037	0.087	0.004	0.042
6	0.039	0.001	0.0256	0.149	0.003	0.020	0.1	0.003	0.03
$\bar{x}$	0.039			0.146			0.095		
$S'$	0.0045			0.0157			0.0059		
$RSD'$	11.54			10.75			6.21		
重复性限 $r$	0.007			0.022			0.0085		
再现性限 $R$	0.07			0.04			0.018		

附表 2-2-3-9 固体废物的精密度 (铋) 测试数据汇总表 (单位:  $\mu\text{g/g}$ )

实验室号	GSD-13			GSD-14			ESS-1		
	$\bar{X}_i$	$S_i$	RSDi	$\bar{X}_i$	$S_i$	RSDi	$\bar{X}_i$	$S_i$	RSDi
1	0.053	0.0014	0.026	2.95	0.1049	0.036	0.36	0.01169	0.032
2	0.055	0.00121	0.022	3.1	0.0548	0.018	0.37	0.00753	0.02
3	0.052	0.004	0.079	2.86	0.07	0.024	0.32	0.012	0.038

4	0.050	0.003	0.06	3.23	0.11	0.034	0.35	0.005	0.014
5	0.053	0.003	0.05	2.9	0.141	0.049	0.34	0.013	0.038
6	0.058	0.0013	0.0218	3.12	0.0348	0.011	0.341	0.0019	0.0056
$\bar{x}$	0.054			3.03			0.347		
$S'$	0.0027			0.154			0.017		
$RSD'$	5.00			5.08			4.90		
重复性限 r	0.12			0.26			0.026		
再现性限 R	0.137			0.47			0.054		

附表 2-2-3-10 固体废物的精密度 (锑) 测试数据汇总表 (单位:  $\mu\text{g/g}$ )

实验室号	GSD-13			GSD-14			ESS-1		
	$X_i$	$S_i$	RSDi	$X_i$	$S_i$	RSDi	$X_i$	$S_i$	RSDi
1	0.16	0.00753	0.047	2.67	0.1211	0.045	1.07	0.1033	0.097
2	0.16	0.00516	0.032	2.6	0.816	0.031	0.88	0.0147	0.017
3	0.16	0.01	0.062	2.37	0.04	0.017	0.85	0.049	0.058
4	0.20	0.01	0.05	2.57	0.06	0.0233	0.92	0.02	0.022
5	0.20	0.014	0.071	2.6	0.141	0.054	0.88	0.032	0.036
6	0.209	0.003	0.015	2.804	0.0339	0.012	0.965	0.0196	0.020
$\bar{x}$	0.182			2.60			0.928		
$S'$	0.024			0.142			0.080		
$RSD'$	13.19			5.46			8.62		
重复性限 r	0.025			0.96			0.14		
再现性限 R	0.07			0.96			0.26		

## 2.4 方法准确度数据汇总

附表 2-2-4-1 固体废物浸出液实际样品 (汞) 加标测试数据汇总表 (单位:  $\mu\text{g/L}$ )

实验室号	试样 1	试样 2

	P <sub>i</sub>	P <sub>i</sub>
1	92.0	96.0
2	108.0	111.0
3	95.0	104.0
4	101.6	95.9
5	93.0	94.0
6	100.0	92.0
$\bar{P}$	98.27	98.8
$S_{\bar{P}}$	6.11	7.23
$\bar{P} \pm 2 S_{\bar{P}}$	98. 27±12.22	98.8±14.46

附表 2-2-4-2 固体废物浸出液实际样品（砷）加标测试数据汇总表 (单位:  $\mu\text{g/L}$ )

实验室号	试样 1	试样 2
	P <sub>i</sub>	P <sub>i</sub>
1	97.0	95.2
2	96.8	89.7
3	93.5	93.3
4	95.9	95.0
5	96.0	101.0
6	109.0	97.2
$\bar{P}$	98.0	95.2
$S_{\bar{P}}$	5.52	3.78
$\bar{P} \pm 2 S_{\bar{P}}$	98.0±11.04	95.2±7.56

附表 2-2-4-3 固体废物浸出液实际样品（硒）加标测试数据汇总表 (单位:  $\mu\text{g/L}$ )

实验室号	试样 1	试样 2
	$P_i$	$P_i$
1	95.0	91.0
2	98.3	96.3
3	98.2	98.8
4	95.4	96.0
5	92.0	94.0
6	98.0	105.0
$\bar{P}$	96.2	96.9
$S_{\bar{P}}$	2.50	4.77
$\bar{P} \pm 2 S_{\bar{P}}$	$96.2 \pm 5.0$	$96.9 \pm 9.54$

附表 2-2-4-4 固体废物浸出液实际样品（铋）加标测试数据汇总表 (单位:  $\mu\text{g/L}$ )

实验室号	试样 1	试样 2
	$P_i$	$P_i$
1	93.5	94.7
2	102.0	101.0
3	102.0	94.9
4	95.7	95.1
5	95.0	94.6
6	91.5	95.2
$\bar{P}$	96.6	95.9
$S_{\bar{P}}$	4.41	2.50
$\bar{P} \pm 2 S_{\bar{P}}$	$96.6 \pm 8.82$	$95.2 \pm 5.0$

附表 2-2-4-5 固体废物浸出液实际样品（锑）加标测试数据汇总表 (单位:  $\mu\text{g/L}$ )

实验室号	试样 1	试样 2
	$P_i$	$P_i$
1	94.0	94.7
2	96.7	105.0
3	100.0	97.0
4	109.0	94.4
5	97.0	94.5
6	98.5	107.0
$\bar{P}$	99.2	99.8
$S_{\bar{P}}$	5.20	5.72
$\bar{P} \pm 2 S_{\bar{P}}$	$99.2 \pm 10.4$	$99.8 \pm 11.48$

附表 2-2-4-6 固体废物有证标准物质/标准样品(汞) 测试数据汇总表 (单位:  $\mu\text{g/g}$ )

实验室号	GSD—13		GSD—14		ESS—1	
	$\bar{x}_i$	$RE_i$	$\bar{x}_i$	$RE_i$	$\bar{x}_i$	$RE_i$
1	0.012	9.09	0.039	5.13	0.017	6.25
2	0.010	-9.1	0.04	8.1	0.017	6.2
3	0.009	-18.1	0.035	-5.4	0.015	-6.2
4	0.01	9.09	0.038	2.7	0.016	0
5	0.012	9.1	0.037	0	0.017	6.25
6	0.01	-9.09	0.038	2.7	0.015	-6.25
$\bar{RE}$	-1.52		2.21		1.04	
$S_{\bar{RE}}$	12.04		4.62		6.12	
$\bar{RE} \pm 2 S_{\bar{RE}}$	$-1.52 \pm 24.08$		$2.21 \pm 9.24$		$1.04 \pm 12.24$	

附表 2-2-4-7 固体废物有证标准物质/标准样品(砷) 测试数据汇总表 (单位:  $\mu\text{g/g}$ )

实验室号	GSD—13		GSD—14		ESS—1	
	$\bar{x}_i$	$RE_i$	$\bar{x}_i$	$RE_i$	$\bar{x}_i$	$RE_i$
1	1.9	5.0	18.9	5.0	10.8	0.93
2	2.2	10	17	−5.6	11.3	5.6
3	1.86	−7.0	11.2	−9.7	10.4	−2.8
4	2.104	5.20	18.643	3.57	10.795	0.89
5	2.0	0	16.9	−6.11	10.3	−3.74
6	1.85	−7.5	18.7	3.89	10	−6.54
$\bar{RE}$	0.95		−1.50		−0.94	
$S_{\bar{RE}}$	7.10		6.36		4.30	
$\bar{RE} \pm 2 S_{\bar{RE}}$	$0.95 \pm 14.20$		$−1.50 \pm 12.72$		$−0.94 \pm 8.60$	

附表 2-2-4-8 固体废物有证标准物质/标准样品（硒）测试数据汇总表 (单位:  $\mu\text{g/g}$ )

实验室号	GSD—13		GSD—14		ESS—1	
	$\bar{x}_i$	$RE_i$	$\bar{x}_i$	$RE_i$	$\bar{x}_i$	$RE_i$
1	0.037	7.5	0.13	13.3	0.095	2.15
2	0.044	10	0.17	13.3	0.098	5.4
3	0.032	−20	0.13	−13.3	0.088	−5.4
4	0.047	17.5	0.146	2.67	0.096	3.23
5	0.044	10	0.147	−2.0	0.087	−6.45
6	0.039	−2.50	0.149	−0.67	0.10	7.53
$\bar{RE}$	3.75		2.22		1.08	
$S_{\bar{RE}}$	13.30		10.13		5.74	
$\bar{RE} \pm 2 S_{\bar{RE}}$	$3.75 \pm 26.6$		$2.22 \pm 20.26$		$1.08 \pm 11.48$	

附表 2-2-4-9 固体废物有证标准物质/标准样品（铋）测试数据汇总表 (单位:  $\mu\text{g/g}$ )

实验室号	GSD—13		GSD—14		ESS—1	
	$\bar{x}_i$	$RE_i$	$\bar{x}_i$	$RE_i$	$\bar{x}_i$	$RE_i$
1	0.053	7.02	2.95	1.7	0.36	2.86
2	0.055	−3.5	3.1	3.33	0.37	5.7
3	0.052	−8.8	2.86	−4.7	0.32	−8.6
4	0.058	1.75	3.121	4.03	0.341	2.57
5	0.053	−7.02	2.9	−3.33	0.34	−2.86
6	0.050	−12.3	3.23	7.67	0.35	0
$\bar{RE}$	−3.81		1.45		−0.06	
$S_{\bar{RE}}$	7.15		4.68		5.06	
$\bar{RE} \pm 2 S_{\bar{RE}}$	$−3.81 \pm 14.30$		$1.45 \pm 9.36$		$−0.06 \pm 10.12$	

附表 2-2-4-10 固体废物有证标准物质/标准样品 (锑) 测试数据汇总表 (单位:  $\mu\text{g/g}$ )

实验室号	GSD—13		GSD—14		ESS—1	
	$\bar{x}_i$	$RE_i$	$\bar{x}_i$	$RE_i$	$\bar{x}_i$	$RE_i$
1	0.16	15.8	2.67	1.1	1.07	7.0
2	0.16	−15.8	2.6	−3.7	0.88	−12.0
3	0.16	−15.8	2.37	−12.2	0.85	−15.0
4	0.209	10.0	2.804	3.85	0.965	3.50
5	0.20	5.26	2.6	−3.70	0.88	−12.0
6	0.20	5.26	2.57	−4.81	0.92	−0.8
$\bar{RE}$	0.8		−3.24		−4.88	
$S_{\bar{RE}}$	13.42		4.52		9.30	
$\bar{RE} \pm 2 S_{\bar{RE}}$	$0.8 \pm 26.84$		$−3.24 \pm 9.04$		$−4.88 \pm 18.60$	

## 2.5 方法验证结论

(1) 验证过程中 6 家实验室未报告异常值的情况。

(2) 6 家实验室分别测定的检出限、精密度和准确度试验汇总结果, 见附表 2-2-5-1、附表 2-2-5-2 和附表 2-2-5-3。

(3) 该方法具有较好的重复性和再现性, 方法各项特性指标达到预期要求。

附表 2-2-5-1 固体废物浸出液、固体废物的检出限、测定下限

元素名称		固体废物浸出液 ( $\mu\text{g}/\text{L}$ )	固体废物 ( $\mu\text{g}/\text{g}$ )
汞	检出限	0.02	0.002
	测定下限	0.08	0.008
砷	检出限	0.10	0.01
	测定下限	0.40	0.04
硒	检出限	0.10	0.01
	测定下限	0.40	0.04
铋	检出限	0.10	0.01
	测定下限	0.40	0.04
锑	检出限	0.10	0.01
	测定下限	0.40	0.04

附表 2-2-5-2 固体废物浸出液 方法精密度和准确度

元素名称	平均值 ( $\mu\text{g}/\text{L}$ )	实验室内 相对标准 偏差 (%)	实验室间 相对标准 偏差 (%)	重复性 限 $r$ ( $\mu\text{g}/\text{L}$ )	再现性 限 $R$ ( $\mu\text{g}/\text{L}$ )	加标回收率 (%)	加标回收率 最终值 (%)
汞	1.01	1.05~3.50	5.83	0.06	0.18	92.0~108.0	98.27±12.22
	3.94	0.70~3.92	8.68	0.27	0.94	92.0~111.0	98.8±14.46
砷	35.78	0.10~3.05	2.24	1.54	2.93	93.5~109.0	98.0±11.04
	59.76	0.60~2.80	3.49	2.71	5.99	93.3~101.0	95.2±7.56
硒	5.12	0.60~4.80	8.98	0.78	1.48	92.0~98.3	96.2±5.0
	12.13	0.60~5.40	7.09	0.79	2.51	91.0~105.0	96.9±9.54
铋	25.02	0.40~6.99	1.32	0.67	1.10	91.5~102.0	96.6±8.82
	59.75	0.20~2.60	1.02	0.01	2.47	94.6~101.0	95.2±5.0
锑	29.64	1.29~6.50	4.28	1.45	3.79	94.0~109.0	99.2±10.4
	63.67	0.40~3.30	4.18	2.07	7.80	94.4~107.0	99.8±11.48

附表 2-2-5-3 固体废物 方法精密度和准确度

元素名称	平均值 ( $\mu\text{g/g}$ )	保证值 ( $\mu\text{g/g}$ )	实验室内 相对标准 偏差 (%)	实验室间 相对标准 偏差 (%)	重复 性限 r ( $\mu\text{g/g}$ )	再现 性限 R ( $\mu\text{g/g}$ )	相对 误差 (%)	相对误差 最终值 (%)
汞	0.011	0.011 $\pm$ 0.002	4.10~10.0	10.91	0.002	0.004	-18.1~9.10	-1.52 $\pm$ 24.08
	0.038	0.037 $\pm$ 0.004	1.08~6.00	4.47	0.004	0.006	-5.40~8.10	2.21 $\pm$ 9.24
	0.016	0.016 $\pm$ 0.003	2.59~9.40	6.13	0.003	0.004	-6.25~6.25	1.04 $\pm$ 12.24
砷	1.99	2.0 $\pm$ 0.2	0.54~11.8	7.04	0.61	0.69	-7.50~10.0	0.95 $\pm$ 14.20
	17.73	18 $\pm$ 2	1.23~4.40	6.46	1.34	3.54	-9.70~5.00	-1.50 $\pm$ 12.72
	10.6	10.7 $\pm$ 0.8	1.00~1.90	4.34	0.41	1.28	-6.54~5.60	-0.94 $\pm$ 8.60
硒	0.039	0.04 $\pm$ 0.011	2.60~7.90	11.54	0.007	0.07	-20.0~17.50	3.75 $\pm$ 26.6
	0.146	0.15	2.01~7.70	10.75	0.02	0.04	-13.3~13.3	2.22 $\pm$ 20.26
	0.095	0.093 $\pm$ 0.012	0.78~4.20	6.21	0.009	0.02	-6.45~7.53	1.08 $\pm$ 11.48
铋	0.054	0.057 $\pm$ 0.01	2.20~7.90	5.00	0.15	0.14	-12.3~7.02	-3.81 $\pm$ 14.30
	3.03	3.0 $\pm$ 0.3	1.11~4.90	5.08	0.26	0.47	-4.70~7.67	1.45 $\pm$ 9.36
锑	0.182	0.19 $\pm$ 0.05	1.45~7.10	13.19	0.03	0.07	-15.8~15.8	0.8 $\pm$ 26.84
	2.6	2.7 $\pm$ 0.4	1.21~5.40	5.46	0.96	0.96	-12.2~3.85	-3.24 $\pm$ 9.04
	0.928	1.0	1.70~9.70	8.62	0.14	0.26	-12.0~7.00	-4.88 $\pm$ 18.60