

附件 7

《固体废物 总铬的测定 石墨炉原子吸收
分光光度法》（征求意见稿）

编 制 说 明

《固体废物 总铬的测定 石墨炉原子吸收分光光度法》编制组

二〇一三年七月

项目名称：固体废物 铬的测定 火焰原子吸收分光光度法、石墨炉
原子吸收分光光度法

项目统一编号：1110

承担单位：哈尔滨市环境监测中心站

编制组主要成员：白昕 赵淑敏 李亚男 王晓燕 赵晓婧 于明 秦东升

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

| | |
|----------------------------------|-----------|
| 《固体废物 总铬的测定 石墨炉原子吸收分光光度法》(征求意见稿) | 1 |
| 编 制 说 明 | 1 |
| 《固体废物 总铬的测定 石墨炉原子吸收分光光度法》编制组 | 1 |
| 1 项目背景 | 1 |
| 1.1 任务来源 | 1 |
| 1.2 工作过程 | 1 |
| 2 标准制修订的必要性分析 | 2 |
| 2.1 铬的环境危害 | 2 |
| 2.2 相关环保标准和环保工作的需要 | 2 |
| 3 国内外相关分析方法研究 | 3 |
| 3.1 主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究 | 3 |
| 3.2 国内相关分析方法研究 | 4 |
| 3.3 本标准与国内外相关标准的关联性分析 | 4 |
| 4 标准制修订的基本原则和技术路线 | 5 |
| 4.1 标准制修订的基本原则 | 5 |
| 4.2 标准制修订的技术路线 | 5 |
| 5 方法研究报告 | 6 |
| 5.1 方法研究的目标 | 6 |
| 5.2 适用范围 | 6 |
| 5.3 规范性引用文件 | 7 |
| 5.4 方法原理 | 7 |
| 5.4 干扰和消除 | 7 |
| 5.5 试剂和材料 | 10 |
| 5.6 仪器和设备 | 11 |
| 5.7 样品 | 11 |
| 5.8 分析步骤 | 14 |
| 5.9 结果计算与表示 | 18 |
| 5.10 方法检出限的确定方法 | 19 |
| 5.11 精密度和准确度 | 20 |
| 5.12 质量保证和质量控制 | 21 |
| 6 方法验证 | 22 |
| 6.1 方法验证方案 | 22 |
| 6.2 方法验证过程 | 23 |
| 6.3 方法验证结论 | 23 |
| 7 相关分析方法标准比较 | 23 |
| 8 参考文献 | 24 |
| 附一: | 26 |
| 1 实验室基本情况 | 1 |
| 2 六家验证单位原始测试数据 | 2 |
| 3 六家验证实验室数据汇总 | 15 |

| | |
|---------------|----|
| 4 方法验证结论..... | 18 |
|---------------|----|

《固体废物 总铬的测定 石墨炉原子吸收分光光度法》 编制说明

1 项目背景

1.1 任务来源

2008年，原国家环境保护总局公布了《关于开展2008年度国家环境保护标准制修订项目工作的通知》（环办函[2008]44号），下达了《固体废物 铬的测定 火焰原子吸收分光光度法 石墨炉原子吸收分光光度法》标准制修订项目，列入环境保护部2008年计划，项目统一编号为：1110。由哈尔滨市环境监测中心站承担本标准的制修订工作。

1.2 工作过程

（1）成立标准编制组

2008年3月，哈尔滨市环境监测中心站接到国家环保部下发的《关于开展2008年度国家环境保护标准制修订项目工作的通知》（环办函[2008]44号）任务以后，成立了标准编制组。

（2）查询国内外相关标准和文献资料

2008年3月，根据《国家环保标准制修订工作管理办法》（国家环境保护总局公告2006年第41号）的相关规定，检索、查询和收集国内外相关标准和文献资料，了解国内目前的相应监测方法。目前，关于总铬测定的石墨炉原子吸收法的相关监测标准，在国内还不是很完善，水质铬的石墨炉法国家标准还在制定过程中，可查到的现行标准有广州地方标准《水质 总铬的测定 石墨炉原子吸收分光光度法》（DBJ440100/T43-2009），至于固体废物中总铬测定的石墨炉法更是缺失，结合当前的排放标准，本标准的制定具有相当必要性。

（3）组织专家论证，确定标准制修订的技术路线和基本原则

2009年4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。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 总铬的测定 火焰原子吸收分光光度法》和《固体废物 总铬的测定 石墨炉原子吸收分光光度法》。本标准工作内容为制订《固体废物 总铬的测定 石墨炉原子吸收分光光度法》。

（4）研究建立标准方法，进行标准方法验证试验

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。

(5) 方法验证工作

2010年8月至11月，组织了6家有资质的实验室进行方法验证，六家实验室都具备了固体废物中铬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2010年11月31日前收回了全部的验证报告，2010年12月1日到30日，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 总铬的测定 石墨炉原子吸收分光光度法》方法验证报告。

(6) 编写标准征求意见稿和编制说明

2009年10月至2011年4月，编写《固体废物 总铬的测定 石墨炉原子吸收分光光度法》的标准征求意见稿和编制说明。

(7) 补做干扰实验

由于干扰实验数据丢失，2013年1月补做并完成干扰实验。

2 标准制修订的必要性分析

2.1 铬的环境危害

铬，原子序数24，原子量51.9961，属周期系VIB族。是钢灰色有光泽的金属，熔点1857℃，沸点2672℃。铬有延展性，铬的化学性质不活泼，常温下对氧和水汽都是稳定的，但能和氟发生反应。铬在高于600℃时开始和氧发生反应，但当表面生成氧化膜以后，反应便缓慢，当加热到1200℃时，氧化膜被破坏，反应重新变快。铬能溶于盐酸、硫酸和高氯酸，遇硝酸后钝化，不再与酸反应。铬能与镁、钛、钨、锆、钒、镍、钼、钇形成合金。铬及其合金具有强抗腐蚀能力。

铬(Cr)遍布于自然界，其氧化态为-1、-2、+1、+2、+3、+4、+5、+6，其中仅Cr³⁺与Cr⁶⁺具有生物意义，也是最常见价态，Cr³⁺是生物体所必需的微量元素，而Cr⁶⁺是致癌因子，可导致肝癌。Cr⁶⁺的毒性比Cr³⁺高100倍，由于Cr⁶⁺更易被人体吸收且在体内蓄积，因此在九五期间，我国把Cr⁶⁺规定为实施总量控制的指标之一。

铬的污染来源主要是含铬矿石的加工、金属表面处理、皮革鞣制、印染、特种钢(不锈钢)生产、电子行业等行业。

2.2 相关环保标准和环保工作的需要

我国目前相关环保标准中涉及总铬的标准限值，见表1。

表1 涉及固体废物中铬的相关环保标准

| 标准号 | 标准名称 | 排放限值 | 项目 |
|---------------|-----------------|------------------------------|-----------|
| GB5058.3-2007 | 危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别 | 浸出液 15mg/L(铬); 5mg/L(六价铬) | 六价铬 总铬 |

| | | | |
|--------------|---------------------|--|----|
| HJ/T301-2007 | 铬渣污染物治理环境保护技术规范 | 建材等浸出液限值：1.5mg/L 水泥浸出液限值：0.15mg/L 砖浸出液限值：0.3mg/L 生活垃圾浸出液限值：4.5mg/L 工业废物浸出液限值：9mg/L | 总铬 |
| GB16889-2008 | 生活垃圾填埋场污染控制标准 | 浸出浓度 4.5mg/L | 总铬 |
| GB8127-87 | 城镇垃圾农用控制标准 | ≤300mg/kg | 总铬 |
| GB4284-84 | 农用污泥中污染物控制标准 | pH<6.5 600 mg/kg pH≥6.5 1000 mg/kg | 总铬 |
| GB18598-2001 | 危险废物填埋污染控制标准 | 浸出浓度 12mg/L | 总铬 |
| HJ85-2005 | 长江三峡水库库底固体废物清理技术规范 | 浸出浓度 1.5mg/L | 总铬 |
| 征求意见稿 | 铬及其化合物工业污染物排放标准 | 1.5mg/L(表 1); 1.0mg/L(2) 0.5mg/L(表 3) | 总铬 |
| GB15618-1995 | 土壤环境质量标准 (mg/kg) | 一级; 二级; 三级 水田 90; 250~350; 400 旱地 90; 150~250; 300 | 总铬 |

从表 1 中可以看出,我国现行排放限值多涉及铬的浸出浓度,标准限值范围在 0.15 mg/L~15 mg/L 之间,火焰原子吸收光度法能够满足大多数的限值范围,但标准《铬渣污染物治理环境保护技术规范》(HJ/T301-2007)中涉及的水泥浸出液限值及砖浸出液限值,火焰法就不能满足,应采用石墨炉原子吸收法,本标准方法制订后可满足较低浓度的固体废物控制标准的监管需求。

3 国内外相关分析方法研究

3.1 主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究

固体废物中待测物质的测定一般包括三个过程:待测物质向试样的转变(样品浸出或全消解)、浸出液的消解、试样的测定。对于此三个过程,各国均对应不同的方法标准。对于测定试样的浸出方法,可查到的有 EPA1311 的毒性浸出程序(TCLP)、EPA1312 的合成沉降浸出程序(SPLP)、EPA1320 的多级提取程序(MEP);美国材料与测试协会(ASTM)的 D 3987-85 用水振动提取固体废物的标准方法;欧盟 CEN 的 EN12457 方法等。这些方法与我们现行的《固体废物 浸出毒性浸出方法 水平振荡法》(GB5086.2-2010)、《固体废物 浸出毒性浸出方法 翻转振荡法》(GB5086.3-2010)、《固体废物 浸出毒性浸出方法 硫酸硝酸法》(HJ/T299-2007)、《固体废物 浸出毒性浸出方法 醋酸缓冲溶液法》(HJ/T300-2007)等效。针对不同的监测对我国在固废浸出液的制备方面,方法已比较完善;对于浸出液的再

消解或是固体废物的全消解，可借鉴是有美国 EPA“SW-846”方法系列的方法 3010 和方法 3020、方法 3050B、方法 3051A、方法 3052、方法 3015、方法 200.2 等；对于分析方法，可借鉴的为美国 EPA 的方法 7010 和方法 7000B。

3.2 国内相关分析方法研究

目前可查到的国内相关铬的监测分析方法，见表 2。

表 2 铬的监测分析方法

| 标准号 | 方法名称 | 介质 | 项目 |
|---------------------|-----------------------|---------------|-----|
| DBJ440100/T43-2009 | 水质 总铬的测定 石墨炉原子吸收分光光度法 | 地表水、生活饮用水、地下水 | 总铬 |
| GB/T15555.6-95 | 直接火焰原子吸收法 | 固体废物浸出液 | 总铬 |
| GB/T15555.8-95 | 硫酸亚铁铵容量法 | 固体废物浸出液 | 总铬 |
| GB/T15555.5-95 | 二苯碳酰二肼光度法 | 固体废物浸出液 | 总铬 |
| GB/T15555.7-95 | 硫酸亚铁铵容量法 | 固体废物浸出液 | 六价铬 |
| GB/T15555.4-95 | 二苯碳酰二肼光度法 | 固体废物浸出液 | 六价铬 |
| HJ/T491-2009 | 火焰原子吸收法 | 土壤 | 总铬 |
| CJ/T97-99 | 二苯碳酰二肼比色法 | 城市生活垃圾 | 总铬 |
| 《固体废弃物试验分析评价手册》中国环境 | 原子吸收法（火焰、石墨炉） | 固体废弃物 | 总铬 |
| GB5058.3-2007 附录 C | 石墨炉原子吸收法 | 固体废物浸出液 | 总铬 |

1995 年以来，我国已相继出台了《工业固体废物采样制样技术规范》（HL/T20-1998）；《一般工业固体废物贮存、处置场污染控制标准》（GB18599-2001）；《危险废物鉴别技术规范》（HJ/T298-2007）；《固体废物 浸出毒性浸出方法 硫酸硝酸法》（HJ/T299-2007）；《危险废物鉴别 浸出毒性鉴别》（GB5058.3-2007）（1996 的替代标准）；《铬及其化合物工业污染物排放标准》（08 年待发布）等十余项标准。这些标准包括了固废的采样、贮存、鉴别、前处理浸出及相关的行业排放标准。国标分析方法还是停留在 1995 年火焰法，石墨炉分析方法一直没有国标。

3.3 本标准与国内外相关标准的关联性分析

3.3.1 本标准是火焰法的配套分析方法，是对低含量铬的分析测定方法的补充。是对《铬渣污染治理环境保护技术规范》（HJ/T301-2007）中低含量排放限值的分析方法的补充。

3.3.2 本标准的前处理方法：标准的前处理方法包括试样的全消解试样及浸出液试样的制备。与火焰法相比较，前处理方法仅包括了电热板消解法。其中全消解法的方法来源是 EPA3050 方法中石墨炉部分；浸出液消解的方法来源是 EPA3020 方法。

3.3.3 本标准的分析方法：分析方法在借鉴 EPA 方法 7010 的基础上，对干扰物质和酸系干扰进行了定量分析。

3.3.4 本标准做为现行固体废物相关排放及控制标准、规范的分析方法，是对相行分析方法的补充和完善。

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) 本标准的编制原则是既参考国外最新的标准、方法和技术，又考虑国内现有监测机构的监测能力和实际情况，依据《国家环境保护标准制修订工作管理办法》和《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168) 的要求，参考美国 EPA3020 等方法，以国内外文献为基础而编制，确保方法标准的科学性，先进性，可行性和可操作性。

(2) 方法应满足相关环保标准和环保工作的要求。

(3) 方法准确可靠，满足各项方法特性指标的要求。

(4) 检出限应能够满足相关环境监测工作的需要。

(5) 方法具有普遍适用性，易于推广使用。

4.2 标准制修订的技术路线

本标准是在查阅国内外相关文献，如《危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别》(GB5085.3-2007) 中附录 C，美国 EPA 方法 7010、EPA 方法 3020 及 EPA 方法 3050B 等方法基础上，进行试验的准备、实验的开展及对实验结果进行分析，通过标准验证实验，完成石墨炉原子吸收分光光度法标准制定，使之能够满足固体废物相关排放标准限值中总铬的测定。

本标准修订技术路线，见图 1。

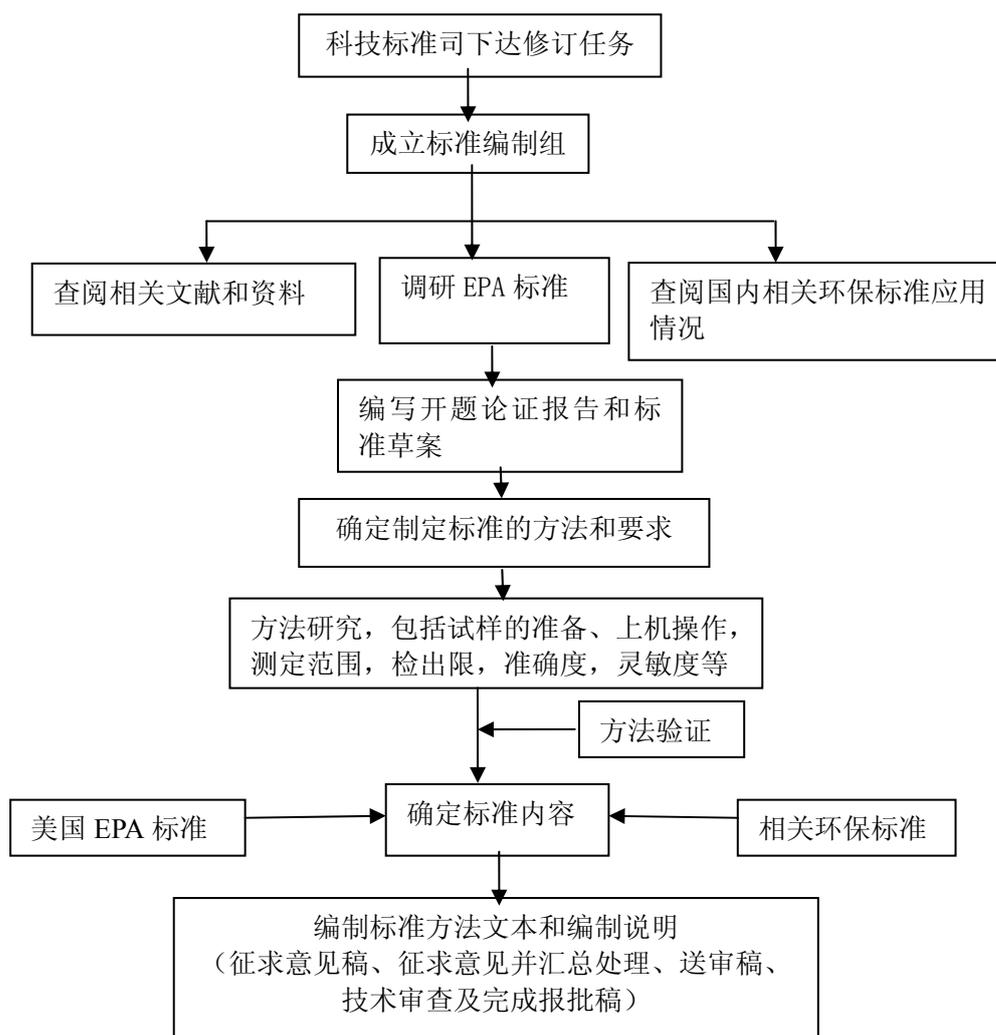


图 1 本标准修订的技术路线图

5 方法研究报告

5.1 方法研究的目标

确定方法的适用范围: 本标准适用于较低浓度的固体废物浸出液及固体废物全消解液中总铬测定。本标准前处理过程, 浸出液参照 EPA3020A、全消解液参照 EPA3050B、分析方法参照 EPA 方法 7010 及《危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别》(GB5085.3-2007) 中附录 C。通过实验和验证确定方法的可行性和适用性。

5.2 适用范围

本标准规定了测定固体废物和固体废物浸出液中总铬的石墨炉原子吸收分光光度法。本标准适用于固体废物和固体废物浸出液中总铬的测定。测定固体废物, 样品量为 0.2g 且进样量为 20ul 时, 方法检出限为 0.615mg/kg, 测定下限为 2.46mg/kg。当测定固体废物浸出液, 样品浸出液体积为 50.0ml 且进样量为 20ul 时, 方法检出限为 1.84ug/L, 测定下限为 7.37ug/L。

本标准的制定按 HJ168-2010 要求，给出检出限和测定下限。

5.3 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/T20)，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》(GB5086.1)、《固体废物 浸出毒性浸出方法 水平振荡法》(HJ557)、《固体废物 浸出毒性浸出方法 硫酸消酸法》(HJ/T299)和《固体废物 浸出毒性浸出方法 醋酸缓冲溶液法》(HJ/T300)。

5.4 方法原理

将固体废物的浸出消解液或全消解液注入石墨炉中，经过预设的干燥、灰化和原子化形成铬基态原子对 357.9nm 产生敏感吸收，其吸光度值与铬的质量浓度成正比。

5.4 干扰和消除

本标准干扰和消除试验的制定依据为 EPA 方法 7010、EPA 方法 3020、EPA 方法 3050 实验消解过程中所用酸系的最大用酸量，并相对参考《水质 总铬的测定 石墨炉原子吸收分光光度法》(DBJ440100/T73-2009)。

干扰试验以 10.0ug/lCr 标准溶液为实验基体，调整零点后，测其吸光度。另将 10.0ug/l Cr 标分别溶解在(1%、5%)HCl 介质、(1%、5%)HClO₄ 介质、(5%、10%、20%)HNO₃ 介质、(100mg/L、200mg/L、500mg/L) PO₄³⁻ 介质、(100mg/L、200mg/L、500mg/L) Ca²⁺ 介质、(100mg/L、200mg/L、250mg/L) PO₄³⁻ 及 Ca²⁺ 混合介质中，定容体积 50ml，分别测定吸光度及实际测定浓度，然后再于每瓶加入 5ml 硝酸钙溶液（钙浓度为 2000mg/L）后，再次测定吸光度及实际测定浓度，每组连续测定 3 次，取测定均值，结果见表：

表 3 干扰试验分析

| 介质 | 吸光度 (A) | 浓度 (ug/l) | 加入硝酸钙后 | |
|---------------------|------------|--------------|---------|-----------|
| | | | 吸光度 (A) | 浓度 (ug/l) |
| 去离子水 | 0.148 | 9.21 | 0.173 | 10.8 |
| 1% HNO ₃ | 0.147 | 9.20 | 0.174 | 10.9 |
| 1%HCl | 0.147 | 9.21 | 0.175 | 11.0 |
| 5%HCl | 0.147 | 9.20 | 0.176 | 11.1 |
| 1%HClO ₄ | 0.148 | 9.22 | 0.171 | 10.7 |
| 5%HClO ₄ | 0.136 | 8.48 | 0.103 | 6.08 |
| 5%HNO ₃ | 0.148 | 9.22 | 0.174 | 10.9 |
| 10%HNO ₃ | 0.149 | 9.22 | 0.173 | 10.8 |

| | | | | |
|---------------------|-------|------|-------|------|
| 20%HNO ₃ | 0.148 | 9.22 | 0.174 | 10.9 |
| 100mg/LPO43- | 0.148 | 9.22 | 0.173 | 10.8 |
| 200mg/LPO43- | 0.147 | 9.20 | 0.171 | 10.7 |
| 500mg/LPO43- | 0.149 | 9.28 | 0.169 | 10.6 |
| 100mg/LCa2+ | 0.198 | 12.4 | 0.173 | 10.8 |
| 200mg/LCa2+ | 0.204 | 12.8 | 0.169 | 10.6 |
| 500mg/LCa2+ | 0.200 | 12.6 | 0.171 | 10.7 |
| 100mg/l 钙磷 | 0.150 | 9.38 | 0.138 | 8.46 |
| 200mg/l 钙磷 | 0.149 | 9.32 | 0.135 | 8.25 |

分析结果的差异性分析：本次干扰实验的目的是测验不同浓度酸系及不同浓度的钙、磷对总铬的石墨炉测定是否存在显著差异。

检验方法：检验未加入基体改进剂硝酸钙前和加入基体改进剂硝酸钙后，两组均值是否存在显著差异，采用双侧 t 检验。计算方法如下：

(1) 计算出第一组数据的 n_1 \bar{x}_1 S_1^2 f_1

(2) 计算出第二组数据的 n_2 \bar{x}_2 S_2^2 f_2

(3) 计算 $F = \frac{S_1^2}{S_2^2}$ 然后查 F 分布表，按显著水平双侧 0.05 进行检验，查看两方差的一致性。

性。

(4) 计算合并方差：

$$S_p^2 = \sqrt{\frac{(n_1 - 1)S_1^2 + (n_2 - 1)S_2^2}{n_1 + n_2 - 2}}$$

(5) 计算统计量 t

$$t = \frac{\bar{x}_1 - \bar{x}_2}{S_p} \sqrt{\frac{n_1 n_2}{n_1 + n_2}}$$

(6) 查 t 分布临界表，双侧检验，检验两组数据是否存在显著差异。本次实验是以不加入任何试剂为基准进行检验比较。检验结果见表 4：

表 4 t 检验结果统计

| 介质 | t 值 | 显著性 差异 | 加入硝酸钙后 | |
|--------------------------------------|-------|-----------|--------|-------|
| | | | t 值 | 显著性差异 |
| 无 | 无 | 无 | 无 | 无 |
| 1% HNO ₃ | 1.71 | 不显著 | 2.65 | 不显著 |
| 1%HCl | 1.39 | 不显著 | 1.49 | 不显著 |
| 5%HCl | 1.14 | 不显著 | 2.66 | 不显著 |
| 1%HClO ₄ | 1.49 | 不显著 | 1.26 | 不显著 |
| 5%HClO ₄ | 17.42 | 显著 | 61.3 | 显著 |
| 5%HNO ₃ | 2.27 | 不显著 | 1.13 | 不显著 |
| 10%HNO ₃ | 2.28 | 不显著 | 0 | 不显著 |
| 20%HNO ₃ | 2.50 | 不显著 | 1.36 | 不显著 |
| 100mg/LPO ₄ ³⁻ | 0.39 | 不显著 | 0.28 | 不显著 |
| 200mg/LPO ₄ ³⁻ | 1.48 | 不显著 | 1.96 | 不显著 |
| 500mg/LPO ₄ ³⁻ | 1.57 | 不显著 | 2.21 | 不显著 |
| 100mg/LCa ²⁺ | 30.3 | 显著 | 0.46 | 不显著 |
| 200mg/LCa ²⁺ | 34.1 | 显著 | 2.01 | 不显著 |
| 500mg/LCa ²⁺ | 2.16 | 不显著 | 1.46 | 不显著 |
| 100mg/l 钙磷 | 2.69 | 不显著 | 30.4 | 显著 |
| 200mg/l 钙磷 | 2.43 | 不显著 | 30.2 | 显著 |

统计结果表明：100mg/L、200mg/L、500mg/L浓度的磷酸盐对总铬的测定不产生显著基体干扰。100mg/L、200mg/L、500mg/L浓度的钙离子对总铬的测定产生正干扰，加入硝酸钙基本改进剂，可消除干扰。100mg/L、200mg/L的钙磷对总铬的测定不产生显著干扰。10%以下的硝酸对总铬的测定无影响，20%的硝酸对总铬的测定产生正干扰，加入硝酸钙后，可消除干扰。5%的盐酸对总铬的测定不产生显著影响。5%的高氯酸对总铬的测定产生负干扰，加入硝酸钙后，负干扰未消除。

当样品基体成分复杂或者不明时，或加标回收率超过本方法质控要求范围时，应采用标准加入法进行试样测定并计算结果，但要进行适用性判断。

标准加入法的适用性判断：测定实际试样，吸光度为 A，从校准曲线上查得浓度为 x。再向实际试样中加入标准量 S，再进行测试，吸收值为 B，从校准曲线上查得浓度为 y。用下式计算实际试样中的含量 C：

$$c = \left(\frac{S}{y-x} \right) \times x$$

当存在基体效应时， $\frac{S}{y-x}$ 在 0.5~1.5 之间，可用标准加入法，当 $\frac{S}{y-x}$ 超出此范围时，标准加入法不适用。

标准加入校准曲线绘制：分别吸取等量的适量待测试样溶液四份，配制总体积为 50ml 的四份溶液，第 1 份不加标准溶液，第 2、3、4 份分别按比例加入不同浓度的标准溶液，溶液浓度通常分别为： C_x 、 C_x+C_0 、 C_x+2C_0 、 C_x+3C_0 ；加入标准溶液 C_0 的浓度应约等于 0.5 倍量的试样浓度即 $C_0 \approx 0.5C_x$ ，再在每份溶液中各加入 5ml 氯化铵溶液(5.8)，用硝酸溶液(5.9) 定容。用空白溶液调零，在相同测定条件下依次测定吸光度，用加入标准溶液浓度为横坐标，相应的吸光度为纵坐标绘制校准曲线，曲线反向延伸与浓度轴的交点即为试样溶液中待测元素的浓度。该方法只适用于浓度和吸光度呈线性的区域。（加入标准的体积所引起的误差不超过 0.5%）。待测元素浓度与对应吸光度的关系，见图 2。

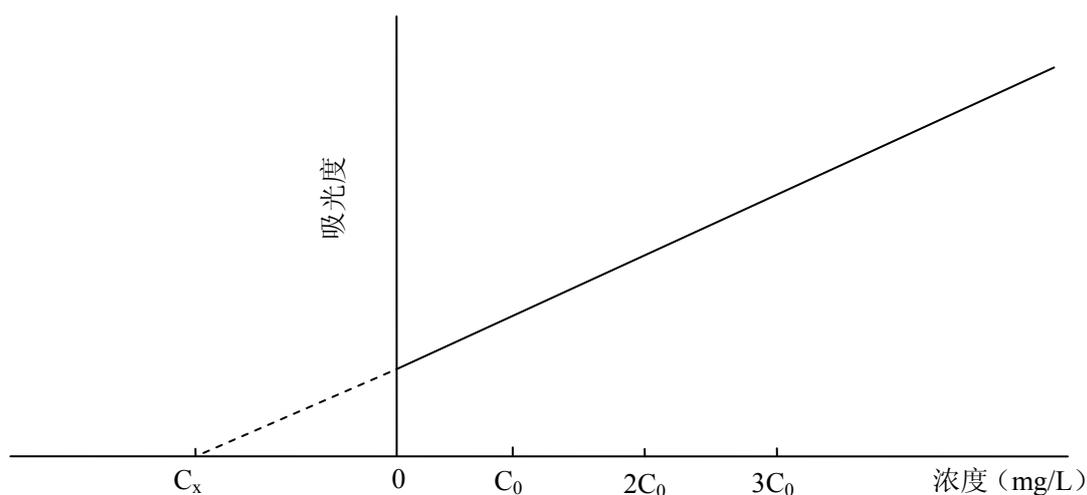


图 2 待测元素浓度与对应吸光度的关系

采用标准加入法只能消除基体效应带来的影响，但不能消除背景吸收的影响。

加标回收率与标准加入曲线的差异性说明：加标回收率可以控制样品的准确性，其作为一种质控措施，可以判断样品测定的准确性。但当加标回收率超出要求范围时，应使用标准加入法，标准加入曲线主要用于考查样品是否宜用校准曲线直接定量并可直接对样品进行定量分析。

5.5 试剂和材料

本标准结合 HJ168 要求，参考固废火焰法标准的叙述，题头内容为：除非另有说明，分析时均使用符合国家标准和分析纯化学试剂，实验用水为新制备的去离子水或蒸馏水。

此部分内容与固废火焰法基本一致，除所用消解酸、基体改进剂、及辅助气外。

- 5.5.1 浓硝酸 (HNO_3): $\rho=1.42\text{g/ml}$ ，优级纯。
- 5.5.2 浓硝酸 (HNO_3): $\rho=1.42\text{g/ml}$ 。
- 5.5.3 浓盐酸 (HCl): $\rho=1.19\text{g/ml}$ ，优级纯。
- 5.5.4 过氧化氢 (H_2O_2): $\rho=1.11\text{g/ml}$ ，30%，优级纯。
- 5.5.5 硝酸钙 [$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$]。
- 5.5.6 硝酸溶液：1+99，用浓硝酸 (5.5.1) 配制。

- 5.5.7 硝酸溶液：1+1，用浓硝酸（5.5.1）配制。
- 5.5.8 硝酸溶液：1+9，用浓硝酸（5.5.2）配制。
- 5.5.9 盐酸溶液：1+2，用浓盐酸（5.5.3）配制。
- 5.5.10 硝酸钙溶液： $\rho(\text{Ca})=2000\text{ mg/L}$
- 5.5.12 铬标准贮备液： $\rho(\text{Cr})=1000\text{mg/L}$
- 5.5.13 铬标准中间溶液： $\rho(\text{Cr})=10\text{mg/L}$
- 5.5.14 铬标准使用液： $\rho(\text{Cr})=0.5\text{mg/L}$
- 5.5.15 氩气：纯度 $\geq 99.99\%$ 。

5.6 仪器和设备

实验所用玻璃容器先用硝酸溶液（10%）浸泡 24h，然后用自来水和实验用水依次冲洗干净，放在干净的环境中晾干。整个清洗过程不得使用重铬酸钾洗液。

- 5.6.1 石墨炉原子吸收分光光度计。
- 5.6.2 铬空心阴极灯。
- 5.6.3 石墨管，热解石墨管。
- 5.6.4 抽滤装置：孔径为 $0.45\mu\text{m}$ 醋酸纤维或聚乙烯滤膜。
- 5.6.5 电热板：具有温控功能。
- 5.6.6 天平：精度为 0.0001g 。
- 5.6.7 烘箱：具有温控功能。
- 5.6.8 聚四氟乙烯坩埚。
- 5.6.9 一般实验室常用仪器和设备。

5.7 样品

5.7.1 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，我国现行只有《工业固体废物采样制样技术规范》（HJ/T20-1998），此标准作为本标准的规范性引用文件。本标准样品的采集参照 HJ/T20 的相关规定执行。

5.7.2 样品的保存

本标准样品的保存分为对固体废物浸出液的保存及对固体废物样品的保存。

（1）固体废物样品的保存

采集后固体废物样品按 HJ/T20 的相关规定进行保存。

（2）固体废物浸出液的保存

《固体废物 浸出毒性浸出方法 硫酸硝酸法》（HJ/T299）、《固体废物 浸出毒性浸出方法 醋酸缓冲溶液法》（HJ/T300）、《固体废物 浸出毒性浸出方法 水平振荡法》（HJ577）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定为尽快消解。

浸出液的保存：按照 HJ/T299、HJ/T300、HJ577、GB5086.1 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，并尽快再消解。

5.7.3 试样的制备

试样的制备分为三步，两个过程。即过程一为浸出液的制备及试样的制备过程、过程二为全消解试样的制备过程。

在固体废物火焰法标准中，我们分别采用了传统电热板法及微波前处理法两种方法对固体废物的浸出液及全消解进行测定，但考虑到石墨炉对酸系比较挑剔，加之高浓度酸量会严重影响石墨管的使用寿命，且对于现行绝大多数排放标准，火焰法的适用性要远高于石墨炉法，经标准组研究决定，本标准对于固体试样的制备及浸出液消解液的制备只采用传统电热板法。

5.7.3.1 固体试样的制备

标准内容为：准确称取 0.2 g（精确至 0.0002 g）固体废物样品于 50 ml 聚四氟乙烯坩埚中，用水润湿后加入 10 ml 硝酸溶液（1+1），加盖后在电热板上加热至 95℃，保持样品在不沸腾状态下加热 10~15min，冷却后加入 5 ml 浓硝酸（优级纯），加盖后在电热板上继续加热 30min 左右，在加热过程中应经常摇动坩埚，以保证反应均匀，但要防止试液飞溅。如果持续有棕色烟雾产生，应重复加入 5 ml 浓硝酸（优级纯），至无棕色烟气产生。持续加热使样品挥发至 5ml。冷却样品后，加入 2ml 实验用水和 3ml 过氧化氢（30%），加盖后使样品在电热板上继续氧化消解，此时要防止样品飞溅损失。持续分次加入 1ml 过氧化氢(30%)，至沸腾现象不再产生或反应稳定，持续加热至样品不再发生明显变化，冷却样品。加入 15ml 盐酸溶液（1+2），加盖后电热板上继续加热，保持样品在不沸腾状态下加热至 5ml 左右，待样品冷却后，全量转移至 50 ml 容量瓶中，用少量实验用水冲洗坩埚容器及盖，然后将所有试液全部移至 50ml 容量瓶中，用实验用水定容，待测。如消解液中有颗粒物，应过滤后再进行测定。

注 1：30%过氧化氢的总加入量不得超过 10ml。

此部分内容的参考来源为：EPA 方法 3050。与 EPA 方法的不同之处在于取样量及定容体积，本方法的取样量为 0.2g，定容体积为 50ml。

方法验证试验：按上述方法，采用国家标准样品锌渣进行测定，结果见表 5

表 5 锌渣标准样品测定结果

| | 次数 | 电热板消解 |
|----------------|----|-------|
| 测定结果 (ug/g) | 1 | 42.87 |
| | 2 | 44.64 |
| | 3 | 41.28 |

| | | |
|---------------------|---|-------|
| | 4 | 41.79 |
| | 5 | 40.87 |
| | 6 | 42.40 |
| 平均值 \bar{x}_i (%) | | 42.31 |
| 标准偏差 S_i (%) | | 1.35 |
| 相对标准偏差 RSD_i | | 3.2 |
| 标准参考值 (ug/g) | | 44±4 |

5.7.3.2 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 硫酸硝酸法》(HJ/T299)、《固体废物 浸出毒性浸出方法 醋酸缓冲溶液法》(HJ/T300)、《固体废物 浸出毒性浸出方法 水平振荡法》(HJ577)、《固体废物 浸出毒性浸出方法 翻转法》(GB5086.1)。其中水平法和翻转法为水浸物；硫酸硝酸法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用的是翻转振荡；硫酸硝酸法适用于废物在不规范填埋处置、堆存或无害化处理，有害组分在酸性降水下的影响；醋酸缓冲溶液法适用于工业废物进入卫生填埋场后的影响。因人力、物力、财力等因素的影响，比较 4 种方法，标准组认为硫酸硝酸法的现实意义更大，故本标准的浸出液实验数据均来自于采用硫酸硝酸法(HJ/T299-2007)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。

5.7.3.3 浸出液消解液的制备

准确量取 50.0ml 浸出液于 150ml 三解瓶中，加入硝酸(优级纯)2ml，摇匀。在三角瓶口插入小漏斗后置于电热板上加热，煮沸至约剩 20ml 左右时取下冷却。如溶液呈粘稠状，应再补加 2ml 硝酸（优级纯），继续加热，重复上述操作。直至溶液澄清或颜色保持不变为止。用少量实验用水冲洗小漏斗和三解瓶内壁，全量转移到 50ml 容量瓶中，加入 NH_4Cl 溶液(10%)5ml，用硝酸溶液（1%）定容，备用待测。消解后如果消解液中有颗粒物，应过滤后测定。

注 1：在消解过程中不得将溶液蒸干且煮沸过程要防止样品喷溅。如果蒸干或喷溅，应重新取样进行消解。

此部分内容的编写依据：火焰法标准内容及 EPA 方法 3020A。

验证试验如下，结果见表 6。

表 6 样品 2 电热板消解后结果

| | 次数 | 样品 | 加标样品 |
|--|----|----|------|
| | | | |

| | | | |
|------------------------|---|-------|-------|
| 测定结果 (ug/L) | 1 | 10.25 | 15.21 |
| | 2 | 11.12 | 15.79 |
| | 3 | 10.56 | 14.82 |
| | 4 | 9.52 | 14.02 |
| | 5 | 10.4 | 15.56 |
| | 6 | 10.54 | 15.23 |
| 平均值 \bar{x}_i (ug/L) | | 10.40 | 15.11 |
| 加标量 μ (ug/L) | | 5 | |
| 加标回收率 $P_i\%$ | | 94.2 | |
| 标准偏差 | | 0.52 | 0.63 |

5.8 分析步骤

5.8.1 仪器调试与校准

5.8.1.1 参考测量条件

依据仪器操作说明书调节仪器至最佳工作状态，参考测量条件见表 7。

表 7 参考测量条件

| 元 素 | Cr |
|-----------------|------------|
| 测定波长, nm | 357.9 |
| 通带宽度, nm | 0.7 |
| 干燥温度(°C)/时间(s) | 100—130/30 |
| 灰化温度(°C)/时间(s) | 1200/30 |
| 原子化温度(°C)/时间(s) | 2600/3 |
| 消除温度(°C)/时间(s) | 2700/30 |
| 原子化阶段是否停气 | 是 |
| 氩气流速(ml/min) | 300 |
| 进样量(ul) | 20(自动进样器) |

5.8.1.2 参考条件选择依据

石墨炉原子吸收法相对与火焰原子吸收法具有灵敏度高、检出限低，进样量少等特点。根据固体废物本身的特点及现有排放标准，石墨炉法也远不如火焰法常用。结合石墨炉本身特性及元素铬的一些特征，本实验最佳工作条件的选择包括石墨管的选择、石墨炉最佳升温程序的选择、化学干扰及消除实验。

1、石墨管的选择

一般原子吸收仪配有的石墨管分为普通石墨管、热解石墨炉、涂层石墨管及石墨杯。石墨杯由于进样口较大，进样体积大于石墨炉，因此它的灵敏度也比普通石墨管低，现在的石墨炉原子吸收分光光度仪很少配有石墨杯。普通石墨管的最高温度可达到 2900℃，完全能够满足铬的分析，但由于热解石墨的化学活性远低于普通石墨，因此可能部分抑制金属碳化物的形成。而在石墨管中，有某些元素在高温下会与石墨结合生成碳化物。这些碳化物的沸点很高且难于解离，从而导致原子吸收测定灵敏度的明显下降，如用这些元素对石墨管进行涂层处理，则可以明显降低碳化物的生成。而这几类石墨管的造价，也是逐级递增，涂层石墨管的价格要高于热解石墨管，热解石墨管的价格要高于普通石墨管。近年来新配制的原子吸收仪，配备石墨管的价格也是越来越高。为了获得更好的实验结果，多数仪器商选择了热解石墨管。铬属常规分析元素，一般热解石墨管就可以获得为满意的实验结果。铬属高熔点常规分析元素，最好选用热解石墨管以上的石墨管，本实验选用了普通石墨管和热解石墨管分别做了实验，结果如下：见表 8，图 3

采用 10.0ug/L 的铬标准溶液，进行 5 次实验，结果为

表 8 石墨管比较

| | | 1 次 | 2 次 | 3 次 | 4 次 | 5 次 |
|----------|----|--------|--------|--------|--------|--------|
| 10.0ug/L | 热解 | 0.0183 | 0.0197 | 0.0165 | 0.0178 | 0.0187 |
| | 涂层 | 0.7758 | 0.7789 | 0.7768 | 0.7796 | 0.7764 |

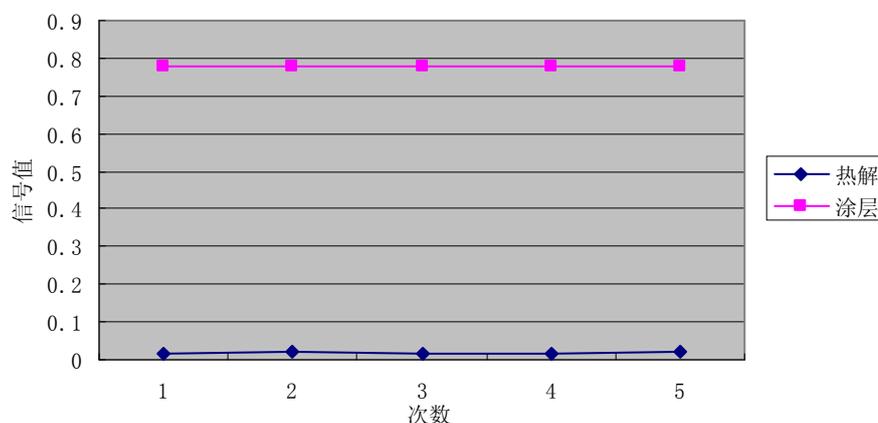


图 3 石墨管比较分析

从上表及图的吸收值可以看出，涂层石墨管要比热解石墨管更有优越性，因此建议有条件的实验单位，尽量使用涂层石墨管。

2、最佳升温程序的选择

石墨炉的升温程序包括干燥、灰化、原子化和清除 4 个阶段，选择最佳的升温程序是石墨炉分析成败的关键，一般仪器都配有相应元素的测定条件，随着仪器使用背景扣除、石墨

管，仪器自身条件的不同，设定的条件也不同，且根据测定试样溶液的不同，有些预设的条件也可能不是最佳分析条件。因此本标准表 7 中给出的测量条件，也会随不同型号仪器、不同的测定试样而改变。表 7 中给出的条件是在了解现有仪器结合实践经验的基础上给出的参考条件，应适用于绝大多数实验室，在实际分析中，实验人员可根据仪器使用说明书及标准给出的实验条件，结合自身情况，将仪器调至最佳工作状态。本实验中最佳分析条件的选择如下：

(1) 干燥温度及时间的确定：

干燥阶段的目的是去除试剂中溶剂（包括水分），防止试样在灰化和原子化阶段暴沸，防止渗入石墨管壁的溶液突然蒸发引起试样飞溅。一般斜坡升温能有效的防止由于暴沸和冒泡而产生的试样飞溅和扩散。且多年的实际经验表明，以低温长时间干燥的效果比较好。因此采用斜坡升温。

(2) 最佳灰化温度、原子化温度及时间的选择：

灰化的作用是使试样中共存有机物和低沸点无机物挥发，以减少原子化阶段的共存干扰及背景吸收，因此尽可能选择高的灰化温度以降低干扰及背景吸收，以提高灵敏度；但多长的灰化时间也会使灵敏度降低，一般灰化时间选择在 30s 左右。

合适的原子化条件也可直接影响分析结果。铬属高熔点元素，原子化温度应尽量高，过低的原子化温度会造成原子化不完全，降低原子吸收的灵敏度和精度，并产生记忆效应。一般原子化时间的选择为 5~10s。

为达到最佳灰化温度、原子化温度及时间，本实验采用 10.0ug/L 的铬标准溶液，对灰化温度从 1300 到 1700 摄氏度，灰化时间从 5 到 50 秒分别进行实验，实验结果见图 4、5。

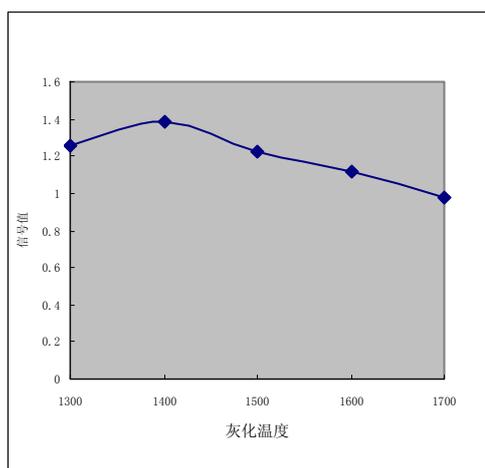


图 4 灰化曲线

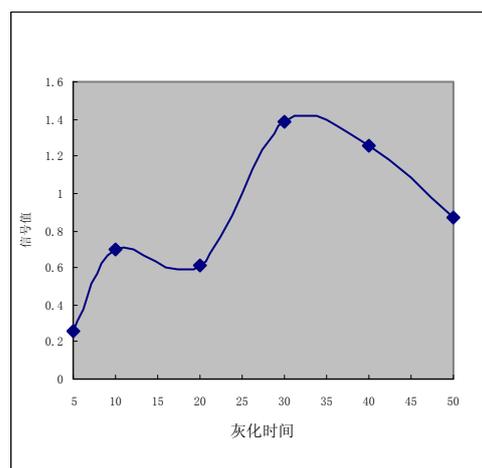


图 5 灰化时间曲线

同时仍采用 10.0ug/L 的铬标准溶液，对原子化温度从 2100 到 2400 摄氏度，原子化时间从 1 到 9 秒也分别进行了实验，见图 6、7。

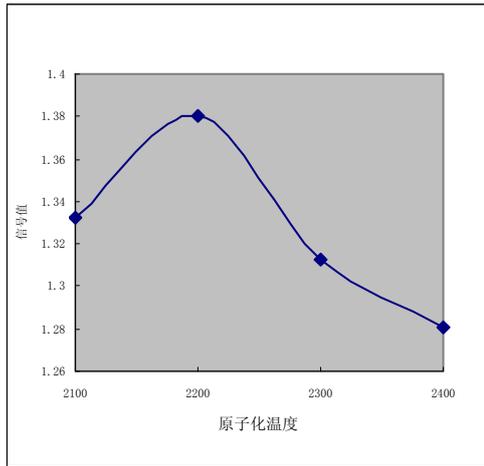


图 6 原子化曲线

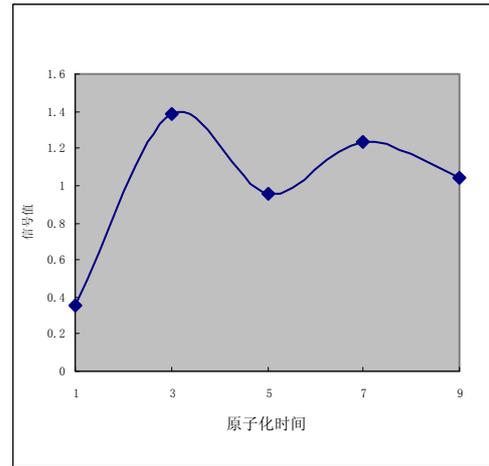


图 7 原子化时间曲线

综合上述的四个图，总结最佳灰化、原子化温度及时间的选择实验结果，见表 9。

表 9 灰化、原子化温度分析

| 灰化 \ 原子化 | 2100 | 2200 | 2300 | 2400 |
|----------|--------|---------------|--------|--------|
| 1300 | 1.2566 | 1.3477 | 1.3480 | 1.2556 |
| 1400 | 1.3326 | 1.3805 | 1.3126 | 1.2806 |
| 1500 | 1.2223 | 1.2328 | 1.2872 | 1.1986 |
| 1600 | 1.1194 | 1.1397 | 1.1887 | 1.1401 |
| 1700 | 0.9781 | 0.9528 | 0.9112 | 0.9350 |

从上表实验数据可得，当灰化温度为 1400℃、原子化温度为 2200℃时，获得最佳吸收值。

(3) 清除温度及时间的确定：

清除的目的是将残存在石墨管中的基体和未完全蒸发的待测元素完全蒸发出去，清除的温度一般高于原子化温度 100~200℃。由于铬本身是高熔点原子化元素，因此在仪器允许及石墨管能够承受的条件下，应尽量提高净化温度，以达到残留基体物质的完全蒸发。

5.8.2 校准曲线的绘制

准确移取铬标准贮备液 0、0.50、1.00、1.50、2.00 和 2.50ml 于 50ml 容量瓶中，用硝酸溶液（1%）定容至标线，摇匀，其铬的浓度分别为 0、5.0、10.0、15.0、20.0 和 25.0ug/L。按参考测量条件由低到高浓度顺序测定标准溶液的吸光度。以零浓度校正吸光度为纵坐标，与铬的含量（ug/L）为横坐标，绘制校准曲线。

校准曲线测定数据见表 9，校准曲线见图 8。

表 10 校准曲线测定数据

| | | | | | | |
|------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 铬标液 (ug/L) | 0 | 5.0 | 10.0 | 15.0 | 20.0 | 25.0 |
| 吸光度 A | 0.0008 | 0.3149 | 0.5780 | 0.8451 | 1.0976 | 1.3461 |

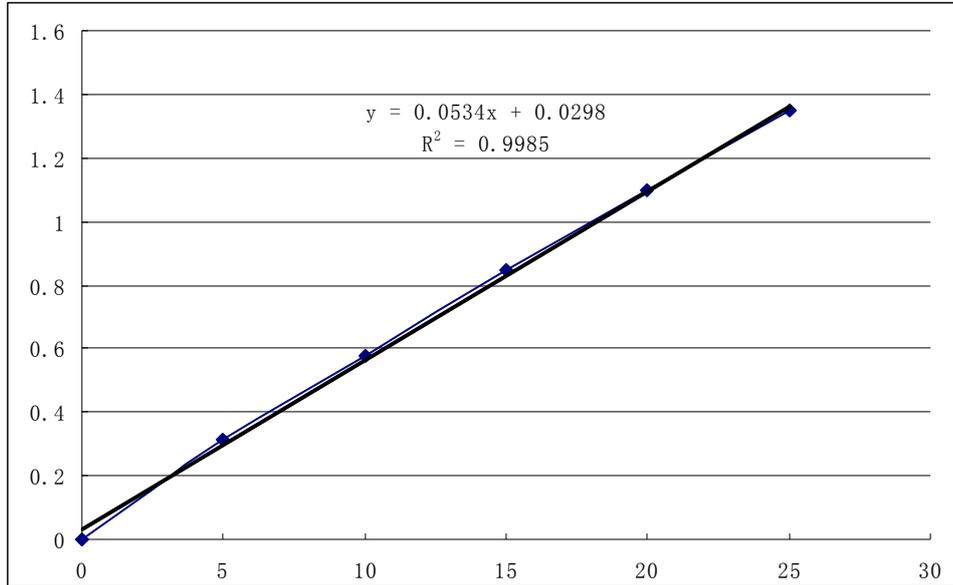


图 8 铬校准曲线

5.8.3 测定和空白试验

按照与绘制校准曲线相同测量条件测定试样和空白试样（用实验用水代替试样）的吸光度。

5.9 结果计算与表示

(1) 固体废物中总铬质量浓度 W (mg/kg) 按公式 (1) 进行计算。

$$W(\text{mg} / \text{kg}) = (\rho_1 - \rho_0) \times \frac{V_0}{m \times (1 - w)} \quad (1)$$

式中：

W ——固体废物中总铬的质量浓度，mg/kg；

ρ_1 ——由校准曲线上查得的试样中总铬的浓度，ug/L；

ρ_0 ——由校准曲线上查得的空白试样中总铬的浓度，ug/L；

V_0 ——消解后定容的体积，ml；

m ——样品量，g；

w ——试样中水分的含量，%。

(2) 浸出液中铬的质量浓度 ρ (mg/L)，按照公式 (2) 进行计算。

$$\rho = \frac{(\rho_1 - \rho_0) \times V_1}{V_2} \quad (2)$$

式中：

ρ ——浸出液中总铬的浓度，ug/L；

ρ_1 ——由校准曲线上查得的试样中总铬的浓度，ug/L；

ρ_0 ——由校准曲线上查得的空白试样中总铬的浓度，ug/L；

V_1 ——浸出液消解后定容的体积，ml；

V_2 ——样品体积，ml。

以质量浓度 ug/L 表示时，测定结果小于 1ug/L 时，保留小数点后三位；测定结果大于等于 1 ug/L 时，保留三位有效数字。以质量浓度 mg/kg 浓度表示时，保留三位有效数字。

5.10 方法检出限的确定方法

按照样品分析的全部步骤，选定仪器测定的最佳条件，进行 7 次空白样品的平行测定，计算 7 次平行测定的标准偏差，按下式计算方法检出限。

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

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% 时的 t 分布（单侧）；

S —— n 次平行测定的标准偏差。

其中，当自由度为 $n-1$ ，置信度为 99% 时的 t 值可参考表 11 取值。

表 11 t 值表

| 平行测定次数 (n) | 自由度 ($n-1$) | $t_{(n-1,0.99)}$ |
|----------------|---------------|------------------|
| 7 | 6 | 3.143 |

本标准方法涉及两个方法检出限，即浸出液方法检出限和全消解方法检出限；按上述方法测定，得出检出限值见表 12 及表 13。

表 12 石墨炉原子吸收法浸出液检出限数据

| 项目 | 实验结果 |
|--------------------|--|
| 7 次空白试验测定结果 (ug/L) | 2.45, 3.05, 2.78, 3.27, 1.96, 2.04, 3.45 |
| 标准偏差 (S) | 0.586 |
| 检出限 (ug/L) | 1.84 |
| 检测下限 (ug/L) | 7.37 |

表 13 石墨炉原子吸收法全消解检出限数据

| 项目 | 实验结果 |
|--------------------|--|
| 7 次空白试验测定结果 (ug/L) | 1.74, 3.47, 1.26, 2.95, 2.43, 2.89, 1.89 |
| 标准偏差 (S) | 0.873 |
| 检出限 (ug/L) | 2.46 |

| | |
|-------------|------|
| 检测下限 (ug/L) | 9.85 |
|-------------|------|

当取样量为 0.2g 时，方法检出限为 0.615mg/kg。

5.11 精密度和准确度

本标准精密度和准确度控制分为浸出液及全消解液两部分，按开题论证意见，浸出液的测定方法验证使用基体加标，采用样品 2，即污水厂污泥的加标回收率测定；全消解方法验证使用标准样品，采用国家有证标准样品锌渣。

(1) 浸出液的精密度和准确度

实验室内对三种不同浓度的实际样品进行总铬的测定，用电热板消解样品 2 的浸出液，精密度结果见表 14。

表 14 精密度测定结果

| 平行号 | | 试 样 | | |
|------------------------|---|-------|-------|-------|
| | | 浓度 1 | 浓度 2 | 浓度 3 |
| 测定结果 (ug/L) | 1 | 2.59 | 12.31 | 21.83 |
| | 2 | 2.51 | 12.25 | 21.95 |
| | 3 | 2.42 | 12.21 | 22.02 |
| | 4 | 2.68 | 11.95 | 21.79 |
| | 5 | 2.53 | 12.31 | 22.05 |
| | 6 | 2.46 | 11.81 | 22.12 |
| 平均值 \bar{x}_i (ug/L) | | 2.53 | 12.14 | 21.96 |
| 标准偏差 S_i (ug/L) | | 0.093 | 0.210 | 0.129 |
| 相对标准偏差 RSD_i | | 3.7 | 1.7 | 0.6 |

实验室内对两种不同浓度的实际样品进行总铬的测定，用电热板消解样品 2 的浸出液，准确度测定结果见表 15。

表 15 加标回收实验结果

| 平行号 | | 实际样品 | | | |
|------|---|-------|-------|-------|-------|
| | | 样品 1 | | 样品 2 | |
| | | 样品 | 加标样品 | 样品 | 加标样品 |
| 测定结果 | 1 | 10.25 | 15.21 | 12.45 | 22.12 |

| | | | | | |
|---|---|-------|-------|-------|-------|
| (ug/L) | 2 | 11.12 | 15.79 | 12.78 | 22.85 |
| | 3 | 10.56 | 14.82 | 12.54 | 22.24 |
| | 4 | 9.52 | 14.02 | 11.86 | 21.45 |
| | 5 | 10.40 | 15.56 | 12.21 | 21.95 |
| | 6 | 10.54 | 15.23 | 12.69 | 21.94 |
| 平均值 \bar{x}_i 、 \bar{y}_i (ug/L) | | 10.40 | 15.11 | 12.42 | 22.09 |
| 加标量 μ (ug/L) | | 5 | | 10 | |
| 加标回收率 $P_i\%$ | | 94.2 | | 96.7 | |

(2) 全消解液的精密度和准确度

实验室对国家标准样品锌渣进行了测定，采用电热板消解法进行全消解测定，结果见表 16。

表 16 锌渣标准样品测定结果

| | 次数 | 电热板消解 |
|---------------------|----|-------|
| 测定结果 (ug/g) | 1 | 42.87 |
| | 2 | 44.64 |
| | 3 | 41.28 |
| | 4 | 41.79 |
| | 5 | 40.87 |
| | 6 | 42.40 |
| 平均值 \bar{x}_i (%) | | 42.31 |
| 标准偏差 S_i (%) | | 1.35 |
| 相对标准偏差 RSD_i | | 3.2 |
| 标准参考值 (ug/g) | | 44±4 |

5.12 质量保证和质量控制

本标准依据 HJ168 的要求，参考《地表水和污水监测技术规范》(HJ/T91-2002) 及 EPA 方法 7000 中对结果质量保证及质量控制的相关要求及本标准方法的验证结果，并参考《环境水质监测质量保证手册》(第二版) 中对石墨炉重复性测定的要求，综合 EPA 方法 3050 和 3020 要求，给出了以下质量控制措施。

- 5.12.1 每分析 10 个样品应进行一次仪器零点校正。
- 5.12.2 每次样品分析应绘制标准曲线，相关系数大于或等于 0.995。
- 5.12.3 每 10 个样品应分析一个校准曲线的中间点浓度标准溶液，其测定结果与校准曲线该点浓度的相对偏差应小于等于 10%。否则，需重新绘制校准曲线。
- 5.12.4 每批样品应做空白试验，其测定结果应低于方法检出限。
- 5.12.5 每批样品应至少做 10%的平行双样测定（样品数量少于 10 至少做一次），两次平行样品分析结果相对偏差应小于 20%。
- 5.12.6 每批样品应至少做 10%的加标回收试验（样品数量少于 10 至少做一次），加标回收率应在 80~120%之间。
- 5.12.7 标准曲线应与分析试样具有相同的酸性基体。
- 5.12.8 每个样品应至少分析 2 次，且保证相对标准偏差小于±5%。

6 方法验证

6.1 方法验证方案

(1) 验证单位及验证人员情况

有六家单位参加了方法验证：黑龙江省环境监测中心、齐齐哈尔市环境监测中心、大庆市环境监测中心、大连市环境监测中心、长春市环境监测中心、鞍山市环境监测中心。具体参与方法验证的实验室、验证人员的基本情况，见表 17。

表 17 参与方法验证的实验室、验证人员的基本情况

| 编号 | 单位 | 姓名 | 性别 | 年龄 | 职务或职称 | 所学专业 | 参加分析工作年份 |
|----|--------------|-----|----|----|--------|------------|----------|
| 1 | 黑龙江省环境监测站 | 胡本涛 | 男 | 36 | 仪器室副主任 | 环境工程 | 2002 |
| 2 | 大连市环境监测中心站 | 李玉璞 | 男 | 29 | 工程师 | 生物技术 | 2005 |
| 3 | 长春市环境监测中心站 | 张明 | 男 | 26 | 助工 | 环境工程 | 2009 |
| 4 | 齐齐哈尔市环境监测中心站 | 杜继伟 | 男 | 30 | 工程师 | 分析化学 | 2004 |
| 5 | 大庆市环境监测中心站 | 张明明 | 女 | 25 | 技术员 | 水土保持与荒漠化防治 | 2009 |
| 6 | 鞍山市环境监测中心站 | 张乃英 | 女 | 48 | 高工 | 分析化学 | 1983 |

(2) 方法验证方案

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 家有资质的实验室进行验证。根据影响方法的精密度和准确度的主要因素和数理统计学的要求,编制方法验证报告,确定样品类型、含量水平、分析人员、分析设备、分析时间及重复测试次数等,验证单位按 HJ168 的要求完成方法验证报告。

6.2 方法验证过程

首先,通过筛选确定方法验证单位。按照方法验证方案准备实验用品,与验证单位确定验证时间。在方法验证前,参加验证的操作人员熟悉和掌握方法原理、操作步骤及流程。方法验证过程中所用的试剂和材料、仪器和设备及分析步骤应符合方法相关要求。

6.2.1 方法检出限、测定下限验证方案

六个验证实验室按照《固体废物 总铬的测定 石墨炉原子吸收分光光度法》中样品分析的全部步骤进行空白试验,对浸出液空白试样及固体废物空白试样分别进行 7 次平行测定分析,计算 7 次平行测定的标准偏差,按 HJ168 中检出限计算公式分别计算得出方法检出限。

6.2.2 精密度验证方案

(1) 浸出液

标准组选用固体废物污水处理厂脱水后污泥做为实际样品(样品 2)统一制做浸出液,以标准曲线上限为限,按低、中、高三种不同浓度将底泥浸出液进行稀释后,在六个实验室间进行测定,根据测量结果对分析方法精密度进行统计。

(1) 全消解液

以锌渣标准样品在六个实验室间进行测定,根据测量结果对分析方法精密度进行统计。

6.2.3 准确度验证方案

(1) 浸出液

六个验证实验室对 2.5ug/L、12.0ug/L 的 2 种不同浓度水平的实际样品浸出液进行加标回收实验,计算回收率。

(1) 全消解液

六个验证实验室对锌渣标准样品进行测定,计算相对误差。

6.3 方法验证结论

本标准的具体《方法验证报告》见附一。

六家实验室验证结果表明,方法精密度和准确度统计结果能满足方法特性指标要求。

7 相关分析方法标准比较

与国内外主要相关分析方法的比较见表 18。

表 18 本标准与国内外主要相关分析方法的比较一览表

| 方法来源 | 方法名称 | 测定目标 | 方法比较 |
|----------------------|----------|---------|------|
| 国标 GB/T15555.8-95 | 硫酸亚铁铵容量法 | 固体废物浸出液 | 方法不同 |

| | | | |
|--------------------------|--------------------|---------|---------------|
| 国标 GB/T15555.5-95 | 二苯碳酰二肼光度法 | 固体废物浸出液 | 方法不同 |
| 国标 GB/T15555.7-95 | 硫酸亚铁铵容量法 | 固体废物浸出液 | 方法不同 |
| 国标 GB/T15555.4-95 | 二苯碳酰二肼光度法 | 固体废物浸出液 | 项目不同（六价铬） |
| 地标 DBJ440100/T43-2009 | 总铬的测定 石墨炉原子吸收分光光度法 | 水质 | 无样品前处理、测定方法相同 |
| 行标 CJ/T97-99 | 二苯碳酰二肼比色法 | 城市生活垃圾 | 方法不同 |
| 国标 GB5058.3-2007 附录 C | 石墨炉原子吸收光谱法 | 固体废物浸出液 | 方法相同 |
| 美国 EPA 方法 7010 | 石墨炉原子吸收法 | 各种物质 | 分析方法相同 |
| 美国 EPA7191 | 石墨炉技术原子吸收法 | 固体废物 | 方法相同 |
| 美国 EPA 方法 3020A | 用石墨炉分析的所有物质的酸消解和提取 | 固体废物浸出液 | 前处理方法相近 |
| 美国 EPA3050 | 沉积物、污泥和土壤的酸消解 | 固体废物 | 前处理方法相同 |

8 参考文献

- (1) GB/T15555.6-1995 《固体废物 总铬的测定 直接吸入火焰原子吸收分光光度法》
- (2)EPA METHOD 200.2 SAMPLE PREPARATION PROCEDURE FOR SPECTROCHEMICAL DETERMINATION OF TOTAL RECOVERABLE ELEMENTS.
- (3)EPA METHOD 3051 AMICROWAVE ASSISTED ACID DIGESTION OF SEDIMENTS,SLUDGES,SOILS,AND OILS.
- (4)EPA METHOD 7000B FLAME ATOMIC ABSORPTION SPECTROPHOTOMETRY.
- (5)EPAMETHOD 7010 GRAPHITE FURNACE ATOMIC ABSORPTION SPECTROPHOTOMETRY.
- (6) EPA METHOD 3050B ACID DIGESTION OF SEDIMENTS,SL_μGES,AND SOILS
- (7) EPA METHOD 3020A ACID DIGESTION OF AQUEOUS SAMPLES AND EXTRACTS FOR TOTAL METALS FOR ANALYSIS BY GFAA SPECTROSCOPY
- (8) HJ/T301-2007 《铬渣污染治理环境保护技术规范》
- (9) GB5085.3-2007 《危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别》
- (10) HJ/T168-2010 《环境监测分析方法标准制定导则》.
- (11) 国家环保总局《水和废水监测分析方法》编委会,水和废水监测分析方法[M]. 第四版. 北京: 中国环境科学出版社.
- (12) HJ/T20-1998 《工业固体废物采样制样技术规范》.
- (13) GB5086.1-2010 《固体废物 浸出毒性浸出方法 翻转法》
- (14) GB5086.2-2010 《固体废物 浸出毒性浸出方法 水平振荡法》
- (15) 齐文启, 环境监测实用技术, 中国环境科学出版社, 2006 年, 43-46, 95-140.
- (16)中国环境监测总站等译. 固体废弃物试验分析评价手册. 中国环境科学出版社. 1992

年,59-63,101-104.

附一：

方法验证报告

方法名称：固体废物 总铬的测定 石墨炉原子吸收分光光度法

项目主编单位：哈尔滨市环境监测中心站

验证单位：黑龙江省环境监测中心站、大连市环境监测中心站、长春市环境监测中心站、齐齐哈尔市环境监测中心站、大庆市环境监测中心站、鞍山市环境监测中心站

项目负责人及职称：白昕（副高）

通讯地址：哈尔滨市道里区建国街 68 号

电话：0451-55587157

报告编写人及职称：赵晓婧（工程师）

报告日期：2010 年 12 月 20 日

六家单位参加了方法验证，实验室编号 1——黑龙江省环境监测中心；2——大连市环境监测中心；3——长春市环境监测中心；4——齐齐哈尔市环境监测中心；5——大庆市环境监测中心；6——鞍山市环境监测中心。

1 实验室基本情况

附表 1-1 参加验证的人员情况登记表

| 编号 | 单位 | 姓名 | 性别 | 年龄 | 职务或职称 | 所学专业 | 参加分析工作年份 |
|----|--------------|-----|----|----|----------|------------|----------|
| 1 | 黑龙江省环境监测站 | 胡本涛 | 男 | 36 | 仪器室副主任 | 环境工程 | 2002 |
| 2 | 大连市环境监测中心站 | 李玉璞 | 男 | 29 | 工程师 | 生物技术 | 2005 |
| 3 | 长春市环境监测中心站 | 张明 | 男 | 26 | 助工 | 环境工程 | 2009 |
| 4 | 齐齐哈尔市环境监测中心站 | 杜继伟 | 男 | 30 | 工程师 | 分析化学 | 2004 |
| 5 | 大庆市环境监测中心站 | 张明明 | 女 | 25 | 助理工程师 | 水土保持与荒漠化防治 | 2009 |
| 6 | 鞍山市环境监测中心站 | 张乃英 | 女 | 48 | 教授级高级工程师 | 分析化学 | 1983 |

附表 1-2 使用仪器情况登记表

| 编号 | 验证实验室 | 规格型号 | 仪器编号 | 性能状况 |
|----|--------------|-------------------|---------------|------|
| 1 | 黑龙江省环境监测站 | Z-5000 | 11660692-01 | 良好 |
| 2 | 大连市环境监测中心站 | 瓦里安原子吸收分光光度计 220Z | 11602162 | 良好 |
| 3 | 长春市环境监测中心站 | AAS700 | YQ-YZXS-01 | 良好 |
| 4 | 齐齐哈尔市环境监测中心站 | 原子吸收仪 ZEENIT700 | 150270128 | 良好 |
| 5 | 大庆市环境监测中心站 | AA-6800 | A3054100855LP | 良好 |
| 6 | 鞍山市环境监测中心站 | ZEEnit700 | 150Z70355 | 良好 |

附表 1-3 使用试剂及溶剂登记表

| 验证实验室 | 药品名称 | 生产厂家、规格 | 纯化处理方法 | 备注 |
|-------|------|---------|--------|----|
|-------|------|---------|--------|----|

| | | | | |
|--------------|--------------------------------|---|--|--|
| 黑龙江省环境监测站 | 盐酸 硝酸 氢氟酸 氯化铵 去离子水 | 天津市耀华化学试剂有限责任公司 北京益利精细化学品有限公司 上海制冷剂厂 天津市科密欧化学试剂开发中心 | 优级纯 优级纯 优级纯 优级纯 通过美国 MILLPORE 仪器微滤处理 | |
| 大连市环境监测中心站 | 盐酸 硝酸 氢氟酸 氯化铵 去离子水 | 天津市风船化学试剂科技有限公司 天津市风船化学试剂科技有限公司 国药集团化学试剂有限公司 大连无机化工厂 | MOS 级 MOS 级 优级纯 优级纯 ILLI-Q 超纯水纯化 处理 | |
| 长春市环境监测中心站 | 硝酸 盐酸 氢氟酸 氯化铵 去离子水 | 北京化工厂 北京化工厂 北京化工厂 丹东联氟化学有限公司 上海无机化工研究所 | 优级纯 优级纯 优级纯 优级纯 韩国 Human powerII 纯化处理 | |
| 齐齐哈尔市环境监测中心站 | 硝酸 盐酸 氢氟酸 氯化铵 去离子水 | 天津市化学试剂三厂 天津市耀华化学试剂有限责任公司 天津市科密欧化学试剂开发中心 天津市凯通化学试剂厂 外购（无线电一厂） | 优级纯 优级纯 优级纯 优级纯 离子交换处理 | |
| 大庆市环境监测中心站 | 硝酸 盐酸 氢氟酸 氯化铵 去离子水 | 天津市永大化学试剂开发中心 天津市风船化学试剂科技有限公司 天津市科密欧化学试剂有限公司 天津双船化学试剂厂 | 优级纯 优级纯 优级纯 优级纯 北京历元电子仪器公 司 vpw-25ES 处理 | |
| 鞍山市环境监测中心站 | 硝酸 盐酸 氢氟酸 氯化铵 去离子水 | 北京化工厂 北京化学试剂研究所 北京化学试剂研究所 天津市鑫源化工有限公司 外购 | 优级纯 BV-III BV-III 优级纯 离子交换处理 | |

2 六家验证单位原始测试数据

2.1 黑龙江省环境监测中心站原始测试数据

2.1.1 方法检出限、测定下限测试数据（以编制组统一寄送的空白样品作为检出限测定的浓度）

附表 2-1-1 方法检出限、测定下限测试数据表

测试日期: 2010. 10. 28

| 平行号 | | 浸出液空白试验 | 全消解空白 |
|------------------------|---|---------|-------|
| 测定结果 (ug/L) | 1 | 0.00 | 0.20 |
| | 2 | 0.44 | 0.26 |
| | 3 | 0.20 | 0.56 |
| | 4 | 0.26 | 0.14 |
| | 5 | 0.08 | 0.74 |
| | 6 | 0.56 | 0.26 |
| | 7 | 0.38 | 0.20 |
| 平均值 \bar{x}_i (ug/L) | | 0.28 | 0.34 |
| 标准偏差 S_i (ug/L) | | 0.20 | 0.22 |
| t 值 | | 3.143 | 3.143 |
| 检出限 (ug/L) | | 0.63 | 0.69 |
| 测定下限 (ug/L) | | 2.52 | 2.76 |

 i 为实验室编号。

2.1.2 浸出液方法精密度测试数据 (以编制组统一寄送的实际样品进行稀释, 具体稀释浓度按照标准草稿中给定的标准曲线上限浓度的0.1C、0.5C、0.9C附近稀释样品作为精密度测定的浓度)

附表 2-1-2 精密度测试数据

测试日期: 2010. 10. 28

| 平行号 | | 试 样 | | | 备注 |
|------------------------|---|-----------|-----------|-----------|----|
| | | 浓度 (含量) 1 | 浓度 (含量) 2 | 浓度 (含量) 3 | |
| 测定结果 (ug/L) | 1 | 2.47 | 12.38 | 22.07 | |
| | 2 | 2.56 | 13.11 | 21.95 | |
| | 3 | 2.71 | 13.35 | 21.53 | |
| | 4 | 2.58 | 12.56 | 21.35 | |
| | 5 | 2.32 | 12.68 | 21.35 | |
| | 6 | 2.69 | 12.80 | 21.23 | |
| 平均值 \bar{x}_i (ug/L) | | 2.56 | 12.71 | 21.58 | |
| 标准偏差 S_i | | 0.15 | 0.0374 | 0.0352 | |
| 相对标准偏差 RSD_i | | 5.7 | 2.9 | 1.6 | |

注: 浓度 (含量) 1 < 浓度 (含量) 2 < 浓度 (含量) 3

 i 为实验室编号。

2.1.3 浸出液方法准确度测试数据 (以实际样品稀释至合适浓度加标)

附表 2-1-3 实际样品加标测试数据

测试日期: 2010. 10. 28

| 平行号 | | 实际样品 | | | | 备注 |
|--------------------------------------|---|-------|-------|-------|-------|----|
| | | 样品 1 | | 样品 2 | | |
| | | 样品 | 加标样品 | 样品 | 加标样品 | |
| 测定结果 (ug/L) | 1 | 10.92 | 16.20 | 12.38 | 23.23 | |
| | 2 | 9.36 | 15.21 | 13.11 | 23.04 | |
| | 3 | 10.48 | 16.02 | 13.35 | 23.59 | |
| | 4 | 9.52 | 14.98 | 12.56 | 23.29 | |
| | 5 | 11.05 | 16.38 | 12.68 | 23.04 | |
| | 6 | 10.28 | 15.96 | 12.80 | 23.41 | |
| 平均值 \bar{x}_i 、 \bar{y}_i (ug/L) | | 10.27 | 15.79 | 12.71 | 23.26 | |
| 加标量 μ (ug/L) | | 5.0 | | 10.0 | | |
| 加标回收率 $P_i\%$ | | 113.8 | | 105.6 | | |

注: \bar{x}_i 为实际样品测试均值, \bar{y}_i 为加标样品测试均值;

i 为实验室编号。

2.1.4 全消解方法准确度及精密度测试数据 (以编制组统一寄送的铬渣及锌渣标准样品稀释至合适浓度作为准确度测定的浓度)

附表 2-1-4 标准物质测试数据

测试日期: 2010. 10. 28

| 平行号 | | 试 样 | |
|-------------------|---|-------------|----------------|
| | | 浓度 (含量%) 1 | 浓度 (含量 ug/g) 2 |
| 测定结果 | 1 | 3.17 | 46.32 |
| | 2 | 3.18 | 45.80 |
| | 3 | 3.19 | 46.01 |
| | 4 | 3.16 | 46.32 |
| | 5 | 3.17 | 46.73 |
| | 6 | 3.16 | 46.11 |
| 平均值 \bar{x}_i 、 | | 3.17 | 46.22 |
| 标准物质浓度 (含量) μ | | 3.21 ± 0.13 | 44 ± 4 |
| 相对误差 RE_i | | 1.2% | 5.0% |
| 标准偏差 S_i | | 0.012 | 0.32 |
| 相对标准偏差 RSD_i | | 0.37% | 0.70% |

i 为实验室编号。

2.2 大连市环境监测中心站原始测试数据

2.2.1 方法检出限、测定下限测试数据（以编制组统一寄送的空白样品作为检出限测定的浓度）

附表 2-2-1 方法检出限、测定下限测试数据表

测试日期：2010.11.03

| 平行号 | | 浸出液空白试验 | 全消解空白 |
|------------------------|---|---------|-------|
| 测定结果 (ug/L) | 1 | 4.003 | 3.976 |
| | 2 | 4.002 | 3.967 |
| | 3 | 3.986 | 3.894 |
| | 4 | 3.983 | 3.997 |
| | 5 | 3.995 | 3.947 |
| | 6 | 4.012 | 3.984 |
| | 7 | 4.011 | 3.945 |
| 平均值 \bar{x}_i (ug/L) | | 3.999 | 3.959 |
| 标准偏差 S_i (ug/L) | | 0.011 | 0.034 |
| t 值 | | 3.143 | 3.143 |
| 检出限 (ug/L) | | 0.036 | 0.107 |
| 测定下限 (ug/L) | | 0.144 | 0.540 |

i 为实验室编号。

2.2.2 浸出液方法精密度测试数据（以编制组统一寄送的空白样品进行稀释，具体稀释浓度按照标准草稿中给定的标准曲线上限浓度的0.1C、0.5C、0.9C附近稀释样品作为精密度测定的浓度）

附表2-2-2 精密度测试数据

测试日期：2010.11.03

| 平行号 | | 试 样 | | | 备注 |
|------------------------|---|---------|---------|---------|----|
| | | 浓度（含量）1 | 浓度（含量）2 | 浓度（含量）3 | |
| 测定结果 (ug/L) | 1 | 2.514 | 12.003 | 22.007 | |
| | 2 | 2.500 | 11.938 | 21.968 | |
| | 3 | 2.507 | 11.839 | 21.918 | |
| | 4 | 2.495 | 11.785 | 22.036 | |
| | 5 | 2.489 | 11.885 | 21.909 | |
| | 6 | 2.488 | 11.899 | 21.838 | |
| 平均值 \bar{x}_i (ug/L) | | 2.499 | 11.892 | 21.946 | |
| 标准偏差 S_i | | 0.010 | 0.076 | 0.072 | |

| | | | | |
|----------------|------|------|------|--|
| 相对标准偏差 RSD_i | 0.40 | 0.64 | 0.33 | |
|----------------|------|------|------|--|

注：浓度（含量）1<浓度（含量）2<浓度（含量）3
 i 为实验室编号。

2.2.3 浸出液方法准确度及精密度测试数据（以实际样品稀释至合适浓度加标）

附表2-2-3实际样品加标测试数据

测试日期：2010.11.03

| 平行号 | | 实际样品 | | | | 备注 |
|--------------------------------------|---|-------|-------|-------|-------|----|
| | | 样品 1 | | 样品 2 | | |
| | | 样品 | 加标样品 | 样品 | 加标样品 | |
| 测定结果 (ug/L) | 1 | 12.58 | 17.98 | 15.02 | 20.11 | |
| | 2 | 13.46 | 18.65 | 15.01 | 20.06 | |
| | 3 | 13.35 | 19.01 | 14.90 | 19.90 | |
| | 4 | 12.20 | 17.25 | 14.79 | 19.90 | |
| | 5 | 13.25 | 18.85 | 14.80 | 20.20 | |
| | 6 | 12.80 | 17.98 | 15.10 | 19.92 | |
| 平均值 \bar{x}_i 、 \bar{y}_i (ug/L) | | 12.94 | 18.29 | 14.94 | 20.02 | |
| 加标量 μ (ug/L) | | 5.0 | | 5.0 | | |
| 加标回收率 $P_i\%$ | | 107.0 | | 101.6 | | |

注： \bar{x}_i 为实际样品测试均值， \bar{y}_i 为加标样品测试均值；
 i 为实验室编号。

2.2.4 全消解方法准确度及精密度测试数据（以编制组统一寄送的铬渣及锌渣标准样品稀释至合适浓度作为准确度测定的浓度）

附表 2-2-4 标准物质测试数据

测试日期：2010.11.03

| 平行号 | | 试 样 | |
|------------------|---|-----------|--------------|
| | | 浓度（含量%）1 | 浓度（含量 ug/g）2 |
| 测定结果 | 1 | 3.12 | 40.0 |
| | 2 | 3.09 | 40.0 |
| | 3 | 3.10 | 40.1 |
| | 4 | 3.08 | 40.3 |
| | 5 | 3.12 | 41.2 |
| | 6 | 3.08 | 40.8 |
| 平均值 \bar{x}_i | | 3.10 | 40.4 |
| 标准物质浓度（含量） μ | | 3.21±0.13 | 44±4 |
| 相对误差 RE_i | | 3.5% | -8.18% |

| | | |
|----------------|-------|-------|
| 标准偏差 S_i | 0.018 | 0.494 |
| 相对标准偏差 RSD_i | 0.50% | 1.22% |

i 为实验室编号。

2.3 长春市环境监测中心站原始测试数据

2.3.1 方法检出限、测定下限测试数据（以编制组统一寄送的空白样品作为检出限测定的浓度）

附表 2-3-1 方法检出限、测定下限测试数据表

测试日期：2010.11.04

| 平行号 | | 浸出液空白试验 | 全消解空白 |
|------------------------|---|---------|-------|
| 测定结果 (ug/L) | 1 | 0.589 | 0.872 |
| | 2 | 0.595 | 0.946 |
| | 3 | 0.596 | 0.772 |
| | 4 | 0.595 | 0.987 |
| | 5 | 0.590 | 1.21 |
| | 6 | 0.594 | 1.14 |
| | 7 | 0.589 | 0.821 |
| 平均值 \bar{x}_i (ug/L) | | 0.592 | 0.964 |
| 标准偏差 S_i (ug/L) | | 0.003 | 0.164 |
| t 值 | | 3.143 | 3.143 |
| 检出限 (ug/L) | | 0.010 | 0.51 |
| 测定下限 (ug/L) | | 0.039 | 2.04 |

i 为实验室编号。

2.3.2 浸出液方法精密度测试数据（以编制组统一寄送的的实际样品进行稀释，具体稀释浓度按照标准草稿中给定的标准曲线上限浓度的0.1C、0.5C、0.9C附近稀释样品作为精密度测定的浓度）

附表 2-3-2 精密度测试数据

测试日期：2010.11.04

| 平行号 | 试 样 | | | 备注 |
|----------------|---------|---------|---------|--------|
| | 浓度（含量）1 | 浓度（含量）2 | 浓度（含量）3 | |
| 测定结果 (ug/L) | 1 | 2.500 | 12.003 | 21.991 |
| | 2 | 2.484 | 11.864 | 22.025 |
| | 3 | 2.501 | 11.996 | 21.946 |
| | 4 | 2.508 | 12.003 | 22.036 |
| | 5 | 2.486 | 12.054 | 22.080 |
| | 6 | 2.496 | 12.112 | 22.013 |

| | | | | |
|------------------------|-------|--------|--------|--|
| 平均值 \bar{x}_i (ug/L) | 2.496 | 12.005 | 22.015 | |
| 标准偏差 S_i | 0.009 | 0.082 | 0.045 | |
| 相对标准偏差 RSD_i | 0.371 | 0.685 | 0.204 | |

注：试样浓度（含量）在测定下限附近取值，浓度（含量）1<浓度（含量）2<浓度（含量）3
i为实验室编号。

2.3.3 浸出液方法准确度及精密度测试数据（以实际样品稀释至合适浓度加标）

附表2-3-3实际样品加标测试数据

测试日期：2010.11.04

| 平行号 | | 实际样品 | | | | 备注 |
|--------------------------------------|---|-------|-------|-------|-------|----|
| | | 样品 1 | | 样品 2 | | |
| | | 样品 | 加标样品 | 样品 | 加标样品 | |
| 测定结果 (ug/L) | 1 | 13.28 | 18.66 | 16.92 | 23.02 | |
| | 2 | 13.45 | 18.69 | 16.73 | 22.88 | |
| | 3 | 13.27 | 18.62 | 16.91 | 22.74 | |
| | 4 | 13.42 | 18.70 | 16.92 | 22.86 | |
| | 5 | 13.14 | 18.74 | 16.99 | 23.01 | |
| | 6 | 12.82 | 18.68 | 17.07 | 22.68 | |
| 平均值 \bar{x}_i 、 \bar{y}_i (ug/L) | | 13.23 | 18.68 | 16.92 | 22.86 | |
| 加标量 μ (ug/L) | | 5 | | 5 | | |
| 加标回收率 $P_i\%$ | | 109.0 | | 118.8 | | |

注： \bar{x}_i 为实际样品测试均值， \bar{y}_i 为加标样品测试均值；

i为实验室编号。

2.3.4 全消解方法准确度及精密度测试数据（以编制组统一寄送的铬渣及锌渣标准样品稀释至合适浓度作为准确度测定的浓度）

附表 2-3-4 标准物质测试数据

测试日期：2010.11.04

| 平行号 | | 试 样 | |
|------|---|----------|--------------|
| | | 浓度（含量%）1 | 浓度（含量 ug/g）2 |
| 测定结果 | 1 | 3.28 | 43.8 |
| | 2 | 3.34 | 41.5 |
| | 3 | 3.19 | 42.9 |
| | 4 | 3.22 | 42.9 |
| | 5 | 3.33 | 41.8 |
| | 6 | 3.34 | 41.9 |

| | | |
|-------------------|-----------|------|
| 平均值 \bar{x}_i | 3.28 | 42.5 |
| 标准物质浓度 (含量) μ | 3.21±0.13 | 44±4 |
| 相对误差 RE_i | 2.3% | 3.5% |
| 标准偏差 S_i | 0.065 | 0.88 |
| 相对标准偏差 RSD_i | 1.99% | 2.1% |

i 为实验室编号。

2.4 齐齐哈尔市环境监测中心站原始测试数据

2.4.1 方法检出限、测定下限测试数据 (以编制组统一寄送的空白样品作为检出限测定的浓度)

附表 2-4-1 方法检出限、测定下限测试数据表

测试日期: 2010. 10. 29

| 平行号 | 浸出液空白试验 | 全消解空白 |
|------------------------|---------|-------|
| 测定结果 (ug/L) | 1 | 0.124 |
| | 2 | 0.096 |
| | 3 | 0.076 |
| | 4 | 0.598 |
| | 5 | 0.245 |
| | 6 | 0.107 |
| | 7 | 0.088 |
| 平均值 \bar{x}_i (ug/L) | 0.191 | 0.664 |
| 标准偏差 S_i (ug/L) | 0.174 | 0.216 |
| t 值 | 3.143 | 3.143 |
| 检出限 (ug/L) | 0.548 | 0.678 |
| 测定下限 (ug/L) | 2.193 | 2.710 |

i 为实验室编号。

2.4.2 浸出液方法精密度测试数据 (以编制组统一寄送的的实际样品进行稀释, 具体稀释浓度按照标准草稿中给定的标准曲线上限浓度的0.1C、0.5C、0.9C附近稀释样品作为精密度测定的浓度)

附表 2-4-2 精密度测试数据

测试日期: 2010. 10. 29

| 平行号 | 试 样 | | | 备注 |
|-----|-----------|-----------|-----------|----|
| | 浓度 (含量) 1 | 浓度 (含量) 2 | 浓度 (含量) 3 | |
| | | | | |

| | | | | | |
|------------------------|---|-------|--------|--------|--|
| 测定结果 (ug/L) | 1 | 2.637 | 12.413 | 20.580 | |
| | 2 | 2.448 | 13.205 | 23.624 | |
| | 3 | 2.241 | 13.758 | 19.785 | |
| | 4 | 2.505 | 15.018 | 22.590 | |
| | 5 | 1.969 | 10.708 | 21.680 | |
| | 6 | 2.396 | 12.821 | 22.480 | |
| 平均值 \bar{x}_i (ug/L) | | 2.366 | 12.987 | 21.790 | |
| 标准偏差 S_i | | 0.234 | 1.437 | 1.413 | |
| 相对标准偏差 RSD_i | | 9.89% | 11.06% | 6.48% | |

注：浓度（含量）1<浓度（含量）2<浓度（含量）3

i 为实验室编号。

2.4.3 浸出液方法准确度及精密度测试数据（以实际样品稀释至合适浓度加标）

附表2-4-3实际样品加标测试数据

测试日期：2010.10.29

| 平行号 | | 实际样品 | | | | 备注 |
|--------------------------------------|---|------|-------|-------|-------|----|
| | | 样品 1 | | 样品 2 | | |
| | | 样品 | 加标样品 | 样品 | 加标样品 | |
| 测定结果 (ug/L) | 1 | 7.58 | 12.31 | 10.34 | 21.39 | |
| | 2 | 7.36 | 12.95 | 10.29 | 22.03 | |
| | 3 | 7.98 | 12.69 | 10.64 | 20.96 | |
| | 4 | 7.21 | 13.02 | 10.99 | 22.45 | |
| | 5 | 8.12 | 12.24 | 11.48 | 21.43 | |
| | 6 | 7.76 | 12.69 | 10.84 | 24.13 | |
| 平均值 \bar{x}_i 、 \bar{y}_i (ug/L) | | 7.67 | 12.65 | 10.76 | 22.07 | |
| 加标量 μ (ug/L) | | 5.0 | | 10 | | |
| 加标回收率 $P_i\%$ | | 99.6 | | 113.1 | | |

注： \bar{x}_i 为实际样品测试均值， \bar{y}_i 为加标样品测试均值；

i 为实验室编号。

2.4.4 全消解方法准确度及精密度测试数据（以编制组统一寄送的铬渣及锌渣标准样品稀释至合适浓度作为准确度测定的浓度）

附表 2-4-4 标准物质测试数据

测试日期：2010.10.29

| 平行号 | | 试 样 | |
|------|---|----------|--------------|
| | | 浓度（含量%）1 | 浓度（含量 ug/g）2 |
| 测定结果 | 1 | 3.08 | 41.0 |

| | | | |
|-------------------|---|-----------|-------|
| | 2 | 3.11 | 41.5 |
| | 3 | 3.10 | 42.3 |
| | 4 | 3.08 | 41.2 |
| | 5 | 3.21 | 40.8 |
| | 6 | 3.12 | 40.5 |
| 平均值 \bar{x}_i | | 3.12 | 41.22 |
| 标准物质浓度 (含量) μ | | 3.21±0.13 | 44±4 |
| 相对误差 RE_i | | 2.9% | 6.3% |
| 标准偏差 S_i | | 0.048 | 0.631 |
| 相对标准偏差 RSD_i | | 1.55% | 1.53% |

i 为实验室编号。

2.5 大庆市环境监测中心站原始测试数据

2.5.1 方法检出限、测定下限测试数据 (以编制组统一寄送的空白样品作为检出限测定的浓度)

附表 2-5-1 方法检出限、测定下限测试数据表

测试日期: 2010.10.25

| 平行号 | | 浸出液空白试验 | 全消解空白 |
|------------------------|---|---------|-------|
| 测定结果 (ug/L) | 1 | 1.21 | 1.32 |
| | 2 | 0.895 | 1.24 |
| | 3 | 1.28 | 1.41 |
| | 4 | 1.12 | 1.36 |
| | 5 | 0.986 | 1.58 |
| | 6 | 1.14 | 1.05 |
| | 7 | 1.32 | 1.44 |
| 平均值 \bar{x}_i (ug/L) | | 1.14 | 1.34 |
| 标准偏差 S_i (ug/L) | | 0.153 | 0.167 |
| t 值 | | 3.143 | 3.143 |
| 检出限 (ug/L) | | 0.482 | 0.525 |
| 测定下限 (ug/L) | | 1.93 | 2.10 |

i 为实验室编号。

2.5.2 浸出液方法精密度测试数据 (以编制组统一寄送的的实际样品进行稀释, 具体稀释浓度按照标准草稿中给定的标准曲线上限浓度的0.1C、0.5C、0.9C附近稀释样品作为精密度测定的浓度)

附表 2-5-2 精密度测试数据

测试日期：2010. 10. 25

| 平行号 | | 试 样 | | | 备注 |
|------------------------|---|-----------|-----------|-----------|----|
| | | 浓度 (含量) 1 | 浓度 (含量) 2 | 浓度 (含量) 3 | |
| 测定结果 (ug/L) | 1 | 2.60 | 12.8 | 20.2 | |
| | 2 | 2.65 | 13.4 | 23.9 | |
| | 3 | 2.60 | 12.7 | 23.4 | |
| | 4 | 2.75 | 11.5 | 21.5 | |
| | 5 | 2.58 | 13.5 | 22.9 | |
| | 6 | 2.46 | 11.6 | 21.9 | |
| 平均值 \bar{x}_i (ug/L) | | 2.61 | 12.6 | 22.3 | |
| 标准偏差 S_i | | 0.09 | 0.86 | 1.37 | |
| 相对标准偏差 RSD_i | | 3.6% | 6.8% | 6.2% | |

注：试样浓度 (含量) 在测定下限附近取值，浓度 (含量) 1 < 浓度 (含量) 2 < 浓度 (含量) 3
i 为实验室编号。

2.5.3 浸出液方法准确度测试数据 (以实际样品稀释至合适浓度加标)

附表 2-5-3 实际样品加标测试数据

测试日期：2010. 10. 25

| 平行号 | | 实际样品 | | | | 备注 |
|--------------------------------------|---|-------|-------|-------|-------|----|
| | | 样品 1 | | 样品 2 | | |
| | | 样品 | 加标样品 | 样品 | 加标样品 | |
| 测定结果 (ug/L) | 1 | 10.21 | 14.39 | 18.31 | 22.75 | |
| | 2 | 9.75 | 14.02 | 19.21 | 23.56 | |
| | 3 | 10.38 | 15.21 | 18.45 | 23.62 | |
| | 4 | 9.21 | 13.86 | 19.29 | 23.12 | |
| | 5 | 9.56 | 14.16 | 18.94 | 24.06 | |
| | 6 | 8.42 | 13.56 | 17.45 | 23.28 | |
| 平均值 \bar{x}_i 、 \bar{y}_i (ug/L) | | 9.59 | 14.20 | 18.61 | 23.40 | |
| 加标量 μ (ug/L) | | 5.0 | | 5.0 | | |
| 加标回收率 $P_i\%$ | | 92.2 | | 95.8 | | |

注： \bar{x}_i 为实际样品测试均值， \bar{y}_i 为加标样品测试均值；

i 为实验室编号。

2.5.4 全消解方法准确度及精密度测试数据 (以编制组统一寄送的铬渣及锌渣标准样品稀释至合适浓度作为准确度测定的浓度)

附表 2-5-4 标准物质测试数据

测试日期：2010. 10. 25

| 平行号 | | 试 样 | |
|-------------------|---|------------|----------------|
| | | 浓度 (含量%) 1 | 浓度 (含量 ug/g) 2 |
| 测定结果 | 1 | 3.15 | 41.8 |
| | 2 | 3.08 | 43.8 |
| | 3 | 3.12 | 43.8 |
| | 4 | 3.18 | 41.8 |
| | 5 | 3.08 | 41.8 |
| | 6 | 3.12 | 41.8 |
| 平均值 \bar{x}_i | | 3.12 | 42.5 |
| 标准物质浓度 (含量) μ | | 3.21±0.13 | 44±4 |
| 相对误差 RE_i | | 2.8% | 3.4% |
| 标准偏差 S_i | | 0.039 | 1.03 |
| 相对标准偏差 RSD_i | | 1.26% | 2.43% |

i 为实验室编号。

2.6 鞍山市环境监测中心站原始测试数据

2.6.1 方法检出限、测定下限测试数据 (以编制组统一寄送的空白样品作为检出限测定的浓度)

附表 2-6-1 方法检出限、测定下限测试数据表

测试日期: 2010.10.22

| 平行号 | | 浸出液空白试验 | 全消解空白 |
|------------------------|---|---------|-------|
| 测定结果 (ug/L) | 1 | 0.652 | 0.936 |
| | 2 | 0.736 | 0.829 |
| | 3 | 0.829 | 0.776 |
| | 4 | 0.543 | 0.832 |
| | 5 | 0.731 | 0.954 |
| | 6 | 0.702 | 1.12 |
| | 7 | 0.856 | 0.984 |
| 平均值 \bar{x}_i (ug/L) | | 0.730 | 0.919 |
| 标准偏差 S_i | | 0.106 | 0.117 |
| t 值 | | 3.143 | 3.143 |
| 检出限 (ug/L) | | 0.334 | 0.368 |
| 测定下限 (ug/L) | | 1.34 | 1.47 |

i 为实验室编号。

2.6.2 浸出液方法精密度测试数据 (以编制组统一寄送的空白样品进行稀释, 具体稀释浓度按

照标准草稿中给定的标准曲线上限浓度的0.1C、0.5C、0.9C附近稀释样品作为精密度测定的浓度)

附表 2-6-2 精密度测试数据

测试日期: 2010. 10. 22

| 平行号 | | 试 样 | | | 备注 |
|------------------------|---|-----------|-----------|-----------|----|
| | | 浓度 (含量) 1 | 浓度 (含量) 2 | 浓度 (含量) 3 | |
| 测定结果 (ug/L) | 1 | 2.65 | 12.80 | 24.71 | |
| | 2 | 2.58 | 13.41 | 23.88 | |
| | 3 | 2.71 | 12.69 | 23.42 | |
| | 4 | 2.80 | 13.22 | 24.09 | |
| | 5 | 2.73 | 13.51 | 22.90 | |
| | 6 | 2.69 | 13.83 | 24.61 | |
| 平均值 \bar{x}_i (ug/L) | | 2.69 | 13.24 | 23.89 | |
| 标准偏差 S_i | | 0.07 | 0.42 | 0.69 | |
| 相对标准偏差 RSD_i | | 2.8% | 3.2% | 2.9% | |

注: 浓度 (含量) 1<浓度 (含量) 2<浓度 (含量) 3

i 为实验室编号。

2.6.3 浸出液方法准确度及精密度测试数据 (以实际样品稀释至合适浓度加标)

附表 2-6-3 实际样品加标测试数据

测试日期: 2010. 10. 22

| 平行号 | | 实际样品 | | | | 备注 |
|--------------------------------------|---|------|-------|-------|-------|----|
| | | 样品 1 | | 样品 2 | | |
| | | 样品 | 加标样品 | 样品 | 加标样品 | |
| 测定结果 (ug/L) | 1 | 7.85 | 12.46 | 12.41 | 21.71 | |
| | 2 | 8.12 | 12.65 | 12.20 | 22.23 | |
| | 3 | 7.68 | 12.32 | 12.75 | 21.66 | |
| | 4 | 7.96 | 12.72 | 13.01 | 21.88 | |
| | 5 | 8.05 | 13.21 | 12.70 | 22.02 | |
| | 6 | 8.16 | 12.96 | 12.82 | 22.45 | |
| 平均值 \bar{x}_i 、 \bar{y}_i (ug/L) | | 7.97 | 12.72 | 12.65 | 21.99 | |
| 加标量 μ (ug/L) | | 5.0 | | 10.0 | | |
| 加标回收率 $P_i\%$ | | 95.0 | | 93.4 | | |

注: \bar{x}_i 为实际样品测试均值, \bar{y}_i 为加标样品测试均值;

i 为实验室编号。

2.6.4 全消解方法准确度及精密度测试数据 (以编制组统一寄送的铬渣及锌渣标准样品稀释

至合适浓度作为准确度和精密度测定的浓度)

附表 2-6-4 标准物质测试数据

测试日期: 2010.10.22

| 平行号 | | 试 样 | |
|-------------------|---|------------|----------------|
| | | 浓度 (含量%) 1 | 浓度 (含量 ug/g) 2 |
| 测定结果 | 1 | 3.32 | 46.5 |
| | 2 | 3.30 | 47.2 |
| | 3 | 3.20 | 45.3 |
| | 4 | 3.25 | 46.9 |
| | 5 | 3.28 | 45.8 |
| | 6 | 3.34 | 46.0 |
| 平均值 \bar{x}_i | | 3.28 | 46.28 |
| 标准物质浓度 (含量) μ | | 3.21±0.13 | 44±4 |
| 相对误差 RE_i | | 2.2% | 5.2% |
| 标准偏差 S_i | | 0.051 | 0.714 |
| 相对标准偏差 RSD_i | | 1.55% | 1.54 |

i 为实验室编号。

3 六家验证实验室数据汇总

3.1 方法检出限、测定下限汇总

六家验证实验室按照《固体废物 总铬的测定 火焰原子吸收分光光度法》中样品分析的全部步骤, 分别对浸出液空白和全消解空白样品进行测定, 计算 7 次平行测定的标准偏差, 按 HJ168 中检出限计算公式得出方法检出限。6 家实验室的方法检出限和测定下限测定结果见附表 3-1。

附表 3-1 方法检出限、测定下限汇总表

| 实验室编号 | 浸出液试样 | | 全消解液空白 | |
|-------|-------|-------|--------|-------|
| | 检出限 | 测定下限 | 检出限 | 测定下限 |
| 1 | 0.630 | 2.52 | 0.690 | 2.76 |
| 2 | 0.036 | 0.144 | 0.107 | 0.540 |
| 3 | 0.010 | 0.039 | 0.511 | 2.04 |
| 4 | 0.548 | 2.19 | 0.678 | 2.71 |
| 5 | 0.482 | 1.93 | 0.525 | 2.10 |
| 6 | 0.334 | 1.34 | 0.368 | 1.47 |

结论: 最后确定浸出液试样所得数据的检出限最高值 0.630ug/L、测定下限最高值 2.52 ug/L,

对于 0.2g 样品对应该方法的检出限为 0.158mg/kg, 测定下限为 0.630mg/kg。; 全消解

试样所得数据的检出限最高值 0.690ug/L、测定下限最高值 2.76 ug/L,对于 0.2g 样品对应该方法的检出限为 0.172mg/kg, 测定下限为 0.690mg/kg。

3.2 方法精密度数据汇总

3.2.1 全消解方法精密度汇总

六家实验室分别对铬渣和锌渣标准样品稀释适当浓度进行了测定。6 家实验室的精密度验证结果见附表 3-2。

附表 3-2 精密度测试数据汇总表

| 实验室号 | 标准物质(铬渣) | | | 标准物质(锌渣) | | |
|-----------|-------------|-------|---------|-------------|-------|---------|
| | \bar{x}_i | S_i | RSD_i | \bar{x}_i | S_i | RSD_i |
| 1 | 3.17 | 0.012 | 0.37 | 46.22 | 0.32 | 0.70 |
| 2 | 3.10 | 0.018 | 0.50 | 40.40 | 0.49 | 1.22 |
| 3 | 3.28 | 0.065 | 1.99 | 42.50 | 0.88 | 2.10 |
| 4 | 3.12 | 0.048 | 1.55 | 41.22 | 0.63 | 1.53 |
| 5 | 3.12 | 0.039 | 1.26 | 42.50 | 1.03 | 2.43 |
| 6 | 3.28 | 0.051 | 1.54 | 46.28 | 0.71 | 1.54 |
| \bar{x} | 3.18 | | | 43.2 | | |
| S' | 0.082 | | | 2.51 | | |
| Sr | 0.043 | | | 0.716 | | |
| SR | 0.091 | | | 2.59 | | |
| RSD' | 2.58% | | | 5.8% | | |
| 重复性限 r | 0.120 | | | 2.00 | | |
| 再现性限 R | 0.255 | | | 7.25 | | |

结论：六家实验室内对铬渣标准样品进行测定，实验室间相对标准偏差为 2.58%，重复性限 r 为 0.120，再现性限 R 为 0.255；六家实验室内对锌渣标准样品进行测定，实验室间相对标准偏差为 5.80%，重复性限 r 为 2.00，再现性限 R 为 7.25。

3.2.2 浸出液方法精密度汇总

六家实验室分别对总铬实际样品经稀释后浓度约为标准曲线上限浓度的 0.1C、0.5C 和 0.9Cmg/L 的三种样品进行了测定。6 家实验室的精密度验证结果见附表 3-3。

附表 3-3 精密度测试数据汇总表

| 实验室号 | 浓度 (2.5 ug/L) | | | 浓度 (12.0 ug/L) | | | 浓度 (22.0 ug/L) | | |
|------|---------------|-------|---------|----------------|-------|---------|----------------|-------|---------|
| | \bar{x}_i | S_i | RSD_i | \bar{x}_i | S_i | RSD_i | \bar{x}_i | S_i | RSD_i |

| | | | | | | | | | |
|-------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 1 | 2.56 | 0.152 | 5.71 | 12.71 | 0.037 | 2.90 | 21.58 | 0.035 | 1.60 |
| 2 | 2.50 | 0.010 | 0.400 | 11.89 | 0.076 | 0.640 | 21.95 | 0.072 | 0.330 |
| 3 | 2.50 | 0.009 | 0.371 | 12.00 | 0.082 | 0.685 | 22.02 | 0.045 | 0.204 |
| 4 | 2.37 | 0.234 | 9.89 | 12.99 | 1.44 | 11.1 | 21.79 | 1.41 | 6.48 |
| 5 | 2.61 | 0.091 | 3.60 | 12.61 | 0.861 | 6.80 | 22.30 | 1.37 | 6.20 |
| 6 | 2.69 | 0.070 | 2.80 | 13.20 | 0.420 | 3.20 | 23.90 | 0.69 | 2.90 |
| \bar{x} | 2.54 | | | 12.57 | | | 22.26 | | |
| S' | 0.109 | | | 0.526 | | | 0.840 | | |
| Sr | 0.123 | | | 0.708 | | | 0.851 | | |
| SR | 0.157 | | | 0.833 | | | 1.14 | | |
| RSD' | 4.31% | | | 4.18% | | | 3.77% | | |
| 重复性限 r | 0.344 | | | 1.98 | | | 2.38 | | |
| 再现性限 R | 0.440 | | | 2.33 | | | 3.19 | | |

结论：对低、中、高三个不同浓度标准溶液在六家实验室内进行测定，实验室间相对标准偏差为 4.31%、4.18%和 3.77%；重复性限 r 为 0.344 ug/L、1.98 ug/L 和 2.38 ug/L，再现性限 R 为 0.440 ug/L、2.33 ug/L 和 3.19 ug/L。

3.3 方法准确度数据汇总

3.3.1 浸出液方法准确度汇总

六家实验室对总铬实际样品进行了加标分析测定，6家实验室的准确度验证结果见表 3-5。

附表 3-5 实际样品加标测试数据汇总表

| 实验室号 | 样品 1 | 样品 2 |
|-------------|---------|---------|
| | $P_i\%$ | $P_i\%$ |
| 1 | 113.8 | 105.6 |
| 2 | 107.0 | 101.6 |
| 3 | 109.0 | 118.8 |
| 4 | 99.6 | 113.1 |
| 5 | 92.2 | 95.8 |
| 6 | 95.0 | 93.4 |
| $\bar{P}\%$ | 102.8 | 104.7 |

| | | |
|---------------|------|------|
| $S_{\bar{P}}$ | 8.49 | 9.87 |
|---------------|------|------|

结论：六家验证实验室对两个不同浓度水平的样品进行加标回收实验，加标浓度从 5.0ug/L~10.0ug/L。加标回收率分别为：92.2%~113.8%，93.4%~118.8%；加标回收率最终值：(102.8%±17.0)，(104.7%±19.7)。

3.3.2 全消解方法准确度汇总

六家实验室对质量浓度为 3.21±0.13 %的铬渣标准物质进行了测定：

6 家实验室的准确度验证结果见附表 3-4。

附表 3-4 有证标准物质/标准样品测试数据汇总表

| 实验室号 | 铬渣数据 | | 锌渣数据 | |
|---------------------|-----------------|---------------------|--------------------|---------------------|
| | \bar{x}_i (%) | RE _i (%) | \bar{x}_i (ug/g) | RE _i (%) |
| 1 | 3.17 | 1.2 | 46.22 | 5.0 |
| 2 | 3.10 | -3.5 | 40.40 | -8.18 |
| 3 | 3.28 | 2.0 | 42.50 | -3.5 |
| 4 | 3.12 | -2.9 | 41.22 | -6.31 |
| 5 | 3.12 | -2.8 | 42.50 | -3.4 |
| 6 | 3.28 | 2.2 | 46.28 | 5.2 |
| \overline{RE} | -0.633 | | -1.86 | |
| $S_{\overline{RE}}$ | 2.71 | | 5.69 | |

结论：六个验证实验室对铬渣标准物质进行测定，相对误差为-3.50~2.20%，最终值为 (-0.633%±5.42)；六个验证实验室对锌渣标准物质进行测定，相对误差为 -8.18~5.20%，最终值为 (-1.86%±11.38)。

4 方法验证结论

- 最后确定浸出液试样所得数据的检出限最高值 0.630ug/L、测定下限最高值 2.52ug/L，当取样量为 0.2g 时，该方法的检出限为 0.158mg/kg，测定下限为 0.630mg/kg。；全消解试样所得数据的检出限最高值 0.690ug/L、测定下限最高值 2.76ug/L，当取样量为 0.2g 时，该方法的检出限为 0.172mg/kg，测定下限为 0.690mg/kg。
- 六家实验室内对铬渣标准样品进行测定，实验室间相对标准偏差为 2.58%，重复性限 r 为 0.120，再现性限 R 为 0.255；六家实验室内对锌渣标准样品进行测定，实验室间相对标准偏差为 5.80%，重复性限 r 为 2.00，再现性限 R 为 7.25。
- 六家实验室用对低、中、高三个不同浓度的浸出液在六家实验室内进行测定，实验室间相对标准偏差为 4.31%、4.18%和 3.77%；重复性限 r 为 0.344ug/L、1.98ug/L 和 2.38ug/L，再现性限 R 为 0.440ug/L、2.33ug/L 和 3.19ug/L。
- 六家验证实验室对两个不同浓度水平的样品(0.3C、0.6C)进行加标回收实验，加标浓度从 5.0ug/L~10.0ug/L。加标回收率分别为：92.2%~113.8%，93.4%~118.8%；加标回

收率最终值： $(102.8\% \pm 17.0)$ ， $(104.7\% \pm 19.7)$ 。

(5) 六个验证实验室对铬渣标准物质进行测定，相对误差为-3.50~2.20%，最终值为 $(-0.633\% \pm 5.42)$ ；六个验证实验室对锌渣标准物质进行测定，相对误差为-8.18~5.20%，最终值为 $(-1.86\% \pm 11.38)$ 。

(6) 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。