

附件 7

《土壤和沉积物 铊的测定 石墨炉原子吸收
分光光度法（征求意见稿）》

编制说明

《土壤和沉积物 铊的测定 石墨炉原子吸收分光光度法》

标准编制组

二〇一八年八月

项目名称：土壤和沉积物 铊的测定 石墨炉原子吸收分光光度法

项目统一编号：2015-13

项目承担单位：湖南省环境监测中心站

编制组主要成员：朱日龙、于 磊、林海兰、朱瑞瑞、刘 沛、周刚
强、包贤艳、罗岳平

标准所技术管理负责人：朱 静

监测司项目负责人：李 江

目 录

1 项目背景.....	1
1.1 任务来源.....	1
1.2 工作过程.....	1
2 标准制修订的必要性分析.....	2
2.1 污染物项目的理化性质及环境危害.....	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.....	5
3.3 文献情况.....	6
3.4 与本方法标准的关系.....	7
4 标准制修订的基本原则和技术路线.....	7
4.1 标准制修订的基本原则.....	7
4.2 标准的适用范围和主要技术内容.....	8
4.3 标准制修订的技术路线.....	8
5 方法研究报告.....	9
5.1 方法研究的目标.....	9
5.2 方法原理.....	9
5.3 试剂和材料.....	9
5.4 仪器和设备.....	10
5.5 样品.....	10
5.6 分析步骤.....	14
5.7 结果计算.....	22
5.8 精密度与准确度.....	22
5.9 质量保证与质量控制.....	24
6 方法验证.....	24
6.1 方法验证方案.....	24
6.2 方法验证过程.....	25
7 与开题报告的差异说明.....	25
8 参考文献.....	25
附 方法验证报告.....	27

《土壤和沉积物 铊的测定 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

2015年4月，原环境保护部办公厅公布了《关于开展2015年度国家环境保护标准制修订项目工作的通知》（环办函〔2015〕329号），下达了《土壤和沉积物 铊的测定 石墨炉原子吸收分光光度法》标准制修订项目任务，项目统一编号为：2015-13。项目承担单位：湖南省环境监测中心站。

1.2 工作过程

1.2.1 成立标准编制组

湖南省环境监测中心站接到此项标准制订任务后，立即成立了由湖南省环境监测中心站、湖南大学、北海市疾病预防控制中心等单位组成的标准编制组，承担此项标准的研究制订工作。

1.2.2 查询国内外相关标准和文献资料

标准编制组开展了前期调研工作，查阅收集了国内外有关土壤和沉积物中铊元素测定的标准方法及文献资料，了解国内外相关分析方法的研究进展、相关质量标准及排放标准。在整理借鉴的基础上确定了本标准的技术路线和主要研究内容。

1.2.3 开题论证，确定标准制订的技术路线

2015年12月16日，原环境保护部环境标准研究所在北京组织召开了本标准的开题论证会，专家建议开题报告中补充完善国内相关标准方法和研究进展的综述；完善方法研究的技术路线和拟开展的工作内容，优化消解体系选择的实验方案，补充干扰实验、实验条件选择、方法检出限、精密度、准确度等指标的实验方案；标准适用范围明确为“适用于土壤和沉积物中铊总量的测定”；补充验证方案，选择合适的土壤和沉积物标准样品和有代表性的实际样品进行验证；完善质量保证和质量控制措施。

1.2.4 开展实验研究工作，组织方法验证，编写标准征求意见稿和编制说明

标准编制组以《土壤环境监测技术规范》（HJ/T 166-2004）、《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）、ISO 20279-2005等为基础，依据开题论证会的意见，对方法的检出限、精密度及准确度等技术参数、样品前处理方法、干扰实验等方面做了细致的研究与探讨；研究制订了标准方法的验证方案，并组织8家有资质的实验室进行了方法验证工作，于2018年4月收回了全部方法验证报告。在此基础上，汇总和分析整理方法验证数据，于2018年4月编制完成了《土壤和沉积物 铊的测定 石墨炉原子吸收分光光度法》征求意见稿、编制说明及方法验证报告。

1.2.5 召开标准征求意见稿技术审查会

2018年5月24日，由生态环境部环境监测司组织召开了该标准的征求意见稿技术审查会。审查委员会通过该标准征求意见稿的技术审查。并建议按照以下意见修改完善后，提请公开征求意见：（1）进一步核实两酸与四酸消解体系的差异及四酸消解的可行性，不需再进行实验室间验证；（2）在编制说明中补充硝酸镧、硝酸铵作为基体改进剂的相关实验，

不需再进行实验室间验证；（3）按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）和《环境保护标准编制出版技术指南》（HJ 565-2010）对标准文本和编制说明进行编辑性修改。标准审查会后，编制组补充了相关实验，并完善了标准文本和编制说明。

2 标准制修订的必要性分析

2.1 污染物项目的理化性质及环境危害

铊，化学符号 Tl，原子序数 81，蓝白色重质金属，属于剧毒高危重金属。相对密度 11.85，熔点 303.5℃，沸点 1457℃。在空气中氧化时表面覆有氧化物的黑色薄膜，174℃开始挥发，保存在水中或石蜡中较空气中稳定。能与卤族元素反应；高温时能与硫、硒、碲、磷反应；铊不溶于碱，与盐酸的作用缓慢，但迅速溶于硝酸、稀硫酸中，生成可溶性盐；铊的卤化物在光敏性上与卤化银相似，能见光分解。铊在化合物中呈现一价和三价；一价的亚铊化合物比较常见，大多数可溶于水（包括氢氧化亚铊），有剧毒。

铊在自然界中分布广泛且分散，地壳中丰度为 0.75 mg/kg，在土壤中的含量一般为 0.2~1.0 mg/kg，土壤平均背景值为 0.58 mg/kg。铊在土壤中的存在形态与土壤类型、pH 值、有机质含量等有一定的关系。铊是一种人体非必需的微量元素。铊及其化合物的毒性高且蓄积作用较强，为强烈的神经毒物，并可引起肝、肾损害，有致突变和致畸作用。铊污染主要来自电子工业，含铅、锌、铜等硫化矿冶炼行业。

2.2 相关环保标准和环保工作的需要

2.2.1 环境质量标准与排放(控制)标准对污染物项目监测要求

Tl 是一个典型的毒害元素，其毒性远超过 Hg、Cd、Cu、Pb 等；Tl 有极强的蓄积性，会造成持续伤害。Tl 是 WHO 重点限制清单中主要危险废物之一，已被我国列入有限控制的污染物名单。

目前，我国暂未出台有关土壤和沉积物中铊的相关排放（控制）标准或其他行业标准。新发布的《土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准（试行）》（GB 15618-2018）和《土壤环境质量 建设用地土壤污染风险管控标准（试行）》（GB 36600-2018）对铊也无质量控制要求。只有《展览会用地土壤环境质量评价标准（暂行）》（HJ350-2007）规定了铊的土壤环境质量标准限值，分别为 A 级：2 mg/kg；B 级：14 mg/kg。

2.2.2 环境保护重点工作涉及的污染物项目监测要求

铊属于第二类重点监测重金属防控项目之一，2010 年 6 月原环境保护部颁布的《重金属污染综合防治“十二五”规划》，明确规定了重金属污染防治的目标，即到 2015 年，重点区域重点重金属污染物的排放量比 2007 年减少 15%。从 2011 年启动开展的土壤环境质量例行监测也将铊列为特征污染物监测项目。2016 年 5 月 31 日国务院印发了《土壤污染防治行动计划》（土十条），土壤环境监测为土壤环境质量管理、土壤风险评价、受污染土壤修复成效评估等工作提供基础数据，是相关工作的重要技术支撑；为构建土壤环境质量监测网络，完善土壤环境监测与评价技术体系和标准规范也刻不容缓。

近几年，关于铊污染的事件常见报道，如 2010 年广东北江铊污染事件；2013 年 7 月广西贺州市贺江合面狮段水体铊和镉污染事件；2013 年 11 月湖南湘江流域水体铊超标事件。特别是后者，由于分析方法的落后，长期以来痕量铊的测定非常困难，也因此到了 2013 年才真正确定湘江水体铊超标。随即，湖南省政府、环保厅做了大量的工作，例如关停、整改大批涉事企业，更新工艺，才最终使得事件平息。预防和处置铊的污染，不仅仅要对水体含量进行分析，土壤、沉积物的浓度分析也同样重要。本方法为石墨炉原子吸收分光光度法，

检出限可以满足土壤和沉积物中铊测定的要求；通过制订石墨炉原子吸收法测定土壤和沉积物中铊的标准分析方法，可满足铊的监测要求。

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

土壤和沉积物中重金属的测定一般包括样品消解、仪器选择及条件优化、试样的测定。土壤和沉积物前处理方法对测定结果的影响很大，不同的酸体系使试样的测定值存在显著差异。针对土壤和沉积物样品前处理，各国均对应不同的方法标准。

ISO/TS 16965-2013 标准规定了污泥、生物废弃物以及土壤中包括铊在内的 66 种元素的电感耦合等离子体质谱法。

ISO 16729:2013 标准规定了采用微波-硝酸消解方式处理污泥、经过处理的生物废弃物和土壤中铊等 66 种元素。

ISO 14869-3:2017 标准采用氢氟酸-盐酸-硝酸/微波消解方式处理土壤中铊等 26 种元素。

ISO 12914:2012 标准采用微波辅助，王水提取土壤中铊等可溶部分元素。ISO 20279-2005 标准中采用王水萃取土壤样品，电热原子吸收光谱法测定铊元素。

ISO/TS 17073-2013 标准则采用王水-硝酸消解污泥、处理过的生活垃圾以及土壤样品，石墨炉原子吸收光谱法测定砷、镉、钴、铅、铋、铊及钒七种元素。

DIN CEN/TS 16172-2013 标准采用硝酸/电热板消解污泥、生活垃圾以及土壤样品，石墨炉原子吸收光度法测定铊元素。

DIN CEN/TS 16171-2013 标准规定了污泥、生物废弃物以及土壤中铊等 67 种元素的电感耦合等离子体质谱法，该标准采用硝酸或王水/微波前处理方式。

BS EN 16173:2012 标准规定了采用硝酸/电热板消解方式处理污泥、处理后生物废物和土壤中铊等 66 种元素的前处理方法。

BS EN 16174:2012 标准规定了采用王水/微波消解方式处理污泥、处理后生物废物和土壤中铊等 66 种元素的前处理方法。EPA method 3050B 标准规定了沉积物、污泥以及土壤样品的酸消解方法。该标准采用蒸气浴的加热方式，应用硝酸-双氧水消解体系，消解沉积物、污泥以及土壤样品中 Sb、Cd、Cr、Co、Cu、Ni、Ag、Tl、V、Zn、As、Cd、Cr、Co、Pb、Tl 等十六种重金属元素。样品消解后，Sb、Cd、Cr、Co、Cu、Ni、Ag、Tl、V、Zn 等元素可采用火焰原子吸收法或电感耦合等离子体发射光谱法测定；As、Cd、Cr、Co、Pb、Tl 等元素则可采用石墨炉原子吸收法或电感耦合等离子体质谱法进行测定。

EPA method 3051/3051A 标准规定了沉积物、污泥、土壤样品以及油类物质的微波消解方法。该标准采用微波的加热方式，应用硝酸或者硝酸-盐酸消解体系，消解沉积物、污泥土壤样品以及油类物质中 Sb、As、Cd、Cr、Co、Cu、Pb、Mn、Hg、Ni、Ag、Tl、V、Zn 等十四种重金属元素。样品消解后，这些重金属元素可选择性采用石墨炉原子吸收法、电感耦合等离子体发射光谱法或电感耦合等离子体质谱法进行测定。

EPA method 3052 标准规定了含硅基体物质以及有机基质类物质的微波消解方式，该类物质包括灰烬、生物组织、油脂、石油污染土壤、沉积物、污泥和土壤等。该标准采用了硝酸-氢氟酸/微波消解体系处理含硅基体物质，采用硝酸-氢氟酸-双氧水/微波消解体系消解有机基质类物质，这两类消解方式可用于处理 Sb、As、Cd、Cr、Co、Cu、Pb、Mn、Hg、Ni、Ag、Tl、V、Zn 等金属元素。样品消解后，可根据元素的性质，自由选择冷原子吸收法、火焰原子吸收法、石墨炉原子吸收法、电感耦合等离子体发射光谱法或电感耦合等离子体质谱法进行测定。

EPA method 3015/3015A 标准规定了水溶液, 包括饮用水、土壤及固废浸出液的微波消解方式。该标准采用微波的加热方式, 应用硝酸或者硝酸-盐酸消解体系消解水溶液(含悬浮物)中 Al、Sb、As、Ba、Be、B、Cd、Ca、Cr、Co、Cu、Fe、Pb、Mg、Mn、Hg、Mo、Ni、K、Se、Ag、Na、Sr、Tl、V、Zn 等元素。

EPA method 7000A 标准规定了饮用水、地表水、海水、生活和工业垃圾、土壤、污泥、沉积物以及其他固体废物中 Sb、As、Cd、Cr、Co、Cu、Pb、Mn、Hg、Ni、Ag、Tl、V、Zn 等元素的原子吸收法, 该标准属于仪器方法标准, 其样品前处理参考标准 EPA method 3050、3052、3050B 或 3015A/3015。

EPA method 7000B 标准规定了地下水、水溶液、浸出液、工业废物、土壤、污泥、沉积物以及类似固体废物中 Sb、Cd、Cr、Co、Cu、Pb、Mn、Ni、Ag、Tl、V、Zn 等元素的火焰原子吸收法。该标准属于仪器方法标准, 其样品前处理参考标准 EPA method 3050、3052、3050B 或 3015A/3015。

EPA method 7010 标准规定了地下水、生活和工业废物、浸出液、土壤、污泥、沉积物以及其他废弃物中 Sb、As、Cd、Cr、Co、Cu、Pb、Mn、Ni、Ag、Tl、V、Zn 等元素的石墨炉原子吸收法。该标准属于仪器方法标准, 其样品前处理参考标准 EPA method 3050、3052、3050B 或 3015A/3015。

EPA method 6010B/6010C 为仪器方法标准, 其样品前处理参考标准 EPA method 3050、3052、3050B 或 3015A/3015, 该标准规定了 Sb、As、Cd、Cr、Co、Cu、Pb、Mn、Hg、Ni、Ag、Tl、V、Zn 等元素的电感耦合等离子体发射光谱法。

EPA method 6020 同样为仪器方法标准, 其样品前处理参考标准 EPA method 3050、3052、3050B 或 3015A/3015, 该标准规定了 Sb、As、Cd、Cr、Co、Cu、Pb、Mn、Hg、Ni、Ag、Tl、V、Zn 等元素的电感耦合等离子体质谱法。

DIN ISO 20279-2006 标准是德国引进 ISO 20279-2005 标准方法而制定的本国有土壤铊标准。

表 1 列出了国外用于测定土壤、沉积物中铊相关标准及标准中涉及的仪器方法、消解方式、酸体系、检出限等内容。

表 1 国外测定土壤、沉积物中铊的相关标准

序号	标准号	来源	介质	仪器方法	消解方式	酸体系	检出限	备注
1	ISO/TS 16965-2013	ISO	污泥、生物废弃物以及土壤	ICP-MS	参照 16729	/	/	仪器方法标准
2	ISO 16729:2013	ISO	生物废弃物以及土壤	/	微波	硝酸	/	前处理方法标准
3	ISO 14869-3:2017	ISO	土壤	/	微波	氢氟酸-盐酸-硝酸	/	前处理方法标准
4	ISO 12914:2012	ISO	土壤	/	微波	王水	/	前处理方法标准
5	ISO 20279-2005	ISO	土壤	电热 AAS	萃取	硝酸-双氧水	0.05 mg/kg	/
6	ISO/TS 17073-2013	ISO	土壤	GFAAS	萃取	王水和硝酸	0.01 mg/kg	/
7	DIN ISO 20279-2006	德国	土壤	电热 AAS	萃取	硝酸-双氧水	0.05 mg/kg	/

序号	标准号	来源	介质	仪器方法	消解方式	酸体系	检出限	备注
8	DIN CEN/TS 16172-2013	德国	污泥、土壤	GFAA	电热板	硝酸-盐酸	0.01 mg/kg	/
9	DIN CEN/TS 16171-2013	德国	污泥、土壤	ICP-MS	电热板	硝酸或王水	0.1mg/kg	/
10	BS EN 16173: 2012	英国	污泥、生物废弃物以及土壤	/	电热板	硝酸	/	前处理方法标准
11	BS EN 16174: 2012	英国	污泥、处理后生物废物和土壤	/	微波	王水	/	前处理方法标准
12	EPA method 3050B	EPA	土壤、沉积物	酸消解 GFAA/ICP-MS	蒸气浴	硝酸(1:1)+水+30%双氧水(10+2+3)	/	前处理方法标准
13	EPA method 3051A/3051	EPA	土壤、沉积物	GFAA、ICP-AES、ICP-MS	微波(170~180℃)	硝酸或硝酸-盐酸	/	前处理方法标准
14	EPA method 3052	EPA	土壤、沉积物	CVAA、FLAA、GFAA、ICP-AES 和 ICP-MS	微波(180±50℃)	硝酸+氢氟酸(消解含硅基体)+双氧水(消解有机物)	/	前处理方法标准
15	EPA method 3015 A/3015 A	EPA	土壤及固废浸出液	FLAA、GFAA、ICP-AES 和 ICP-MS	微波(170±50℃)	硝酸或硝酸-盐酸	/	前处理方法标准
16	EPA method 6010B; 6010C	EPA	土壤、沉积物	ICP-AES	参照标准 EPA method 3050、3052、3050B 或 3015/3015 A		/	仪器方法标准
17	EPA method 6020	EPA	土壤、沉积物	ICP-MS			/	仪器方法标准
18	EPA method 7000A	EPA	土壤、沉积物	AAS			0.1 μg/L	仪器方法标准
19	EPA method 7000B	EPA	土壤、沉积物	GFAA			0.5 mg/L	仪器方法标准
20	EPA method 7010	EPA	土壤、沉积物	GFAA			1.0 μg/L	仪器方法标准

3.2 国内相关分析方法研究

国内环保行业中关于铊的标准制订都比较晚，水质方面的铊标准《水质 铊的测定 石墨炉原子吸收分光光度法》（HJ 748-2015）于 2015 年 6 月份才颁布。土壤方面的标准只有一个 2007 年的暂行标准：《展览会用地土壤环境质量评价标准》（HJ 350-2007），该标准规定了电热板或密闭容器加热法/酸消解测定土壤中铊的电感耦合等离子体光谱测定方法。而沉积物方面铊的标准，在环保行业目前处于空白状态。

国内其他行业有关土壤和沉积物中铊的标准主要涉及 ICP-MS 法：

（1）海洋行业《海底沉积物化学分析方法》（GB/T 20260-2006）方法规定了海底沉积物中 ICP-MS 测定 Li、Be、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Rb、Sr、Y、Zr、Nb、Mo、Cd、Sb、Cs、Ba、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Hf、Ta、W、Tl、Pb、Bi、Th、U 的方法，该标准采用电热板消解，硝酸-氢氟酸-高氯

编号	酸体系	体系来源
6	硝酸-盐酸-高氯酸	GB/T 17135-1997、LY/T 1256-1999
7	硝酸-氢氟酸-盐酸-高氯酸	HJ 491-2009、GB/T 17140-1997、GB/T 17141-1997、GB/T 17138-1997、GB/T 17139-1997、GB/T 14506.21-2010、GB/T 14506.27-2010、HJ 737-2015、GB/T22105.3-2008、 <i>土壤元素的近代分析方法</i>
8	王水	GB/T 22105.1-2008、GB/T 22105.2-2008、HJ 680-2013、NY/T 1613-2008、NY/T 1121.10-2006、NY/T 1121.11-2006、DIN CEN TS 16175-1-2013、ISO 11047-1998、ISO 16772-2004、ISO 20280-2007、 ISO 12914:2012 、NF X31-432-2004、NF X31-437-2007、BS 7755-3.13-1998、 BS EN 16174:2012 、 DIN CEN TS 16171-2013

相对于其它仪器方法，石墨炉原子吸收法(GFAA)的仪器普及率高、分析费用低、操作方便，是测定铊含量的适宜方法。然而，GFAA 法对样品基质要求很高，对消解要求也很高，同时由于测试过程中化学干扰也非常严重，必须优化测定程序和条件来消除干扰。刘峰等应用活性炭吸附分离经盐酸-硝酸-高氯酸-氢氟酸处理的土壤消解液中铊，用热的草酸铵溶液进行淋洗分离，建立了石墨炉原子吸收光谱法测定土壤中痕量铊；韩恒斌等采用无载体泡沫塑料提取土壤、河底泥、煤飞灰、水泥样品中痕量铊；董迈青等也利用泡沫塑料富集经氢氟酸-高氯酸-硝酸处理的样品，建立了石墨炉原子吸收测定岩石、土壤、水系沉积物等地质样品中微量铊的方法。但是这种采用分离和富集的方法处理消解后的溶液中铊的方法操作繁琐、分离效率不高而难以推广。实际上，寻找适宜基体改进剂和的测定条件是最实用的办法，不仅可以提高方法灵敏度和消除基体干扰，且操作简便。而添加基体改进剂消除干扰的办法也常被众多研究人员和分析技术人员用于环境介质中铊的测定。武彦斌等采用盐酸-硝酸-高氯酸-氢氟酸四酸处理土壤样品，以抗坏血酸作基体改进剂消除基体影响，建立了石墨炉原子吸收法测定土壤样品中痕量铊的方法，方法检出限为 0.2 ng/g，精密度为 3.1%。刘康书等采用硝酸-高氯酸处理样品，以硝酸钡-硝酸镁作基体改进剂消除基体影响，利用石墨炉原子吸收光谱法能够准确、快速的进行薏苡仁、白菜及蓝莓中铊含量的测定。单孝全等建立了用钡-抗坏血酸作基体改进剂石墨炉原子吸收法直接测定环境样品和水系沉积物中铊的方法。袁智能提出了采用镍-硫酸铵和钡-抗坏血酸作基体改进剂能成功应用于测定环境、地质和生物样品中痕量镓、铟和铊。

3.4 与本方法标准的关系

根据我国环境监测站技术装备水平以及铊在土壤和沉积物中的含量，采用石墨炉原子吸收法，制订出符合我国环境保护工作要求的标准分析方法。标准编制组参考了 EPA3052、GB/T14506.30-2010 和 HG/T4579-2013 等标准的样品前处理技术优化了本标准土壤和沉积物前处理过程；吸纳了 EPA7000B、EPA7010、GB/T5750.6-2016 和 HJ748-2015 等标准中的样品分析测试工作程序、方法适用性、干扰去除及质量控制等方面的相关成果，建立了本标准的方法文本。

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

本标准制订依据《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 168-2010）的要求，以国内外相关标准为基础编制。

（1）本标准主要通过参考国内外相关标准来确定最适宜的方法。分析方法的确定具有科学性和可操作性。

(2) 本标准分析过程及主要参数参考国内相关标准分析方法，确保方法之间衔接和一致性。

(3) 本标准方法检出限、测定下限等技术指标等可以满足相关环保标准和环保工作的要求。

(4) 本标准采用的分析设备在国内环境监测行业非常普及，具有普遍适用性，易于推广使用。

4.2 标准的适用范围和主要技术内容

4.2.1 标准的适用范围

本标准适用于土壤和沉积物中铊总量的测定。

4.2.2 主要技术内容

本标准规定了测定土壤和沉积物中铊的石墨炉原子吸收分光光度法。

本标准的主要技术内容包括样品前处理技术，仪器方法优化，干扰消除，方法准确度、精密度，质控要求和方法的验证。本方法原理为土壤和沉积物样品经过电热板或者微波加热酸溶消解后，彻底破坏土壤和沉积物的矿物晶格，使试样中的铊元素全部进入试液。然后，将试液中所含的铊离子在石墨管内经过原子化、高温解离为原子蒸气。待测元素铊的基态原子吸收来自锐线光源发出的共振谱线能量，其吸光度在一定范围内与其浓度成正比。主要技术难点在于干扰的消除及样品的均质化。

(1) 样品前处理技术

如何使得铊元素完全进入溶液并避免挥发损失是土壤和沉积物准确测定的前提。一般情况下，国内对土壤和沉积物样品的消解多采取四酸或者三酸体系，然而氯元素的存在使得铊容易转变成易挥发的氯化物。另一方面，国际上一般采用单酸或者两酸体系，其是否适用于我国国情也有待考证。这些常见酸及组合体系对于特定的铊元素测定是否有差异，筛选出适宜的消解体系尤为重要。

(2) 上机测试及干扰消除技术

石墨炉原子吸收是现行国标中常见的一种测试技术，仪器普及率高，具有灵敏度高、选择性好、检测浓度底等特点。但对于一种光谱分析方法，存在物理干扰、化学干扰、电离干扰和光谱干扰等问题，也存在背景扣除技术问题。如何优化仪器最佳条件参数、选择适当的基体改进剂是解决分析测定的必要条件。此外，对于样品分析，如何均质化、如何在痕量分析时富集也是本标准方法需要解决的问题。

(3) 质量控制要求

本标准将对分析的各个环节进行分析研究，考察造成测定误差的关键因素并提出预判和解决方案。对平行、空白的要求进行规定。

(4) 方法适用性

本标准研究将确保方法的检出限、精密度和准确度是能满足环保工作的要求。

4.3 标准制修订的技术路线

本标准的技术路线图见图 1。

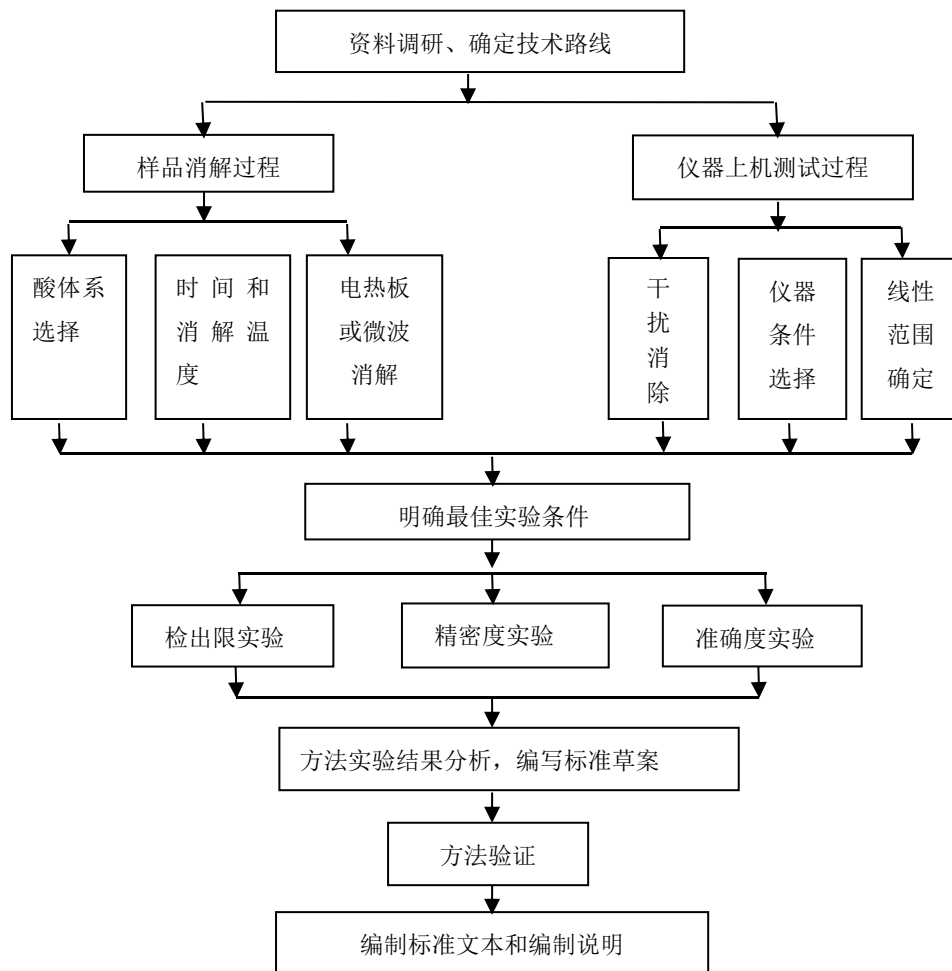


图 1 技术路线图

5 方法研究报告

5.1 方法研究的目标

通过本标准的制定，使标准方法的检出限、测定下限、精密度、准确度等满足土壤、沉积物的环境质量标准要求，能用该方法准确检测出土壤、沉积物中元素铊含量。

5.2 方法原理

土壤和沉积物样品经消解后，注入石墨炉原子化器中，铊化合物形成基态原子，并对锐线光源发射的特征谱线产生选择性吸收，其吸收强度在一定范围内与待测元素浓度成正比。

5.3 试剂和材料

除非另有说明，分析时均适用符合国家标准和分析纯试剂，实验用水为新制备的去离子水、蒸馏水或超纯水。

5.3.1 硝酸： $\rho(\text{HNO}_3) = 1.42 \text{ g/ml}$ ，优级纯。

5.3.2 硝酸溶液：1+99。

5.3.3 硝酸溶液：1+1。

5.3.4 硝酸钡：优级纯。

5.3.5 硝酸钡溶液： $\rho = 200 \text{ mg/L}$ 。

称取 0.02 g 硝酸钫 (5.3.4), 加 1 ml 硝酸 (5.3.1) 溶解, 用水定容至 100 ml 容量瓶中。

5.3.6 抗坏血酸: 优级纯。

5.3.7 抗坏血酸溶液: $\rho=30$ g/L。

称取 3 g 抗坏血酸 (5.3.6), 用水定容至 100 ml 棕色容量瓶中。临用现配。

5.3.8 硫酸铵: 优级纯。

5.3.9 硫酸铵溶液: $\rho=20$ g/L。

称取 2 g 硫酸铵 (5.3.8), 用水定容至 100 ml 容量瓶中。

5.3.10 金属铊 (99.9%以上)。

5.3.11 铊标准贮备液: $\rho=100$ μ g/ml。

准确称取 0.1 g (精确至 0.1 mg) 金属铊 (5.3.10) 加热溶解于 20 ml 硝酸溶液 (5.3.3) 中, 冷却后用水稀释至 1000 ml。也可直接购买市售有证标准溶液。

5.3.12 铊标准中间液: $\rho=1.0$ μ g/ml。

准确量取 1.00 ml 铊标准贮备液 (5.3.11) 于 100 ml 容量瓶中, 用硝酸溶液 (5.3.2) 稀释至标线, 摇匀。

5.3.13 铊标准使用液: $\rho=100$ μ g/L。

准确量取 10.00 ml 铊标准中间液 (5.3.12) 于 100 ml 容量瓶中, 用硝酸溶液 (5.3.2) 稀释至标线, 摇匀。

5.3.14 氢氟酸: ρ (HF) =1.49 g/ml, 优级纯。

5.3.15 双氧水: V (H₂O₂) =30%, 优级纯。

5.3.16 高氯酸: ρ (HClO₄) =1.68 g/ml, 优级纯。

5.3.17 盐酸: ρ (HCl) =1.19 g/ml, 优级纯。

5.3.18 氩气: 纯度 $\geq 99.9\%$ 。

5.3.19 硝酸镉: 分析纯。

5.3.20 硝酸镉溶液: 3% (m/v)。

称取 3 g 硝酸镉 (5.3.19), 用水定容至 100 ml 容量瓶中。

5.3.21 硝酸铵: 优级纯。

5.3.22 硝酸铵溶液: 5% (m/v)。

称取 5 g 硝酸铵 (5.3.21), 用水定容至 100 ml 容量瓶中。

5.4 仪器和设备

5.4.1 石墨炉原子吸收分光光度计。

5.4.2 锐线光源。

5.4.3 热解涂层石墨管。

5.4.4 微波消解装置。

5.4.5 电热板: 具有温控功能。

5.4.6 玛瑙研磨机。

5.4.7 一般实验室常用仪器和设备。

5.5 样品

5.5.1 样品采集与保存

按照《土壤环境监测技术规范》(HJ/T 166) 的相关规定进行土壤样品的采集和保存;

按照《海洋监测规范第3部分：样品采集、贮存与运输》（GB 17378.3）的相关规定进行海洋沉积物样品的采集和保存；按照《水质 采样技术指导》（HJ 494）的相关规定进行水体沉积物样品的采集。

5.5.2 试样的制备

（1）样品的制备

将土壤或沉积物样品置于风干盘中，平摊成2 cm~3 cm厚的薄层，先剔除植物、昆虫、石块等异物，用木棒压碎土块，每天翻动几次，自然风干。

按四分法取混匀的风干样品，研磨，过2mm（10目）尼龙筛。取粗磨样品研磨，过0.149 mm（100目）尼龙筛，装入样品袋或聚乙烯样品瓶中。

（2）水分测定

土壤样品干物质含量的测定按照HJ 613执行，沉积物样品含水率的测定按照GB17378.5执行。

（3）消解体系的优化

准确测定土壤中重金属含量，前处理是一个重要的环节。目前国内外报道的土壤中总铈的消解加热方法主要包括电热板消解、微波消解、高压密闭消解等，涉及的消解体系也很多。为了系统的比较各种消解加热方式及酸体系对测定土壤中铈的影响，本标准重点考察了三种加热方式：电热板消解、微波消解及水浴，八种消解体系：硝酸-氢氟酸、硝酸、硝酸-氢氟酸-双氧水、王水、硝酸-氢氟酸-盐酸、硝酸-氢氟酸-高氯酸、硝酸-盐酸-高氯酸、硝酸-氢氟酸-盐酸-高氯酸（表4）。实验过程中选用了4种标准样品和4种实际样品（基本信息见表5），每种样品平行测定6次。

表4 消解体系及各酸加入量

编号	酸体系	加热方式	加入硝酸体积	加入氢氟酸体积	加入盐酸体积	加入高氯酸体积	加入双氧水体积	加入王水(1+1)
Ea	硝酸-氢氟酸	电热板	10 ml	5 ml	0 ml	0 ml	0 ml	0 ml
Eb	硝酸	电热板	15 ml	0 ml	0 ml	0 ml	0 ml	0 ml
Ec	硝酸-氢氟酸-双氧水	电热板	10 ml	3 ml	0 ml	0 ml	2 ml	0 ml
Ef	硝酸-氢氟酸-盐酸	电热板	10 ml	2 ml	2 ml	0 ml	0 ml	0 ml
Eg	硝酸-氢氟酸-高氯酸	电热板	10 ml	3 ml	0 ml	2 ml	0 ml	0 ml
Eh	硝酸-盐酸-高氯酸	电热板	10 ml	3 ml	0 ml	2 ml	0 ml	0 ml
Ei	硝酸-氢氟酸-盐酸-高氯酸	电热板	10 ml	2 ml	2 ml	1 ml	0 ml	0 ml
Ma	硝酸-氢氟酸	微波	5 ml	3 ml	0 ml	0 ml	0 ml	0 ml
Mb	硝酸	微波	8 ml	0 ml	0 ml	0 ml	0 ml	0 ml
Mc	硝酸-氢氟酸-双氧水	微波	5 ml	2 ml	0 ml	0 ml	2 ml	0 ml
Mf	硝酸-氢氟酸-盐酸	微波	5 ml	2 ml	2 ml	0 ml	0 ml	0 ml
Mg	硝酸-氢氟酸-高氯酸	微波	5 ml	2 ml	0 ml	1 ml	0 ml	0 ml
Mh	硝酸-盐酸-高氯酸	微波	5 ml	0 ml	2 ml	1 ml	0 ml	0 ml
Mi	硝酸-氢氟酸-盐酸-高氯酸	微波	5 ml	2 ml	1 ml	1 ml	0 ml	0 ml
W	王水	水浴	0 ml	0 ml	0 ml	0 ml	0 ml	10 ml

表 5 土壤基本信息

序号	编号	类型	来源	特性
1	GSS-9	标准样品	洪泽湖	-
2	GSS-16	标准样品	珠江三角洲	-
3	GSS-4	标准样品	广西宜山	石灰岩
4	GSS-5	标准样品	湖南七宝山	黄红壤
5	样 1	实际样品	郴州	-
6	样 2	实际样品	株洲	-
7	样 3	实际样品	株洲	-
8	样 4	实际样品	株洲	-

电热板消解: 称取 0.5 g (精确至 0.1 mg) 样品于 50 ml 聚四氟乙烯坩埚内, 加 2~3 滴水湿润样品。依次加入表 4 中所示酸种类和相应体积, 在 170℃ (Ea、Eb、Ec 和 Ef 消解体系) /180℃ (Ef、Eg、Eh 和 Ei 消解体系) 加盖消解后, 开盖飞硅、赶酸 (为达到良好的飞硅效果, 应经常摇动坩埚), 此时温度控制在 180℃ (Ec 和 Ef 消解体系) /210℃ (Eg 和 Ei 消解体系), 蒸至近干。取下烧杯稍冷, 加入 0.5 ml 硝酸, 温热溶解可溶性残渣, 转移至 50 ml 容量瓶中, 冷却后用水定容至标线, 摇匀, 待测。

水浴消解: 称取 0.5 g (精确至 0.1 mg) 样品于 50 ml 比色管中, 加入 10 ml 王水(1+1), 加塞于水浴锅中煮沸 2 h, 期间摇动 3~4 次。取下冷却, 用水定容至标线, 摇匀, 待测。

微波消解: 称取 0.5 g (精确至 0.1 mg) 样品于微波消解罐内, 加 2~3 滴水湿润样品。依次加入表 4 中所示酸种类和相应体积, 按照表 6 中程序 A (Ma、Mb、Mc 和 Mf 消解体系) 和程序 B (Mf、Mg、Mh 和 Mi 消解体系) 的消解条件进行消解, 消解完后冷却至室温, 将消解液转移至 50 ml 聚四氟乙烯烧杯中, 采用电热板加热赶酸 (为达到良好的效果, 应经常摇动坩埚), 此时温度控制在 180℃, 蒸至近干。取下烧杯稍冷, 加入 0.5 ml 硝酸, 温热溶解可溶性残渣, 转移至 50.0 ml 容量瓶中, 冷却至室温后用水定容至标线, 摇匀, 待测。

表 6 微波消解程序

程序		温度 (°C)	升温时间 (min)	保持时间 (min)
A	1	室温~120	6	3
	2	120~150	8	10
	3	150~180	8	30
B	1	室温~150	7	3
	2	150~210	5	20

样品消解过程是测定土壤和沉积物中重金属的关键环节, 消解误差主要来自于被测物损失和物质引入或者消解后基体组分对测定的干扰。对于 GFAA 测定铊来说, 基体组分干扰的消除与否往往是决定性的, 而采用电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)测定的抗干扰能力则要强很多。因此, 为简便起见, 首先采用 ICP-MS 对 15 种消解体系 (表 7 和表 8) 进行筛选, 以期找到能减少样品损失的消解体系, 然后再采用 GFAA (标准加入法) 验证 (表 9 和表 10)。图 2 和图 3 分别为表 7 和表 8 转化的柱状图。最后再考察采用 GFAA 时的其它条件优化。

表 7 标准样品 ICP-MS 分析结果

单位: mg/kg

	体系	Ea	Ma	Eb	Mb	Ec	Mc	W	Ei	Mi	Ef	Mf	Eg	Mg	Eh	Mh
GSS-9	均值	0.60	0.63	0.29	0.46	0.61	0.65	0.29	0.50	0.54	1.05	0.55	0.56	0.53	0.32	0.36
	标准值范围	0.6±0.1														
	8%	-0.2	5.2	-51.2	-23.8	2.1	8.7	-52.0	-16.1	-10.2	74.9	-8.5	-6.8	-11.7	-47.3	-39.3
	RSD%	3.4	1.7	1.6	1.4	1.3	3.3	2.9	12.2	3.2	1.7	1.2	2.0	1.4	3.4	12.2
GSS-16	均值	1.10	1.18	0.29	0.88	1.21	1.22	0.41	1.05	1.05	1.02	1.01	1.03	1.01	0.50	0.48
	标准值范围	1.12±0.08														
	8%	-1.6	5.3	-73.9	-21.3	8.3	8.7	-63.6	-6.3	-5.9	-9.2	-9.7	-7.9	-10.2	-55.5	-57.6
	RSD%	2.7	0.9	4.1	7.2	1.6	2.6	4.6	1.2	1.2	2.7	0.8	1.7	1.3	17.0	3.0
GSS-4	均值	0.96	0.85	0.63	0.80	0.94	0.87	0.52	0.93	1.01	0.69	1.05	1.00	1.08	0.57	0.69

	体系	Ea	Ma	Eb	Mb	Ec	Mc	W	Ei	Mi	Ef	Mf	Eg	Mg	Eh	Mh
	标准值范围	0.94±0.25														
	δ%	1.6	-10.1	-33.1	-15.1	-0.5	-6.9	-45.0	-1.6	7.8	-26.6	11.7	6.9	14.7	-39.6	-26.8
	RSD%	1.2	5.5	2.1	4.4	1.4	2.9	7.6	10.0	2.5	23.1	5.8	1.9	9.7	6.8	13.4
GSS-5	均值	1.68	1.59	1.04	1.54	1.75	1.63	0.98	1.82	1.85	1.50	1.95	1.87	1.79	1.13	1.31
	标准值范围	1.6±0.3														
	δ%	5.1	-0.4	-34.9	-3.7	9.6	1.9	-38.6	13.6	15.7	-6.3	21.9	16.7	12.1	-29.4	-18.4
	RSD%	5.8	5.2	3.1	1.6	1.8	3.2	2.9	2.9	4.2	16.8	1.8	1.5	7.5	6.3	7.7

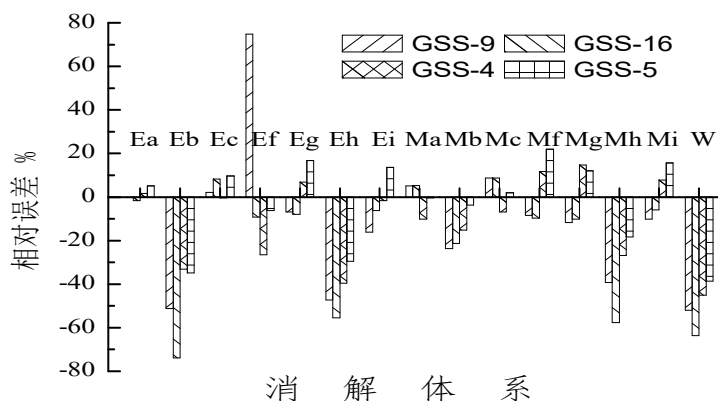


图2 消解体系对测定准确度的影响

从表7及图2中可以看出,采用不同的消解体系测定四种有证标准样品,准确度差别很大,含氯的酸体系效果都不好;对于硝酸-氢氟酸,硝酸-氢氟酸-双氧水的酸体系(Ea, Ma, Ec, Mc)消解效果均较好,相对误差在10%以内。

表8 实际样品 ICP-MS 分析结果

	体系	Ea	Ma	Eb	Mb	Ec	Mc	W	Ei	Mi	Ef	Mf	Eg	Mg	Eh	Mh
样1	均值 mg/kg	1.25	1.22	0.70	0.82	1.18	1.32	0.81	1.36	1.31	1.14	1.27	1.38	1.35	0.69	0.83
	RSD%	1.0	3.0	2.0	20.2	2.8	3.8	5.3	5.0	3.0	3.3	3.0	2.4	3.1	6.9	21.8
样2	均值 mg/kg	1.24	1.20	0.71	0.65	1.19	1.25	0.80	1.25	1.25	1.11	1.30	1.36	1.17	0.70	0.86
	RSD%	2.7	3.8	4.7	6.1	2.6	1.9	3.0	5.3	2.3	4.2	2.6	2.4	12.1	2.2	19.7
样3	均值 mg/kg	1.17	1.22	0.68	0.64	1.16	1.2	0.99	1.21	1.17	1.09	1.25	1.21	1.27	0.67	0.62
	RSD%	3.4	1.3	3.8	5.0	1.5	10.4	0.9	16.5	6.2	12.0	1.4	2.3	2.4	4.3	23.8
样4	均值 mg/kg	0.78	0.83	0.25	0.21	0.76	0.74	0.24	0.86	0.86	0.75	0.83	0.82	0.81	0.32	0.37
	RSD%	2.3	1.8	3.1	8.6	5.4	2.3	6.8	3.3	2.1	10.6	1.8	3.9	3.4	8.4	7.8

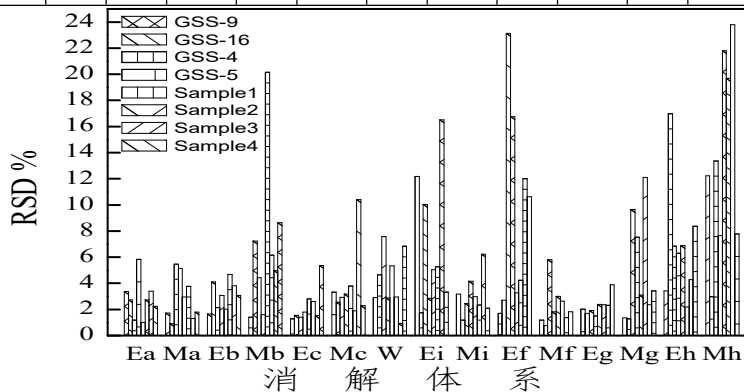


图3 消解体系对测定精密度的影响

表8和图3数据显示Ea(硝酸-氢氟酸/电热板)、Ma(硝酸-氢氟酸/微波)、Eb(硝酸/电热

板)、Ec(硝酸-氢氟酸-双氧水/电热板)、Eg(硝酸-氢氟酸-高氯酸/电热板)五个体系的精密度较好,相对标准偏差基本在5%以内。综合图3的结论,选择硝酸-氢氟酸(电热板或微波)作为测定土壤和沉积物中铈的前处理消解体系。

为了进一步验证已筛选出的酸消解体系,课题组采用石墨炉原子吸收-标准加入法对GSS-4与GSS-5两种标准样品进行测定,结果见表9与表10。

由表9与表10可知,采用石墨炉原子吸收(GFAA)法,硝酸-氢氟酸-双氧水体系/电热板消解(Ec)测定土壤中铈的相对误差范围为6.0%~8.2%,相对标准偏差范围为4.9%~14%;采用硝酸-氢氟酸-双氧水/微波消解(Mc)测定土壤中铈的相对误差范围为-6.4%~5.5%,相对标准偏差范围为4.5%~10.4%;采用硝酸-氢氟酸体系/电热板消解(Ea)测定土壤中铈的相对误差都为-7.6%,相对标准偏差范围为4.9%~9.1%;采用硝酸-氢氟酸体系/微波消解(Ma)测定土壤中铈的相对误差范围为13.5%~13.6%,相对标准偏差范围为8.2%~11.2%。可以认为,采用硝酸-氢氟酸-双氧水、硝酸-氢氟酸两种酸体系都适合土壤中铈的分析消解,结论与ICP-MS法一致。

从GFAA法和ICP-MS法测定土壤中铈的结果可以得出,含氯的酸体系如盐酸、高氯酸都不适合土壤中铈的分析消解;采用硝酸-氢氟酸-双氧水、硝酸-氢氟酸两种酸体系可达到较好的效果,基本上相对误差在14%以内,加热方式则微波或者电热板均可。

表9 GSS-4 标准样品 GFAA 分析结果

GSS-4	Ea	Ma	Eb	Mb	Ec	Mc	Ef	Mf	Eg	Mg	Eh	Mh	Ei	Mi
1	0.75	0.92	0.46	0.67	0.97	0.89	0.60	1.05	0.62	0.44	1.65	1.03	0.39	1.69
2	0.98	1.23	0.40	0.65	0.85	0.87	0.49	0.93	0.47	0.24	1.09	1.15	0.13	0.48
3	0.87	1.17	0.47	0.57	1.06	0.76	0.58	0.82	0.04	0.14	0.77	1.10	0.09	0.37
4	0.89	1.04	0.46	0.67	0.85	0.79	0.62	0.78	0.41	0.26	0.82	0.79	0.07	0.99
5	0.91	1.08	0.41	0.80	1.03	0.99	0.71	0.64	0.46	0.62	0.80	0.79	0.38	0.72
6	0.82	0.96	0.41	0.82	1.22	0.97	0.85	0.81	0.61	0.58	0.67	0.31	0.39	1.22
平均值 mg/kg	0.87	1.07	0.43	0.70	1.00	0.88	1.35	0.84	0.43	0.38	0.97	0.86	0.24	0.91
标准值范围	0.94±0.25													
标准值	0.94													
相对误差%	-7.6	13.6	-53.8	-26.0	6.0	-6.4	43.9	-10.9	-53.9	-59.4	2.9	-8.2	-74.3	-3.0
相对标准偏差%	9.1	11.2	7.0	13.7	14.0	10.4	9.1	16.6	49.2	51.5	37.4	36.2	66.3	54.2

表10 GSS-5 标准样品 GFAA 分析结果

GSS-5	Ea	Ma	Eb	Mb	Ec	Mc	Ef	Mf	Eg	Mg	Eh	Mh	Ei	Mi
1	1.43	1.63	0.98	1.46	1.60	1.58	1.35	1.65	0.78	0.65	1.70	2.19	0.77	1.14
2	1.49	1.68	0.90	1.50	1.70	1.74	1.21	1.88	1.03	0.81	1.42	2.19	0.85	0.87
3	1.39	1.94	0.94	1.52	1.78	1.75	0.99	1.70	1.01	0.78	1.38	3.48	1.54	1.82
4	1.54	2.01	0.97	1.58	1.74	1.69	1.41	1.70	0.93	0.33	1.96	1.45	0.71	0.86
5	1.58	1.79	0.80	1.61	1.85	1.60	1.76	1.86	0.94	0.89	1.78	2.44	0.95	0.97
6	1.44	1.85	0.85	1.67	1.72	1.75	1.22	1.78	0.92	0.56	1.12	2.69	0.80	1.38
平均值 mg/kg	1.48	1.82	0.90	1.56	1.73	1.69	1.32	1.76	0.93	0.67	1.56	2.41	0.94	1.17
标准值范围	1.6±0.3													
标准值	1.60													
相对误差%	-7.6	13.5	-43.5	-2.7	8.2	5.5	-17.3	10.1	-41.6	-58.2	-2.4	50.5	-41.5	-26.7
相对标准偏差%	4.9	8.2	7.9	5.0	4.9	4.5	19.5	5.5	9.3	30.0	19.6	27.9	32.7	31.8

5.6 分析步骤

5.6.1 方法选择性试验

石墨炉原子吸收分光光度法测定土壤和沉积物中钨的实验条件选择,包括基体改进剂的选择、加热程序优化、干扰和消除等。

(1) 基体改进剂与灰化温度的选择

对消解后的土壤国家有证标准物质进行测定,考察采用单一基改剂(硝酸钯、抗坏血酸(VC)、硫酸铵)和混合基改剂(硝酸钯+抗坏血酸、硝酸钯+硫酸铵、抗坏血酸+硫酸铵)时灰化温度对吸光度的影响,结果如图4所示。

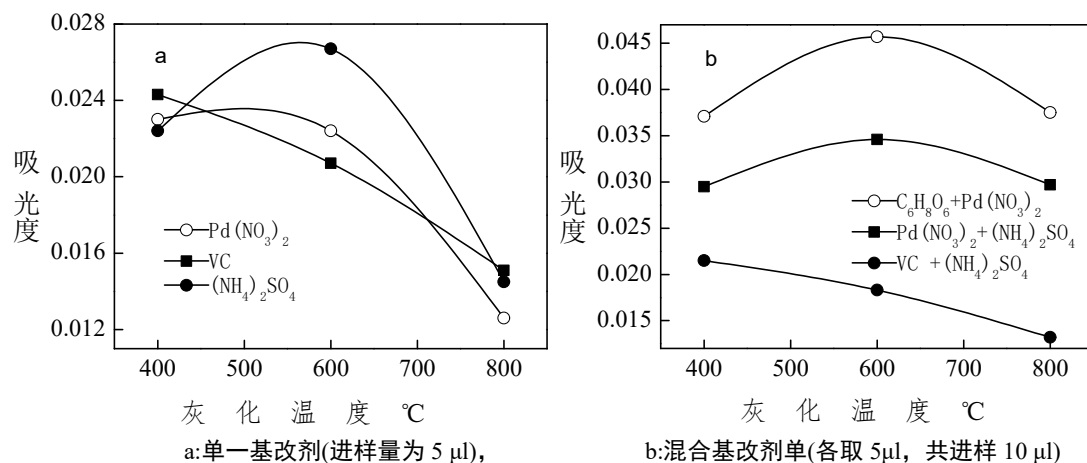


图4 灰化温度对吸光度的影响

由图4可知,在400°C~800°C之间,对于同一基改剂,灰化温度为600°C时的吸光度最大。此外,含硝酸钯的混合基改,其吸光度普遍比单一基改的高,由图中数据可知,硝酸钯+抗坏血酸的效果最好。因此选择硝酸钯加抗坏血酸这种混合基体改进剂与灰化温度600°C为最优条件。

(2) 基改剂浓度的选择

通过考察在灰化温度600°C下硝酸钯和抗坏血酸浓度对测定消解后的土壤国家有证标准物质吸光度的影响,选择出基改剂较佳浓度。图5所示对于硝酸钯基改剂,测定的样品吸光度值随着浓度的升高而增大,在浓度大于等于200 mg/L时,吸光度值变化较为平缓,达到一个平台阶段。对于抗坏血酸基改剂,吸光度值也随着浓度的增大而增大,并在浓度为30g/L以后趋于稳定。因此选择200 mg/L硝酸钯和30 g/L抗坏血酸混合基改剂为最佳浓度。

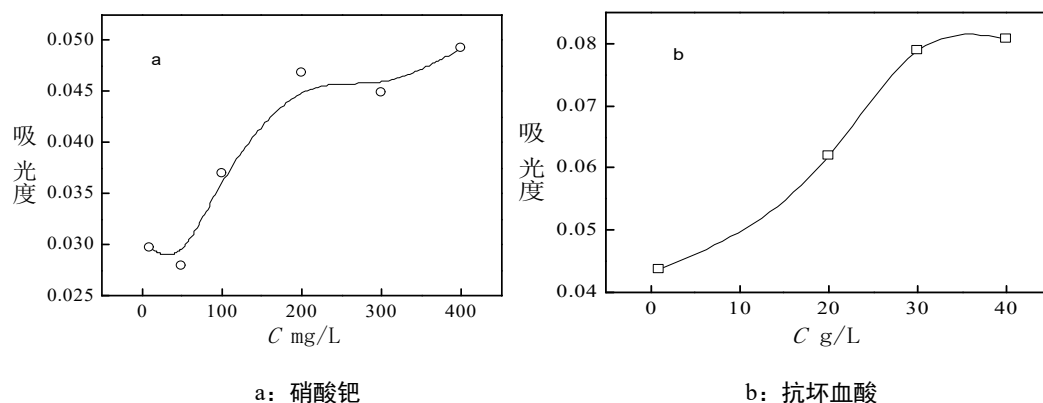


图5 基改剂浓度对吸光度的影响

(3) 原子化温度的选择

原子化的目的是使试样中待测元素转变成基态原子蒸汽,以测定其吸收值。原子化温度的选择,是以达到最大吸收信号的最低温度作为最佳原子化温度。采用以上选定的条件,改变原子化温度(温度范围1800°C~2600°C),根据测定结果绘制相应的原子化曲线,如图6

所示。可以看到，随着原子化温度的升高，消解后的国家有证标准物质的吸光度不断升高，在 2100℃ 之后吸光度变化较小，考虑石墨管的使用寿命，可选用原子化温度为 2100℃。

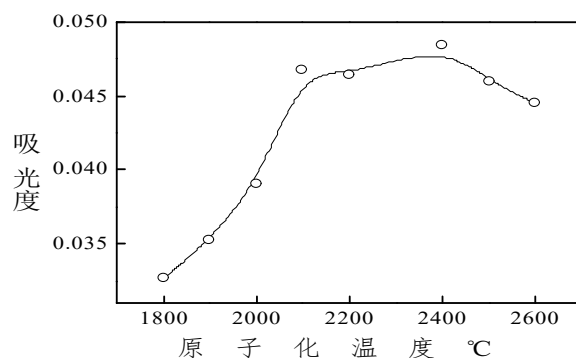


图 6 原子化温度对吸光度的影响

最终优化出来的仪器参考测量条件如表 11 所示。

表 11 仪器参考测量条件

元素	铊 (Tl)
测定波长 (nm)	276.8
灯电流 (mA)	10.0
通带宽度 (nm)	0.5
干燥温度 (°C)/时间 (s)	85~120/55
灰化温度 (°C)/时间 (s)	600/14
原子化温度 (°C)/时间 (s)	2100/3
除残温度 (°C)/时间 (s)	2200/2
原子化阶段是否停气	是
氩气流速 (L/min)	3.0
进样量 (μl)	10
基体改进剂 (μl)	抗坏血酸 5μl+硝酸钡 5μl
扣背景方式	塞曼

5.6.2 干扰和消除

(1) 光谱干扰

由于原子吸收谱线仅发生在主线系，而且谱线很窄，线重叠几率较发射光谱要小的多，所以光谱干扰较小，选择性强，而且光谱干扰容易克服。铊的光谱吸收灵敏线为 276.787 nm，次灵敏线为 258.014 nm、231.598 nm、237.969 nm、377.572 nm。从表 12 可以看到，常见金属元素特征谱线几乎没有与 Tl 的灵敏线、次灵敏线接近的。

表 12 常见金属元素的特征谱线

元素	灵敏线	次灵敏线	元素	灵敏线	次灵敏线
Tl	276.8	258	Cu	327.4	324.8
Pd	247.6	244.8	Zn	213.9	307.6
B	249.8	208.9	Mo	313.3	320.9
Mn	279.5	403.1	Ag	328.1	338.3
Fe	248.3	372	Cd	228.8	326.1
Co	242.5	240.7	Sb	217.6	231.2

元素	灵敏线	次灵敏线	元素	灵敏线	次灵敏线
Ni	232	352.5	Pt	265.9	299.8
Bi	223.1	306.8	Au	242.8	267.6
Pb	283.3	217	-	-	-

实际上,在大多数情况下,共存元素不对原子吸收光谱产生干扰。针对土壤样品的基本情况,有文献报道对 10 种干扰元素进行了相关干扰试验,结果表明,50 倍的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 、 Cu^{2+} , 20 倍的 Pb^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} , 10 倍的 K^{+} 、 Na^{+} 、 Zn^{2+} 与被测共存物质不影响铊的测定,回收率在 95%~105% 范围。

(2) 化学干扰和消除

如前所述,在消解体系筛选中发现含氯的体系都不适合铊的测定,实际上氯离子对铊的测定有严重干扰,会与铊反应生成易挥发的氯化铊。如图 7 所示,对 $20\mu\text{g/L}$ 的铊标准溶液进行测定,添加了氯离子后,吸光度则显著下降,才添加 0.05g/L 的氯离子,吸光度值就降低一半。加入硝酸钡+抗坏血酸混合基改后,氯离子的干扰得到抑制,吸光度值变化很小。

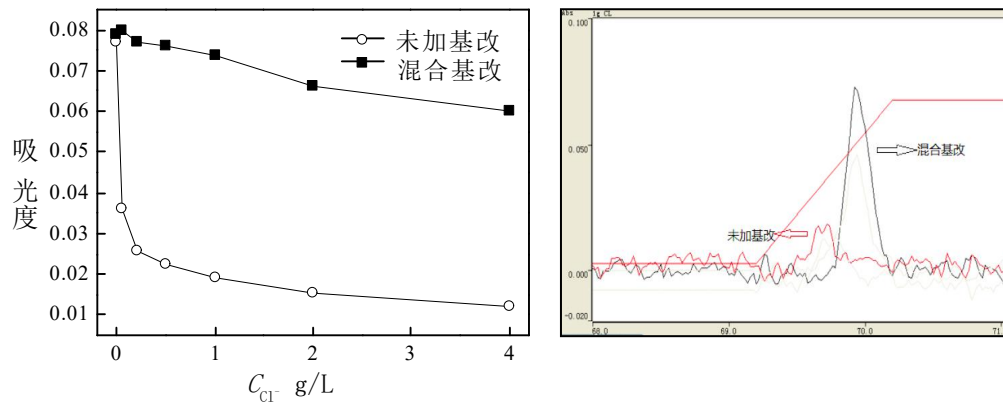


图 7 加与未加基改剂时氯离子对吸光度的影响(右图为 $C_{\text{Cl}^-}=2\text{g/L}$ 时的吸收曲线)

(3) 基体改进剂的作用

钡盐、铵盐和镧盐是常见的无机基体改进剂。孙汉文指出氯化物的背景吸收干扰,可以借助硝酸铵等来控制。因为土壤和沉积物中铊的测定最大的干扰是氯,因此将这些基体改进剂很可能适用于测定土壤和沉积物中铊。图 8 考察了硝酸铵、硫酸铵、硝酸镧、硝酸镁、抗坏血酸、硝酸钡、硝酸钡+抗坏血酸等基改剂对氯离子的抑制效果,铊标准溶液浓度为 $50\mu\text{g/L}$ 。如图 8 所示,添加了氯离子后,吸光度显著下降;添加硝酸铵、硫酸铵、硝酸镧、硝酸镁等基改剂并不能有效消除氯离子的干扰,均表现为吸光度随氯离子的添加浓度增大而急剧下降。对于抗坏血酸来说,吸光度虽然很低,但随氯离子浓度变化不大。硝酸钡则表现出很好的抑制作用,硝酸钡+抗坏血酸的效果则更优异,吸光度要高一些。为了进一步考察基改剂的作用,图 9 给出了无基改、硫酸铵基改、硝酸钡+抗坏血酸基改测定 $50\mu\text{g/L}$ 铊标准溶液的吸收曲线。

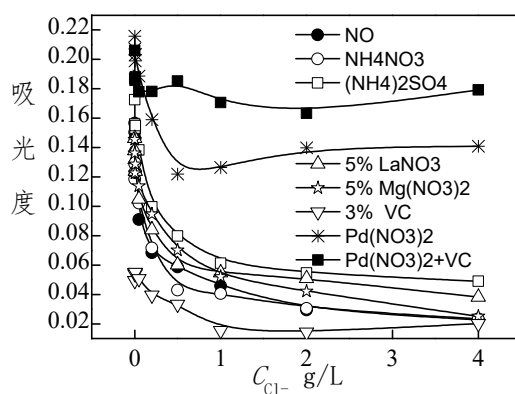


图 8 不同基改剂对氯离子干扰抑制效果的吸光度对比（铈标准溶液浓度为 $50 \mu\text{g/L}$ ）

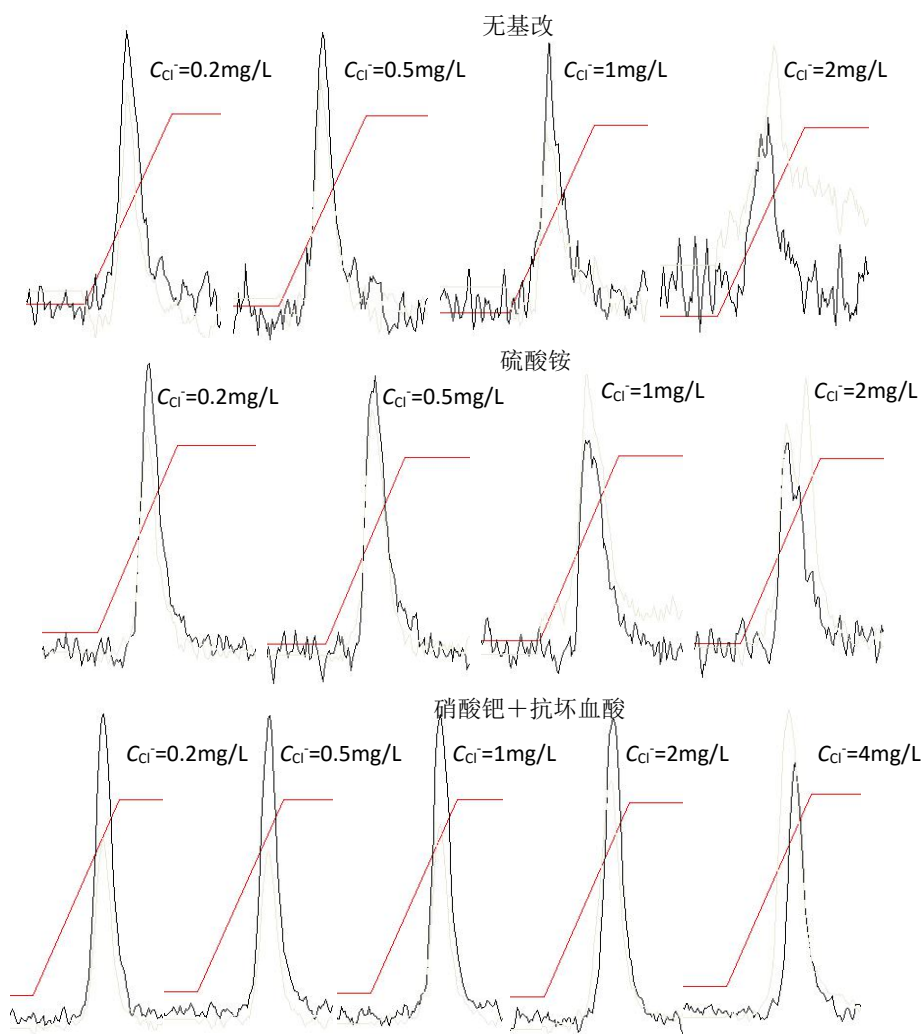


图 9 不同基改剂对氯离子干扰抑制效果的吸收曲线对比

从图 9 中可以看到，对于不添加基改剂的含氯铈标准溶液样品，其吸收曲线基线很不平，峰形较为尖锐，氯离子 1g/L 时出现肩峰，在 2g/L 时出现明显两个峰，且第二个峰比第一个峰高，这是氯离子干扰导致。使用硫酸铵作基改剂时，吸收曲线基线平坦很多；在氯离子 1g/L 时出现肩峰。铵的效果不佳，可能是因为氯与铈的结合能力大于氯与铵的结合能力，使得无法形成易挥发的氯化铵。使用硝酸钡+抗坏血酸作为基改剂时，吸收曲线基线非常平坦，峰形为高斯峰，且即便氯离子浓度为 4g/L 时峰形亦保持完整。说明硝酸钡+抗坏血酸

作为基改剂可以有效抑制氯离子干扰。

实际上，不管是硝酸钡还是氯化钡，起化学改进作用的都是金属钡，它能与待测元素形成更稳定的形态或者合金，提高待测元素的灰化及原子化温度，从而去除复杂样品中的基体干扰；抗坏血酸的作用则在于提供还原性气氛，使得原子化效率提高。如图 10 所示，加入硝酸钡后，原子化温度得到提高。

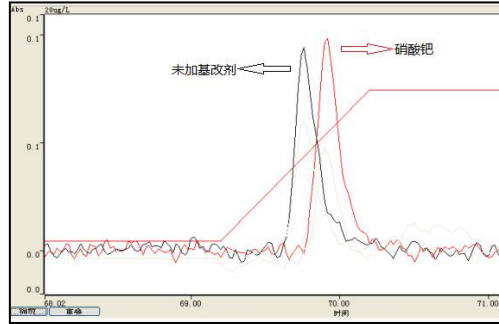


图 10 加与未加基改剂的 20 $\mu\text{g/L}$ 钡标准溶液吸收曲线

5.6.3 石墨管使用次数的影响

热解涂层石墨管是一种易耗品，样品在石墨管内的加热过程需要具有高度的重现性才能保证分析结果的稳定，因此石墨管性能也需要保持在最佳状态。图 11 考察了某品牌石墨管使用次数对测定的影响。可以看出新石墨管在刚开始标准曲线的斜率和溶液吸光度值偏低，波动较大，在使用 80 次后趋于稳定，但在使用 300 次之后开始下降。因此，对于不同品牌的石墨管，需要对其稳定性进行测试，保证分析时处于最佳状态，一般来说使用 20 次后要重新校正标准曲线。

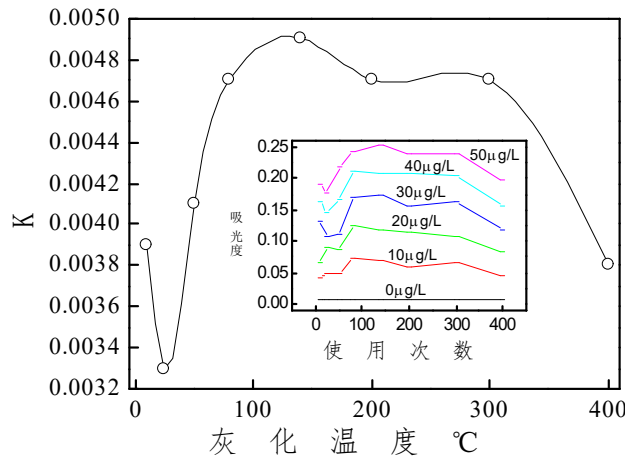


图 11 标准曲线斜率和溶液吸光度值随石墨管使用次数的变化

5.6.4 两酸与四酸消解体系的差异

。在国内，土壤和沉积物常用的前处理方法是四酸消解（硝酸-氢氟酸-盐酸-高氯酸），5.5.2 节中也比较了包括四酸在内的几种消解体系对测定土壤和沉积物中钨的影响，其结果表明四酸体系用于测定土壤中钨的效果不太好。为了进一步比较两酸（硝酸-氢氟酸）和四酸（硝酸-氢氟酸-盐酸-高氯酸）测定土壤和沉积物中的钨的差异，编制组应用不同的基体改进剂，采用这两种消解体系分别处理两种土壤标准物质和两种沉积物标准物质（平行 6 次），通过比较 6 次测定平均值与标准值之间的相对误差来判断消解体系的可行性。结果如表 13 和表 14 所示。

从表 13 可以看出，采用两酸消解体系，硝酸钨和硝酸铵做基体改进剂测定土壤和沉积

物中铈，测定结果明显偏低；而硝酸钡+VC 做基体改进剂测定土壤和沉积物中铈的准确度很好，测定值都在标准值范围之内。

从表 14 可以看出，采用四酸消解体系，硝酸钡+VC、硝酸镧和硝酸铵做基体改进剂测定土壤和沉积物中铈，测定结果都偏低。这进一步表明，四酸体系用于测定土壤和沉积物中铈的效果不好。

因此编制组后续工作仍采用两酸消解体系处理土壤和沉积物中铈，采用硝酸钡+VC 做基体改进剂。

表 13 不同基体改进剂对土壤和沉积物中铈的影响（两酸消解） 单位：mg/kg

	GSS-2			GSS-28			GSD-17			GSD-19		
1	0.79	0.41	0.33	1.25	0.71	0.52	1.27	0.67	0.46	0.88	0.55	0.17
2	0.65	0.36	0.36	1.19	0.94	0.63	1.24	0.62	0.41	0.84	0.52	0.19
3	0.77	0.46	0.32	1.23	0.87	0.59	1.35	0.73	0.51	0.73	0.67	0.26
4	0.66	0.34	0.34	1.22	0.76	0.51	1.38	0.68	0.49	0.76	0.63	0.16
5	0.64	0.32	0.32	1.26	0.69	0.62	1.33	0.77	0.56	0.79	0.48	0.29
6	0.72	0.44	0.29	1.17	0.89	0.57	1.29	0.81	0.58	0.81	0.52	0.17
基体改进剂	硝酸钡+VC	硝酸镧	硝酸铵	硝酸钡+VC	硝酸镧	硝酸铵	硝酸钡+VC	硝酸镧	硝酸铵	硝酸钡+VC	硝酸镧	硝酸铵
平均值	0.71	0.39	0.33	1.22	0.81	0.57	1.31	0.71	0.50	0.80	0.56	0.21
有证标准物质浓度	0.62±0.2			1.20±0.10			1.38±0.17			0.77±0.07		
相对误差%	13.8	-37.4	-47.3	1.67	-32.5	-52.2	-5.07	-48.3	-63.6	4.11	-27.1	-73.2

表 14 不同基体改进剂对土壤和沉积物中铈的影响（四酸消解） 单位：mg/kg

	GSS-2			GSS-28			GSD-17			GSD-19		
1	0.35	0.13	0.15	0.39	0.27	0.26	0.31	0.22	0.24	0.24	0.22	0.39
2	0.26	0.17	0.13	0.43	0.32	0.11	0.36	0.26	0.21	0.24	0.29	0.33
3	0.18	0.12	0.19	0.32	0.26	0.29	0.32	0.29	0.26	0.38	0.28	0.25
4	0.29	0.21	0.17	0.36	0.36	0.23	0.39	0.21	0.29	0.36	0.25	0.31
5	0.23	0.15	0.18	0.41	0.23	0.21	0.33	0.27	0.23	0.31	0.21	0.22
6	0.39	0.17	0.16	0.32	0.29	0.17	0.37	0.26	0.21	0.26	0.39	0.36
基体改进剂	硝酸钡+VC	硝酸镧	硝酸铵	硝酸钡+VC	硝酸镧	硝酸铵	硝酸钡+VC	硝酸镧	硝酸铵	硝酸钡+VC	硝酸镧	硝酸铵
平均值	0.28	0.16	0.16	0.37	0.29	0.21	0.35	0.25	0.24	0.30	0.27	0.31
有证标准物质浓度	0.62±0.2			1.20±0.10			1.38±0.17			0.77±0.07		
相对误差%	-54.3	-74.5	-73.4	-69	-76	-82.4	-74.9	-81.8	-82.6	-61.3	-64.5	-59.7

5.6.4 标准曲线的建立

分别移取 0.00 ml、1.00 ml、2.00 ml、3.00 ml、4.00 ml、5.00 ml 铈标准使用液（5.3.13）于 10 ml 容量瓶中，用硝酸溶液（5.2）定容后摇匀。此标准系列中铈的浓度分别为：0.00 μg/L、10.0 μg/L、20.0 μg/L、30.0 μg/L、40.0 μg/L、50.0 μg/L。或者按照以上浓度由仪器自动配制。

按照仪器参考测量条件（5.6.1），基体改进剂采取先进硝酸钡溶液（5.3.5），后进抗坏血酸溶液（5.3.7）的方式，由低浓度到高浓度依次进样分析。以标准系列溶液中铈的质量浓度为横坐标，以其对应的吸光度值为纵坐标，建立铈的标准曲线。标准曲线测定数据见表 15。

表 15 标准曲线测定数据

铊标液浓度 (μg/L)	0.00	10.0	20.0	30.0	40.0	50.0
吸光度	0.0082	0.0415	0.0723	0.1125	0.1378	0.1667
标准曲线回归方程	A=0.0032*C+0.0097					
相关系数	0.9983					

5.6.5 空白试样的制备

用实验用水代替样品，按照与试样的制备相同的步骤进行空白试样的制备。

5.6.6 测定

在开始测量前将石墨管空烧 3~5 次，通过测量空白来检测试剂污染情况，石墨管空烧后先不进样品，启动石墨炉程序，检查石墨管中铊的残留情况。按所选工作条件，测定空白和试样的吸光度。由吸光度值在标准曲线上查得铊含量。如试样在测定前进行了稀释，应将测定结果乘以相应的稀释倍数。

5.6.7 方法检出限

方法检出限的确定，按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）附录 A 的要求，配制 2.0 μg/L 的铊溶液 7 份于聚四氟乙烯坩埚中或微波消解罐中，分别按照样品分析的步骤进行测定，计算 7 次测定结果的标准偏差，按照公式（1）计算方法检出限。

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

式中：MDL——方法检出限；

n——样品的平行测定次数；

t——自由度为 n-1，置信度为 99%时的 t 分布（单侧），（n=7 时，t=3.143）；

S——n 次平行测定的标准偏差。

表 16 石墨炉原子吸收分光光度法测定铊的检出限（电热板消解法）

项目	测定结果						
7 次测定结果 (μg/L)	2.49	2.22	2.15	2.07	2.18	2.88	2.38
平均值 (μg/L)	2.34						
标准偏差 S (μg/L)	0.31						
检出限 (μg/L)	1.00						
测定下限 (μg/L)	4.00						

按照样品称样量 0.5 g，定容体积 50 ml 计，电热板消解法方法检出限 0.10 mg/kg，测定下限为 0.40 mg/kg。满足《展览会用地土壤环境质量评价标准（暂行）》（HJ350-2007）的标准限值 A 级 2 mg/kg 的要求。

表 17 石墨炉原子吸收分光光度法测定铊的检出限（微波消解法）

项目	测定结果						
7 次测定结果 (μg/L)	2.73	2.48	2.33	2.37	2.33	3.20	2.30
平均值 (μg/L)	2.54						
标准偏差 S (μg/L)	0.33						
检出限 (μg/L)	1.00						
测定下限 (μg/L)	4.00						

按照样品称样量 0.5 g，定容体积 50 ml 计，微波消解法方法检出限 0.10 mg/kg，测定下限为 0.40 mg/kg。满足《展览会用地土壤环境质量评价标准（暂行）》（HJ350-2007）的标准限值 A 级 2 mg/kg 的要求。

5.7 结果计算

土壤样品中金属铊元素的含量 w_1 (mg/kg)，按照式 (2) 进行计算。

$$w_1 = \frac{(\rho - \rho_0) \times V \times f}{m \times W_{dm} \times 1000} \quad (2)$$

式中： w_1 —— 土壤样品中金属铊元素的含量，mg/kg；

ρ —— 由标准曲线计算所得试样中金属铊元素的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

ρ_0 —— 实验室空白试样中金属铊元素的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

V —— 消解后试样的定容体积，ml；

f —— 试样的稀释倍数；

m —— 称取土壤样品的质量，g；

W_{dm} —— 土壤样品干物质的含量，%。

沉积物样品中金属铊元素的含量 w_2 (mg/kg)，按照式 (3) 进行计算。

$$w_2 = \frac{(\rho - \rho_0) \times V \times f}{m \times (1 - W_{H_2O}) \times 1000} \quad (3)$$

式中： w_2 —— 沉积物样品中金属铊元素的含量，mg/kg；

ρ —— 由标准曲线计算所得试样中金属铊元素的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

ρ_0 —— 实验室空白试样中金属铊元素的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

V —— 消解后试样的定容体积，ml；

f —— 试样的稀释倍数；

m —— 称取沉积物样品的质量，g；

W_{H_2O} —— 沉积物样品含水率，%。

5.8 精密度与准确度

5.8.1 精密度试验结果

准确称取 0.5 g 土壤标样、水系沉积物标样 (GSS-2、GSS-4、GSS-28、GSD-12、GSD-17、GSD-19) 与实际样品 (衡阳土壤、渤海湾沉积物) 六份，分别用电热板与微波消解，计算其精密度，测定结果见表 18 和表 19。结果表明，采用电热板消解法测定土壤和沉积物中铊的试验室内相对标准偏差范围分别为 4.2%~12% 和 3.3%~8.1%；采用微波消解法测定土壤和沉积物中铊的试验室内相对标准偏差范围分别为 4.9%~7.2% 和 4.5%~9.3%。

表 18 土壤中铊的精密度测量结果

序号	电热板消解 (mg/kg)				微波消解 (mg/kg)			
	GSS-2	GSS-4	GSS-28	实际土壤	GSS-2	GSS-4	GSS-28	实际土壤
1	0.65	0.84	1.27	1.47	0.52	0.85	1.21	1.57
2	0.54	0.79	1.29	1.37	0.50	0.92	1.36	1.63
3	0.53	0.82	1.16	1.51	0.48	0.93	1.21	1.54
4	0.57	0.94	1.27	1.30	0.56	0.84	1.37	1.51
5	0.47	0.79	1.31	1.51	0.53	0.83	1.33	1.45
6	0.63	0.9	1.28	1.26	0.53	0.86	1.34	1.32
平均值	0.57	0.85	1.26	1.40	0.52	0.87	1.3	1.50
SD	0.067	0.061	0.053	0.11	0.028	0.043	0.074	0.11
RSD(%)	12	7.2	4.2	7.8	5.3	4.9	5.6	7.2

表 19 水系沉积物中铊的精密度测量结果

序号	电热板消解 (mg/kg)				微波消解 (mg/kg)			
	GSD-12	GSD-17	GSD-19	实际沉积物	GSD-12	GSD-17	GSD-19	实际沉积物
1	1.9	1.52	0.75	0.61	1.87	1.25	0.71	0.73
2	1.78	1.29	0.64	0.63	1.82	1.4	0.71	0.70
3	1.95	1.37	0.81	0.72	1.70	1.4	0.78	0.63
4	1.94	1.47	0.79	0.63	1.85	1.4	0.74	0.73
5	1.85	1.26	0.75	0.62	1.99	1.34	0.79	0.57
6	1.88	1.38	0.72	0.61	1.78	1.4	0.74	0.68
平均值	1.88	1.38	0.74	0.64	1.84	1.37	0.75	0.67
SD	0.063	0.1	0.06	0.041	0.097	0.061	0.034	0.063
RSD(%)	3.3	7.3	8.1	6.6	5.3	4.5	4.6	9.3

5.8.2 准确度试验结果

准确称取 0.5 g 土壤标样、水系沉积物标样 (GSS-2、GSS-4、GSS-28、GSD-12、GSD-17、GSD-19) 六份, 分别用电热板与微波消解, 计算其准确度, 测定结果见表 20 和表 21。结果表明, 采用电热板消解法测定土壤和沉积物中铊的实验室内相对误差范围分别为 -9.9%~5.3%和-3.5%~7.0%; 采用微波消解法测定土壤和沉积物中铊的实验室内相对误差范围分别为-16%~8.6%和-3.2%~4.3%。

表 20 土壤中铊的准确度测量结果

序号	电热板消解 (mg/kg)			微波消解 (mg/kg)		
	GSS-2	GSS-4	GSS-28	GSS-2	GSS-4	GSS-28
1	0.65	0.84	1.27	0.52	0.85	1.21
2	0.54	0.79	1.29	0.50	0.92	1.36
3	0.53	0.82	1.16	0.48	0.93	1.21
4	0.57	0.94	1.27	0.56	0.84	1.37
5	0.47	0.79	1.31	0.53	0.83	1.33
6	0.63	0.90	1.28	0.53	0.86	1.34
平均值	0.57	0.85	1.26	0.52	0.87	1.30
相对误差 (%)	-8.9	-9.9	5.3	-16	-7.3	8.6
标准值范围	0.62±0.20	0.94±0.25	1.20±0.10	0.62±0.20	0.94±0.25	1.20±0.10

表 21 水系沉积物中铊的准确度测量结果

序号	电热板消解 (mg/kg)			微波消解 (mg/kg)		
	GSD-12	GSD-17	GSD-19	GSD-12	GSD-17	GSD-19
1	1.90	1.52	0.75	1.87	1.25	0.71
2	1.78	1.29	0.64	1.82	1.40	0.71
3	1.95	1.37	0.81	1.70	1.40	0.78
4	1.94	1.47	0.79	1.85	1.40	0.74
5	1.85	1.26	0.75	1.99	1.34	0.79
6	1.88	1.32	0.72	1.78	1.40	0.74
平均值	1.88	1.37	0.74	1.84	1.37	0.75
相对误差 (%)	7.0	-0.60	-3.5	4.3	-1.1	-3.2

标准值范围	1.76±0.27	1.38±0.17	0.77±0.07	1.76±0.27	1.38±0.17	0.77±0.07
-------	-----------	-----------	-----------	-----------	-----------	-----------

5.8.3 实际样品加标测试

加标量通常为样品量的 0.5~2 倍，每个样品平行测定 6 次，计算平均值与加标回收率，结果如表 22 所示。采用 GFAA 测定实际土壤和沉积物中铊的加标回收率分别为 128%和 92.9%。

表 22 实际样品的加标回收率

序号	湖南衡阳土壤		辽宁渤海湾沉积物	
	加标前测定 (mg/kg)	加标后测定 (mg/kg)	加标前测定 (mg/kg)	加标后测定 (mg/kg)
1	1.47	2.67	0.61	1.07
2	1.37	2.52	0.63	1.05
3	1.51	2.59	0.72	1.18
4	1.30	2.49	0.63	1.07
5	1.51	2.63	0.62	1.15
6	1.26	2.68	0.66	1.13
平均值 (mg/kg)	1.40	2.68	0.64	1.11
加标量 (mg/kg)	1.00		0.50	
加标回收率(%)	128		92.9	

注：加标过程，分别移取 50.0 μl、25.0 μl 浓度为 10 mg/L 的铊标准中间液至聚四氟乙烯烧杯中，采用和试样制备相同的步骤和试剂，消解完成后定容至 50 ml。

5.9 质量保证与质量控制

5.9.1 空白实验

每批样品至少要做 2 个实验室空白，其测定结果应不超过方法检出限。

5.9.2 校准

每次分析应建立标准曲线，标准曲线相关系数 ≥ 0.995 。

每分析 20 个样品，应分析一次标准曲线中间浓度点，其测定结果与实际浓度值相对偏差应 $\leq 10\%$ 。

5.9.3 精密度

每 20 个样品或每批样品（少于 20 个/批）测定 1 个平行样，平行样测定结果的相对偏差应 $\leq 20\%$ 。

5.9.4 准确度

每 20 个样品或每批样品（少于 20 个/批）测定 1 个土壤标准样品，其测定值应在保证值范围内。或测定 1 个基体加标样品，加标回收率应在 75%~130%。

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

共有八家单位参加了方法验证工作，分别是北京市环境保护监测中心、天津市生态环境监测中心、广西壮族自治区环境监测中心站、生态环境部华南环境科学研究所、长沙市环境监测中心站、济源市环境监测站、广电计量检测（湖南）有限公司和湖南正信检测技术有限公司。具体参与方法验证的实验室、验证人员的基本情况见《方法验证报告》表 1-1。

6.1.2 方法验证的方案

按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）的要求，组织了八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。验证数据主要包括方法检出限、测定下限、精密度及准确度等特性指标。

方法检出限、测定下限：各实验室按照《土壤和沉积物 铊的测定 石墨炉原子吸收分光光度法》中样品分析的全部步骤，以及《环境监测 分析方法标准修订及时导则》（HJ 168-2010）的要求，准确加入 100 μ l 1.0 mg/L 铊标准溶液于聚四氟乙烯杯中或者微波消解罐中，分别按照样品分析步骤和仪器测定条件，平行测定 7 次（ $n=7$ ）。根据 7 次测定的标准偏差 S 计算方法检出限，并以 4 倍的检出限作为方法的测定下限。

方法精密度：对于同一样品类型，各实验室采用 3 种不同浓度或含量的样品（GSS-2、GSS-28、衡阳土壤、GSD-17、GSD-19、辽宁渤海湾沉积物），每个样品平行测定 6 次，分别计算不同浓度或含量样品的平均值、标准偏差、相对标准偏差等各项参数。

方法准确度：（1）有证标准物质测试：验证实验应使用国家有证标准物质进行分析确定准确度，需对 4 个不同浓度或含量水平的标准物质进行测定，每个标准物质平行测定 6 次，分别计算不同浓度或含量水平标准物质的平均值、相对误差等各项参数。（2）实际样品加标回收率测试：对于同一样品类型，各实验室采用 2 种不同浓度或含量的样品（衡阳土壤、辽宁渤海湾沉积物），加标量为样品量的 0.5~2 倍，每个样品平行测定 6 次，计算平均值和加标回收率。

6.2 方法验证过程

（1）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，与验证单位商定验证时间。

（2）在方法验证前，参加验证的操作人员应熟悉和掌握方法原理、操作步骤及流程，能独立完成整个实验。对于验证中所用仪器设备必须能熟练掌握，必要时应组织培训。

（3）方法验证过程中所用的试剂、材料、仪器设备及分析步骤应符合方法相关要求。实验室基本情况需如实填写。

（4）参加验证的操作人员应按要求如实填写原始测试数据表，测试数据仪器生成文件需要归纳保存，以备随时核查。

（5）方法验证应包括方法检出限验证、精密度验证和准确度验证等。

（6）本次验证选用 GSS-2、GSS-28 两个标准土壤样品；GSD-17、GSD-19 两个标准沉积物样品；2 个实际样品（衡阳土壤、辽宁渤海湾沉积物）。

6.3 方法验证结论

见附录《方法验证报告》。

7 与开题报告的差异说明

实验中基体改进剂有变化，开题报告中采用硝酸钡+硝酸镁做基改剂，在实验过程中用硝酸钡+硝酸镁时测定铊的灵敏度不理想、测定值偏低，后采用硝酸钡+抗坏血酸做基改剂，铊的测定结果大有改善，所以本标准最终采用的基体改进剂是硝酸钡+抗坏血酸。

8 参考文献

- [1] ISO 20279-2005 Soil quality Extraction of thallium and determination by electrothermal atomic absorption spectrometry
- [2] ISO/TS 17073-2013 Soil quality - Determination of trace elements in aqua regia and nitric acid digests - Graphite furnace atomic absorption spectrometry method (GFAAS)
- [3] DIN ISO 20279-2006 Soil quality - Extraction of thallium and determination by electrothermal atomic absorption spectrometry (ISO 20279:2005); English version of DIN ISO 20279:2006-01
- [4] DIN CEN/TS 16172-2013 Sludge, treated biowaste and soil - Determination of elements using graphite furnace atomic absorption spectrometry (GF-AAS); German version CEN/TS 16172:2013

- [5] EPA method 7000A, Atomic Absorption Methods
- [6] EPA method 7000B, Flame Atomic Absorption Spectrophotometry
- [7] EPA method 7010, Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrophotometry
- [8] EPA method 6010B/6010C, Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry
- [9] EPA method 6020, Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry
- [10] EPA method 3050B, Acid Digestion of Sediments, Sludges, and Soils
- [11] EPA method 3051/3051A, Spectroscopy Microwave Assisted Acid Digestion of Sediments, Sludges, Soils, and Oils
- [12] EPA method 3052, Microwave Assisted Acid Digestion of Siliceous and Organically Based Matrices
- [13] EPA method 3015/3015A, Microwave Assisted Acid Digestion of Aqueous Samples and Extracts
- [14] HJ 350-2007 展览会用地土壤环境质量评价标准
- [15] GB/T 2060-2006 海底沉积物化学分析方
- [16] HG/T 4549-2013 废弃化学品中铊的测定方法
- [17] GB/T 14506.30-2010 硅酸盐岩石化学分析方法 第 30 部分:44 个元素量测定
- [18] 刘峰, 秦樊鑫, 胡继伟等. 活性炭吸附—石墨炉原子吸收光谱法测定土壤样品中铊[J]. 理化检验(化学分册), 2011, 47(3):333-33.
- [19] 武彦斌. 石墨炉原子吸收法测定土壤样品中的痕量铊[J]. 内蒙古石油化工, 2010, 22:24-25
- [20] 韩恒斌, 倪哲明. 无载体泡沫塑料吸附平台石墨炉原子法测定土壤、河底泥、煤飞灰、水泥样品中痕量铊[J]. 环境化学, 1983, 2(2): 44-49
- [21] 董迈青, 谢海东, 彭秀峰. 泡塑富集—石墨炉原子吸收光谱法测定地质样品中微量铊[J]. 光谱实验室, 2010, 27(4):1560-1564
- [22] 武彦斌. 石墨炉原子吸收法测定土壤样品中的痕量铊[J]. 内蒙古石油化工, 2010, 22: 24-25
- [23] 刘康书, 梁艺馨, 蔡秋, 等. 石墨炉原子吸收光谱法测定农产品中铊的含量[J]. 食品研究与开发, 2015, 36(6): 71-73
- [24] 袁智能. 基体改进效应石墨炉原子吸收测定环境和生物样品中镓、铟和铊[J]. 应用化学, 1986, 6: 83
- [25] 单孝全, 袁智能, 倪哲明. 石墨炉原子吸收中的基体改进效应研究[J]. 环境化学, 1987, 6(4):36-41
- [26] 邓勃. 石墨炉原子吸收光谱分析中化学改进技术的进展[J]. 现代科学仪器, 2009, 1:100-115
- [27] 陈万明. 重金属原子吸收分析中的干扰及消除[D]. 长沙: 湖南农业大学, 2005
- [28] 杨春霞, 陈永亨, 彭平安等. 铊的分离富集技术[J]. 分析测试学报, 2002, 21(3):94-99
- [29] 李德先, 高振敏, 朱咏喧. 环境介质中铊的分布及其分析测试方法[J]. 地质通报, 2002, 21(10):682-688
- [30] 任理想. 环境样品中铊的前处理及检测技术研究进展[J]. 广州化工, 2015, 43(15):43-45
- [31] 贾彦龙, 肖唐付, 周广柱等. 水体、土壤和沉积物中铊的化学形态研究进展[J]. 环境化学, 2013, 32(6):918-925
- [32] 谭春华, 汤志勇. 铊的原子吸收光谱分析进展[J]. 岩矿测试, 2000, 19(2):129-133
- [33] 《土壤环境监测技术规范》(HJ/T 166 -2004)
- [34] 《海洋监测规范 第 3 部分: 样品采集、贮存与运输》(GB 17378.3 -2007)
- [35] 《环境监测分析方法标准制修订技术导则》(HJ168-2010)
- [36] 邓勃. 原子吸收光谱分析的原理、技术和应用. 北京: 清华大学出版社, 2005
- [37] 孙汉文. 中国科学院环境研究所研究生论文, 1981

附

方法验证报告

方法名称：土壤和沉积物 铊的测定 石墨炉原子吸收分光光度法

项目主编单位：湖南省环境监测中心站

验证单位：北京市环境保护监测中心、天津市生态环境监测中心、广西壮族自治区环境监测中心站、生态环境部华南环境科学研究所、长沙市环境监测中心站、济源市环境监测站、广电计量检测（湖南）有限公司、湖南正信检测技术有限公司

项目负责人及职称：朱日龙（教授级高级工程师）

通讯地址：湖南省长沙市万家丽中路3段118号

报告编写人及职称：林海兰（工程师）

报告日期：2018年5月9日

按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）的规定，组织 8 家有资质的实验室进行验证。实验室编号为：1 北京市环境保护监测中心、2 天津市生态环境监测中心、3 广西壮族自治区环境监测中心站、4 生态环境部华南环境科学研究所、5 长沙市环境监测中心站、6 济源市环境监测站、7 广电计量检测（湖南）有限公司、8 湖南正信检测技术有限公司。

1 验证实验室及人员基本情况

表 1-1 参加验证的人员情况登记表

编号	验证人员	性别	年龄	职务或职称	所学专业	从事相关分析工作年限
1	陈维	女	35	高级工程师	分析化学	13 年
2	林冬	女	32	工程师	分析化学	7 年
	刘跃	男	29	工程师	分析化学	3 年
	王鑫	女	38	工程师	化学工程与工艺	14 年
	王静	女	34	副高级工程师	环境科学	10 年
	王记鲁	男	29	工程师	环境科学	3 年
3	陈春霏	女	29	工程师	分析化学	5 年
	梁晓曦	女	37	工程师	动物医学	10 年
4	谢丹平	男	37	高级工程师	环境工程	10 年
	曹桐辉	男	25	助理工程师	应用化学	3 年
	齐剑英	男	40	研究员	环境科学	14 年
	陈晓燕	女	36	工程师	环境科学	13 年
	范芳	女	27	助理工程师	环境工程	2 年
5	朱奕	女	34	高级工程师	分析化学	12 年
	胡芳	女	34	中级工程师	生物技术	12 年
	黄慧敏	女	31	中级工程师	分析化学	5 年
	侯玉兰	女	30	中级工程师	分析化学	4 年
6	王龙飞	男	29	助理工程师	环境工程	7 年
	毕越	女	28	助理工程师	环境工程	6 年
	韩科	男	30	助理工程师	环境科学	7 年
7	向勇	男	33	主管/助理工程师	环境工程	10 年
	邓聂	男	30	助理工程师	应用化学技术	8 年
	吴珂	女	27	环境监测工程师	有机化学	1 年
	彭礼枚	女	35	主任/中级工程师	分析化学	7 年
8	杨建平	男	31	技术负责人	化学工程与工艺	7 年
	杨家胤	男	25	技术主管	化学工程与工艺	3 年
	万阳丽	男	28	技术主管	化学工程与工艺	8 年
	冯涛	男	23	技术员	化学工程与工艺	2 年
	尹建	男	23	技术员	化学工程与工艺	2 年

表 1-2 使用仪器情况登记表

编号	仪器名称	规格型号	仪器出厂编号(或固定资产编号)	性能状况
1	原子吸收分光光度计	ZEEnit700p	150Z7P1474	检定
	CEM 微波消解仪	MARS 6	MJ 6404	良好
	石墨电热板	D350-0	0905	校准
	电子天平	AB104	1115210712	检定
2	石墨炉原子吸收分光光度计	PinAAcle 900T	PTDS14110402	良好
	电热板	CTI462-30	014	良好
	微波消解仪	MD1063	PYNN11026	良好
	电子天平	SQPSECURA225D-CN	0033890538	良好
3	石墨炉原子吸收光谱仪	PinAAcle 900T	PTAS12122603	检定
	微控数显电热板	EH35B	110324E6124	正常
	电子天平	ML204/02	1232220083	检定
	微波消解仪	MARS6	MJ3171	正常
4	石墨炉原子吸收分光光度计	AA900T	PTCS13041006	良好
	实验电热板	SPB 50-72	20120675	良好
	万分之一天平	BSA224S-CW	1121393772	良好
	微波消解仪	Multiwave3000	20120213	良好
5	石墨炉原子吸收	AA240	AA1002M049	良好
	石墨电热板	金蓉园	/	良好
	大盘环保电子天平	AB204-S/A	1120441487	良好
	微波消解仪	ETHOS 1	/	良好
6	微控数显电热板	EG37B	130328G4535	良好
	微波消解仪	MARS6	MJ1036	良好
	超纯水仪	Q-POD	F3PA64603F	良好
	石墨炉原子吸收分光光度计	AAAnalyst 600	600S9120202	良好
7	石墨炉原子吸收	PE900T	N3160082	良好
	石墨电热板	JRY-D350-D	2014072901	良好
	万分之一天平	ME204E	B426744905	良好
	微波消解仪	TOPEX	14011801005	良好
8	电子天平	BSA124S	ZX-015	合格
	石墨电热板	JRY-FD350-C	ZX-105	合格
	原子吸收分光光度计	NovAA400P	ZX-095	合格
	微波消解仪	TOPWAVE	ZX-049	合格

表 1-3 使用试剂（溶剂）登记表

编号	试剂（溶剂）名称	生产厂家	规格	纯度	纯化处理方法	备注批号
1	硝酸	MERCK	2.5 L	分析级	/	20171130
	氢氟酸	北京化工厂	500 ml	优级纯	/	20140308
	硝酸钡	沈阳市精科试剂厂	1 g	AR	/	/
	抗坏血酸	国药集团化学试剂有限公司	100 g	AR	/	/
	铊标准溶液	国家有色金属及电子分析材料分析测试中心	50 ml	100 mg/L	/	175056
2	铊标准溶液	国家有色金属及电子分析材料分析测试中心	50 ml	100 mg/L	/	175056
	氯化钡	国药集团化学试剂有限公司	1 g	分析纯	/	T20170225
	抗坏血酸	天津市凯通化学试剂有限公司	25 g	分析纯	/	20171130
	硝酸	天津市风船化学试剂科技有限公司	500 ml	MOS 级	/	20171018
	氢氟酸	天津市风船化学试剂科技有限公司	500 ml	MOS 级	/	20171116
3	硝酸	德国默克，分析纯，	2.5 L	/	/	/
	氢氟酸	德国默克，分析纯，	2.5 L	/	/	/
	抗坏血酸	天津光复，优级纯，	25 g	/	/	/
	硝酸钡	铂金埃尔默，	10000 mg/L	/	/	/
4	硝酸	广州化学试剂厂	500 ml	优级纯	/	/
	氢氟酸	广州化学试剂厂	500 ml	优级纯	/	/
	抗坏血酸	百灵威	100 g	分析纯	/	/
	硝酸钡	沈阳市精科试剂厂	1 g	分析纯	/	/
5	硝酸	国药集团化学试剂有限公司	500 ml	优级纯	/	/
	氢氟酸	国药集团化学试剂有限公司	500 ml	优级纯	/	/
	硝酸钡	国药集团化学试剂有限公司	1 g	分析纯	/	/
	磷酸氢二铵	西陇化工股份有限公司	500 g	分析纯	/	/
6	铊标准溶液	北京坛墨质检科技有限公司	50 ml			
	硝酸钡	国药集团化学试剂有限公司	1 g	化学纯		80096421
	抗坏血酸	国药集团化学试剂有限公司	25 g	分析纯		
	硝酸	北京化工厂	500 ml	优级纯		
	盐酸	北京化工厂	500 ml	优级纯		
	氢氟酸	北京化工厂	500 ml	优级纯		
	高氯酸	鑫盛源化工	500 ml	优级纯		
7	硝酸	国药集团化学试剂有限公司	500 ml	优级纯	/	/
	氢氟酸	国药集团化学试剂有限公司	500 ml	优级纯	/	/
	硝酸钡	国药集团化学试剂有限公司	1 g	分析纯	/	/
	磷酸氢二铵	西陇化工股份有限公司	500 g	分析纯	/	/
8	硝酸	国药集团化学试剂有限公司	500 ml	优级纯	/	/
	氢氟酸	国药集团化学试剂有限公司	500 ml	优级纯	/	/
	双氧水	国药集团化学试剂有限公司	500 ml	优级纯	/	/
	抗坏血酸	国药集团化学试剂有限公司	100 g	分析纯	/	/
	硝酸钡	沈阳市精科试剂厂	1 g	分析纯	/	/

2 八家验证单位原始测试数据

2.1 北京市环境保护监测中心原始测试数据

2.1.1 方法检出限、测定下限测试数据

表 2-1-1 微波消解法方法检出限、测定下限测试数据

验证单证：北京市环境保护监测中心

测试日期：20180312

平行号	测定结果						
	1	2	3	4	5	6	7
测定结果 (µg/L)	1.407	1.273	1.231	1.161	1.292	1.355	1.772
计算结果(mg/kg)	0.141	0.127	0.123	0.116	0.129	0.136	0.177
平均值 (mg/kg)	0.136						
标准偏差 S (mg/kg)	0.020						
检出限 (mg/kg)	0.063						
测定下限 (mg/kg)	0.252						

表 2-1-2 电热板消解法方法检出限、测定下限测试数据

验证单证：北京市环境保护监测中心

测试日期：20180201

平行号	测定结果						
	1	2	3	4	5	6	7
测定结果 (µg/L)	1.517	1.391	1.530	1.365	1.299	1.609	1.642
计算结果(mg/kg)	0.136	0.130	0.161	0.164	0.152	0.139	0.153
平均值 (mg/kg)	0.148						
标准偏差 S (mg/kg)	0.013						
检出限 (mg/kg)	0.041						
测定下限 (mg/kg)	0.164						

2.1.2 方法精密度测试数据

表 2-1-3 微波消解精密度测试数据

验证单证：北京市环境保护监测中心

测试日期：20180309~12

平行号	土壤			沉积物		
	GSS-2	GSS-28	湖南衡阳	GSD-17	GSD-19	辽宁渤海湾
1	0.55	1.32	1.82	1.39	0.67	0.64
2	0.65	1.23	1.80	1.39	0.64	0.67
3	0.71	1.30	1.84	1.40	0.75	0.63
4	0.58	1.29	1.83	1.36	0.72	0.71
5	0.64	1.17	1.90	1.29	0.66	0.68
6	0.61	1.44	1.89	1.39	0.73	0.59
平均值 (mg/kg)	0.62	1.29	1.85	1.37	0.70	0.65
标准偏差 S (mg/kg)	0.056	0.091	0.040	0.041	0.044	0.042
相对标准偏差 RSD (%)	9.03	7.05	2.16	2.99	6.28	6.46

表 2-1-4 电热板消解精密度测试数据

验证单证：北京市环境保护监测中心
测试日期：20180125~0302

平行号	土壤			沉积物		
	GSS-2	GSS-28	湖南衡阳	GSD-17	GSD-19	辽宁渤海湾
1	0.66	1.19	1.59	1.25	0.82	0.72
2	0.70	1.20	1.64	1.45	0.81	0.69
3	0.65	1.35	1.48	1.36	0.74	0.57
4	0.66	1.22	1.55	1.39	0.85	0.62
5	0.65	1.14	1.67	1.14	0.78	0.74
6	0.71	1.27	1.53	1.28	0.85	0.68
平均值 (mg/kg)	0.67	1.23	1.58	1.31	0.81	0.67
标准偏差 S (mg/kg)	0.026	0.073	0.071	0.111	0.043	0.064
相对标准偏差 RSD (%)	3.88	5.93	4.49	8.47	5.31	9.55

2.1.3 方法准确度测试数据

(1) 有证标准物质测试数据

表 2-1-5 微波消解准确度测试数据

验证单证：北京市环境保护监测中心
测试日期：20180309~12

平行号	微波消解(mg/kg)			
	GSS-2	GSS-28	GSD-17	GSD-19
1	0.55	1.32	1.39	0.67
2	0.65	1.23	1.39	0.64
3	0.71	1.30	1.40	0.75
4	0.58	1.29	1.36	0.72
5	0.64	1.17	1.29	0.66
6	0.61	1.44	1.39	0.73
平均值 (mg/kg)	0.62	1.29	1.37	0.70
有证标准物质/标准样品浓度 (mg/kg)	0.62±0.20	1.20±0.10	1.38±0.17	0.77±0.07
相对误差 (%)	0.00	7.50	-0.72	-9.09

表 2-1-6 电热板消解准确度测试数据

验证单证：北京市环境保护监测中心
测试日期：20180125~0302

平行号	微波消解(mg/kg)			
	GSS-2	GSS-28	GSD-17	GSD-19
1	0.66	1.19	1.25	0.82
2	0.70	1.20	1.45	0.81
3	0.65	1.35	1.36	0.74
4	0.66	1.22	1.39	0.85
5	0.65	1.14	1.14	0.78
6	0.71	1.27	1.28	0.85
平均值 (mg/kg)	0.67	1.23	1.31	0.81
有证标准物质/标准样品浓度 (mg/kg)	0.62±0.20	1.20±0.10	1.38±0.17	0.77±0.07
相对误差 (%)	8.06	2.50	-5.07	5.19

(2) 实际样品加标回收率测试数据

表 2-1-7 微波消解法加标回收率测试数据

验证单证：北京市环境保护监测中心
测试日期：20180309~12

平行号		土壤		沉积物	
		湖南衡阳		辽宁渤海湾	
		样品 X ₁	加标 Y ₁	样品 X ₂	加标 Y ₂
测定结果	1	1.82	2.96	0.64	1.47
	2	1.80	2.77	0.67	1.48
	3	1.84	2.85	0.63	1.47
	4	1.83	2.80	0.71	1.52
	5	1.90	3.04	0.68	1.43
	6	1.89	2.97	0.59	1.33
平均值 (mg/kg)		1.85	2.90	0.65	1.45
加标量 (mg/kg)		1.00		1.00	
加标回收率 %		105		80	

表 2-1-8 电热板消解法加标回收率测试数据

验证单证：北京市环境保护监测中心
测试日期：20180201

平行号		土壤		沉积物	
		湖南衡阳		辽宁渤海湾	
		样品 X ₁	加标 Y ₁	样品 X ₂	加标 Y ₂
测定结果	1	1.59	2.63	0.72	1.83
	2	1.64	2.71	0.69	1.80
	3	1.48	2.46	0.57	1.57
	4	1.55	2.52	0.62	1.74
	5	1.67	2.84	0.74	1.85
	6	1.53	2.56	0.68	1.84
平均值 (mg/kg)		1.58	2.62	0.67	1.77
加标量 (mg/kg)		1.00		1.00	
加标回收率 %		104		110	

2.2 天津市生态环境监测中心原始测试数据

2.2.1 方法检出限、测定下限测试数据

表 2-2-1 微波消解法方法检出限、测定下限测试数据

验证单证：天津市生态环境监测中心
测试日期：2018.03

平行号	测定结果						
	1	2	3	4	5	6	7
测定结果 (μg/L)	1.914	2.382	1.903	1.949	2.401	2.005	1.884
计算结果(mg/kg)	0.19	0.24	0.19	0.19	0.24	0.20	0.18
平均值 (mg/kg)	0.21						
标准偏差 S (μg/L)	0.2282						
检出限 (mg/kg)	0.072						
测定下限 (mg/kg)	0.288						

表 2-2-2 电热板消解法方法检出限、测定下限测试数据

验证单证：天津市生态环境监测中心

测试日期：2018.03

平行号	测定结果						
	1	2	3	4	5	6	7
测定结果 (µg/L)	1.977	2.179	2.090	2.281	2.380	2.086	2.181
计算结果(mg/kg)	0.20	0.22	0.21	0.23	0.24	0.21	0.22
平均值 (mg/kg)	0.22						
标准偏差 S (µg/L)	0.1338						
检出限 (mg/kg)	0.042						
测定下限 (mg/kg)	0.168						

2.2.2 方法精密度测试数据

表 2-2-3 微波消解精密度测试数据

验证单证：天津市生态环境监测中心

测试日期：2018.03

平行号	土壤			沉积物		
	GSS-2	GSS-28	湖南衡阳	GSD-17	GSD-19	辽宁渤海湾
1	0.47	1.14	1.43	1.23	0.73	0.71
2	0.52	1.13	1.30	1.22	0.71	0.70
3	0.51	1.17	1.37	1.29	0.73	0.78
4	0.55	1.10	1.37	1.22	0.70	0.65
5	0.53	1.12	1.34	1.21	0.72	0.67
6	0.49	1.18	1.35	1.25	0.74	0.70
平均值 (mg/kg)	0.51	1.14	1.36	1.24	0.72	0.70
标准偏差 S (mg/kg)	0.0286	0.0303	0.0429	0.0295	0.0147	0.0445
相对标准偏差 RSD (%)	5.7	2.7	3.2	2.4	2.1	6.4

表 2-2-4 电热板消解精密度测试数据

验证单证：天津市生态环境监测中心

测试日期：2018.03

平行号	土壤			沉积物		
	GSS-2	GSS-28	湖南衡阳	GSD-17	GSD-19	辽宁渤海湾
1	0.53	1.13	1.36	1.25	0.74	0.68
2	0.49	1.12	1.29	1.32	0.73	0.70
3	0.51	1.12	1.27	1.38	0.75	0.66
4	0.52	1.16	1.33	1.31	0.73	0.76
5	0.47	1.11	1.40	1.36	0.73	0.74
6	0.50	1.22	1.37	1.34	0.71	0.70
平均值 (mg/kg)	0.50	1.14	1.34	1.33	0.73	0.71
标准偏差 S (mg/kg)	0.0217	0.0413	0.0497	0.0455	0.0133	0.0373
相对标准偏差 RSD (%)	4.4	3.7	3.8	3.5	1.9	5.3

2.2.3 方法准确度测试数据

(1) 有证标准物质测试数据

表 2-2-5 微波消解准确度测试数据

验证单证：天津市生态环境监测中心

测试日期：2018.03

平行号	微波消解(mg/kg)			
	GSS-2	GSS-28	GSD-17	GSD-19
1	0.47	1.14	1.23	0.73
2	0.52	1.13	1.22	0.71
3	0.51	1.17	1.29	0.73
4	0.55	1.10	1.22	0.70
5	0.53	1.12	1.21	0.72
6	0.49	1.18	1.25	0.74
平均值 (mg/kg)	0.51	1.14	1.24	0.72
有证标准物质/标准样品浓度 (mg/kg)	0.62±0.2	1.20±0.10	1.38±0.18	0.77±0.07
相对误差 (%)	-17.8	-5.0	-10.2	-6.5

表 2-2-6 电热板消解准确度测试数据

验证单证：天津市生态环境监测中心

测试日期：2018.03

平行号	电热板消解(mg/kg)			
	GSS-2	GSS-28	GSD-17	GSD-19
1	0.53	1.13	1.25	0.74
2	0.49	1.12	1.32	0.73
3	0.51	1.12	1.38	0.75
4	0.52	1.16	1.31	0.73
5	0.47	1.11	1.36	0.73
6	0.50	1.22	1.34	0.71
平均值 (mg/kg)	0.50	1.14	1.33	0.73
有证标准物质/标准样品浓度 (mg/kg)	0.62±0.2	1.20±0.10	1.38±0.18	0.77±0.07
相对误差 (%)	-19.4	-5.0	-3.7	-5.2

(2) 实际样品加标回收率测试数据

表 2-2-7 微波消解法加标回收率测试数据

验证单证：天津市生态环境监测中心

测试日期：2018.03

平行号		土壤		沉积物	
		湖南衡阳		辽宁渤海湾	
		样品 X ₁	加标 Y ₁	样品 X ₂	加标 Y ₂
测定结果	1	1.43	2.34	0.71	1.60
	2	1.30	2.38	0.70	1.58
	3	1.37	2.23	0.78	1.52
	4	1.37	2.31	0.65	1.68
	5	1.34	2.41	0.67	1.61
	6	1.35	2.27	0.70	1.51
平均值 (mg/kg)		1.36	2.32	0.70	1.58
加标量 (μg)		0.50		0.50	
加标回收率 %		96.0		88.0	

表 2-2-8 电热板消解法加标回收率测试数据

验证单证：天津市生态环境监测中心
测试日期：2018.03

平行号		土壤		沉积物	
		湖南衡阳		辽宁渤海湾	
		样品 X ₁	加标 Y ₁	样品 X ₂	加标 Y ₂
测定结果	1	1.36	2.46	0.68	1.62
	2	1.29	2.33	0.70	1.63
	3	1.27	2.26	0.66	1.49
	4	1.33	2.32	0.76	1.51
	5	1.40	2.29	0.74	1.56
	6	1.37	2.50	0.70	1.44
平均值 (mg/kg)		1.34	2.36	0.71	1.54
加标量 (μg)		0.50		0.50	
加标回收率 %		102		83.0	

2.3 广西壮族自治区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

表 2-3-1 微波消解法方法检出限、测定下限测试数据

验证单证：广西壮族自治区环境监测中心站
测试日期：20180115~0306

项目	测定结果						
测定结果 (μg/L)	1.890	1.872	1.481	1.500	1.630	2.152	1.575
计算结果(mg/kg)	0.189	0.187	0.148	0.150	0.163	0.215	0.158
平均值 (mg/kg)	0.173						
标准偏差 S (mg/kg)	0.025						
检出限 (mg/kg)	0.078						
测定下限 (mg/kg)	0.312						

表 2-3-2 电热板消解法方法检出限、测定下限测试数据

验证单证：广西壮族自治区环境监测中心站
测试日期：20180115~0306

项目	测定结果						
测定结果 (μg/L)	1.815	2.405	2.818	2.122	2.285	2.186	2.100
计算结果(mg/kg)	0.182	0.240	0.282	0.212	0.228	0.219	0.210
平均值 (mg/kg)	0.225						
标准偏差 S (mg/kg)	0.031						
检出限 (mg/kg)	0.097						
测定下限 (mg/kg)	0.388						

2.3.2 方法精密度测试数据

表 2-3-3 微波消解精密度测试数据

验证单证：广西壮族自治区环境监测中心站

测试日期：20180115~0306

平行号	土壤			沉积物		
	GSS-2	GSS-28	湖南衡阳	GSD-17	GSD-19	辽宁渤海湾
1	0.69	1.28	1.36	1.35	0.74	0.77
2	0.57	1.16	1.24	1.29	0.81	0.60
3	0.57	1.12	1.28	1.39	0.78	0.67
4	0.56	1.15	1.35	1.44	0.83	0.68
5	0.59	1.15	1.35	1.45	0.84	0.68
6	0.61	1.16	1.41	1.29	0.71	0.77
平均值 (mg/kg)	0.60	1.17	1.33	1.37	0.79	0.69
标准偏差 S (mg/kg)	0.05	0.06	0.06	0.07	0.05	0.06
相对标准偏差 RSD (%)	8.1	4.8	4.6	5.2	6.5	9.5

表 2-3-4 电热板消解精密度测试数据

验证单证：广西壮族自治区环境监测中心站

测试日期：20180115~0306

平行号	土壤			沉积物		
	GSS-2	GSS-28	湖南衡阳	GSD-17	GSD-19	辽宁渤海湾
1	0.55	1.18	1.22	1.41	0.77	0.78
2	0.59	1.17	1.21	1.23	0.73	0.78
3	0.63	1.19	1.37	1.48	0.75	0.79
4	0.59	1.13	1.30	1.55	0.81	0.81
5	0.67	1.16	1.45	1.45	0.80	0.82
6	0.64	1.20	1.37	1.49	0.82	0.85
平均值 (mg/kg)	0.61	1.17	1.32	1.44	0.78	0.80
标准偏差 S (mg/kg)	0.04	0.02	0.09	0.11	0.04	0.03
相对标准偏差 RSD (%)	7.1	2.1	7.1	7.7	4.6	3.4

2.3.3 方法准确度测试数据

(1) 有证标准物质测试数据

表 2-3-5 微波消解准确度测试数据

验证单证：广西壮族自治区环境监测中心站

测试日期：20180115~0306

平行号	微波消解(mg/kg)			
	GSS-2	GSS-28	GSD-17	GSD-19
1	0.69	1.28	1.35	0.74
2	0.57	1.16	1.29	0.81
3	0.57	1.12	1.39	0.78
4	0.56	1.15	1.44	0.83
5	0.59	1.15	1.45	0.84
6	0.61	1.16	1.29	0.71
平均值 (mg/kg)	0.60	1.17	1.37	0.79
有证标准物质/标准样品浓度 (mg/kg)	0.62±0.20	1.20±0.10	1.38±0.17	0.77±0.07
相对误差 (%)	-3.2	-2.5	-0.72	2.6

表 2-3-6 电热板消解准确度测试数据

验证单证：广西壮族自治区环境监测中心站
测试日期：20180115~0306

平行号	电热板消解(mg/kg)			
	GSS-2	GSS-28	GSD-17	GSD-19
1	0.55	1.18	1.41	0.77
2	0.59	1.17	1.23	0.73
3	0.63	1.19	1.48	0.75
4	0.59	1.13	1.55	0.81
5	0.67	1.16	1.45	0.80
6	0.64	1.20	1.49	0.82
平均值 (mg/kg)	0.61	1.17	1.44	0.78
有证标准物质/标准样品浓度 (mg/kg)	0.62±0.20	1.20±0.10	1.38±0.17	0.77±0.07
相对误差 (%)	-1.6	-2.5	4.4	1.3

(2) 实际样品加标回收率测试数据

表 2-3-7 微波消解法加标回收率测试数据

验证单证：广西壮族自治区环境监测中心站
测试日期：20180115~0306

平行号		土壤		沉积物	
		湖南衡阳		辽宁渤海湾	
		样品 X ₁	加标 Y ₁	样品 X ₂	加标 Y ₂
测定结果	1	1.36	2.11	0.77	0.86
	2	1.24	2.10	0.60	0.99
	3	1.28	2.12	0.67	1.01
	4	1.35	2.15	0.68	1.02
	5	1.35	2.17	0.68	1.04
	6	1.41	2.43	0.77	1.00
平均值 (mg/kg)		1.33	2.18	0.69	0.99
加标量 (µg)		0.50		0.25	
加标回收率 %		85		120	

表 2-3-8 电热板消解法加标回收率测试数据

验证单证：广西壮族自治区环境监测中心站
测试日期：20180115~0306

平行号		土壤		沉积物	
		湖南衡阳		辽宁渤海湾	
		样品 X ₁	加标 Y ₁	样品 X ₂	加标 Y ₂
测定结果	1	1.22	2.51	0.78	0.93
	2	1.21	2.35	0.78	1.02
	3	1.37	2.31	0.79	1.06
	4	1.30	2.32	0.81	1.15
	5	1.45	2.12	0.82	1.19
	6	1.37	2.05	0.85	1.20
平均值 (mg/kg)		1.32	2.28	0.80	1.09
加标量 (µg)		0.50		0.25	
加标回收率 %		96		116	

2.4 生态环境部华南环境科学研究所华南环境监测分析中心原始测试数据

2.4.1 方法检出限、测定下限测试数据

表 2-4-1 微波消解法方法检出限、测定下限测试数据

验证单证：生态环境部华南环境科学研究所

测试日期：2018年1月

平行号	测定结果						
	1	2	3	4	5	6	7
测定结果 (μg/L)	2.22	2.29	2.25	2.32	2.33	2.20	2.19
计算结果(mg/kg)	0.22	0.23	0.23	0.23	0.23	0.22	0.22
平均值 (mg/kg)	0.226						
标准偏差 S (mg/kg)	0.006						
检出限 (mg/kg)	0.02						
测定下限 (mg/kg)	0.08						

表 2-4-2 电热板消解法方法检出限、测定下限测试数据

验证单证：生态环境部华南环境科学研究所

测试日期：2018年1月

平行号	测定结果						
	1	2	3	4	5	6	7
测定结果 (μg/L)	1.46	1.62	1.38	1.63	1.81	1.44	1.81
计算结果(mg/kg)	0.146	0.162	0.138	0.163	0.181	0.144	0.181
平均值 (mg/kg)	0.159						
标准偏差 S (mg/kg)	0.017						
检出限 (mg/kg)	0.06						
测定下限 (mg/kg)	0.24						

2.4.2 方法精密度测试数据

表 2-4-3 微波消解精密度测试数据

验证单证：生态环境部华南环境科学研究所

测试日期：2018年1月

平行号	土壤			沉积物		
	GSS-2	GSS-28	湖南衡阳	GSD-17	GSD-19	辽宁渤海湾
1	0.64	1.07	1.48	1.36	0.85	0.71
2	0.65	1.07	1.45	1.38	0.86	0.72
3	0.65	1.05	1.48	1.37	0.74	0.70
4	0.67	1.06	1.39	1.23	0.73	0.82
5	0.66	1.06	1.42	1.19	0.87	0.83
6	0.69	1.05	1.40	1.23	0.86	0.84
平均值 (mg/kg)	0.66	1.06	1.44	1.29	0.82	0.77
标准偏差 S (mg/kg)	0.02	0.01	0.04	0.09	0.06	0.07
相对标准偏差 RSD (%)	2.7	0.8	2.7	6.6	7.9	8.6

表 2-4-4 电热板消解精密度测试数据

验证单证：生态环境部华南环境科学研究所

测试日期：2018 年 1 月

平行号	土壤			沉积物		
	GSS-2	GSS-28	湖南衡阳	GSD-17	GSD-19	辽宁渤海湾
1	0.63	0.91	1.33	1.31	0.75	0.59
2	0.57	0.96	1.29	1.17	0.77	0.81
3	0.61	1.14	1.45	1.37	0.67	0.78
4	0.62	1.13	1.36	1.36	0.71	0.73
5	0.59	1.12	1.34	1.23	0.76	0.75
6	0.59	1.21	1.32	1.37	0.73	0.72
平均值 (mg/kg)	0.60	1.05	1.35	1.30	0.73	0.73
标准偏差 S (mg/kg)	0.02	0.12	0.05	0.08	0.04	0.08
相对标准偏差 RSD (%)	3.3	11.1	3.7	6.2	5.5	11.0

2.4.3 方法准确度测试数据

(1) 有证标准物质测试数据

表 2-4-5 微波消解准确度测试数据

验证单证：生态环境部华南环境科学研究所

测试日期：2018 年 1 月

平行号	微波消解(mg/kg)			
	GSS-2	GSS-28	GSD-17	GSD-19
1	0.64	1.07	1.36	0.85
2	0.65	1.07	1.38	0.86
3	0.65	1.05	1.37	0.74
4	0.67	1.06	1.23	0.73
5	0.66	1.06	1.19	0.87
6	0.69	1.05	1.23	0.86
平均值 (mg/kg)	0.66	1.06	1.29	0.82
有证标准物质/标准样品浓度 (mg/kg)	0.62±0.2	1.2±0.1	1.38±0.17	0.77±0.07
相对误差 (%)	6.5	-11.7	-6.5	6.5

表 2-4-6 电热板消解准确度测试数据

平行号	电热板消解(mg/kg)			
	GSS-2	GSS-28	GSD-17	GSD-19
1	0.63	0.91	1.31	0.75
2	0.57	0.96	1.17	0.77
3	0.61	1.14	1.37	0.67
4	0.62	1.13	1.36	0.71
5	0.59	1.12	1.23	0.76
6	0.59	1.21	1.37	0.73
平均值 (mg/kg)	0.60	1.08	1.30	0.73
有证标准物质/标准样品浓度 (mg/kg)	0.62±0.2	1.2±0.1	1.38±0.17	0.77±0.07
相对误差 (%)	-3.2	-10.0	-5.8	-5.2

(2) 实际样品加标回收率测试数据

表 2-4-7 微波消解法加标回收率测试数据

验证单证：生态环境部华南环境科学研究所

测试日期：2018 年 1 月

平行号		土壤		沉积物	
		湖南衡阳		辽宁渤海湾	
		样品 X ₁	加标 Y ₁	样品 X ₂	加标 Y ₂
测定结果	1	1.48	2.39	0.71	1.60
	2	1.45	2.44	0.72	1.65
	3	1.48	2.42	0.70	1.61
	4	1.39	2.33	0.82	1.64
	5	1.42	2.33	0.83	1.67
	6	1.40	2.36	0.84	1.63
平均值 (mg/kg)		1.44	2.38	0.77	1.63
加标量 (μg)		1.00		1.00	
加标回收率 %		94		86	

表 2-4-8 电热板消解法加标回收率测试数据

验证单证：生态环境部华南环境科学研究所

测试日期：2018 年 1 月

平行号		土壤		沉积物	
		湖南衡阳		辽宁渤海湾	
		样品 X ₁	加标 Y ₁	样品 X ₂	加标 Y ₂
测定结果	1	1.33	2.22	0.59	1.64
	2	1.29	2.29	0.81	1.72
	3	1.45	2.36	0.78	1.70
	4	1.36	2.43	0.73	1.87
	5	1.34	2.22	0.75	1.61
	6	1.32	2.38	0.72	1.56
平均值 (mg/kg)		1.35	2.32	0.73	1.68
加标量 (μg)		1.00		1.00	
加标回收率 %		97		95	

2.5 长沙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

表 2-5-1 微波消解法方法检出限、测定下限测试数据

验证单证：长沙市环境监测中心站

测试日期：2018.03.08

平行号	测定结果						
	1	2	3	4	5	6	7
测定结果 (μg/L)	2.17	2.68	2.72	2.60	2.35	2.50	2.00
计算结果(mg/kg)	0.22	0.27	0.27	0.26	0.24	0.25	0.20
平均值 (mg/kg)	0.24						
标准偏差 S (μg/L)	0.27						
检出限 (mg/kg)	0.08						
测定下限 (mg/kg)	0.32						

表 2-5-2 电热板消解法方法检出限、测定下限测试数据

验证单证：长沙市环境监测中心站

测试日期：2018.03.06

平行号	测定结果						
	1	2	3	4	5	6	7
测定结果 (μg/L)	1.97	2.31	2.26	1.82	2.50	2.17	2.53
计算结果(mg/kg)	0.20	0.23	0.23	0.18	0.25	0.22	0.25
平均值 (mg/kg)	0.22						
标准偏差 S (μg/L)	0.26						
检出限 (mg/kg)	0.08						
测定下限 (mg/kg)	0.32						

2.5.2 方法精密度测试数据

表 2-5-3 微波消解精密度测试数据

验证单证：长沙市环境监测中心站

测试日期：2018.03.08

平行号	土壤			沉积物		
	GSS-2	GSS-28	湖南衡阳	GSD-17	GSD-19	辽宁渤海湾
1	0.71	1.22	1.02	1.25	0.80	0.92
2	0.65	1.09	1.12	1.26	0.71	0.99
3	0.76	1.30	1.05	1.30	0.78	0.87
4	0.76	1.18	1.15	1.31	0.74	0.95
5	0.82	1.20	1.18	1.35	0.85	0.99
6	0.76	1.22	1.17	1.31	0.84	0.92
平均值 (mg/kg)	0.74	1.20	1.11	1.30	0.79	0.94
标准偏差 S (mg/kg)	0.06	0.07	0.07	0.04	0.06	0.04
相对标准偏差 RSD (%)	7.70	5.68	5.87	2.84	7.01	4.78

表 2-5-4 电热板消解精密度测试数据

验证单证：长沙市环境监测中心站

测试日期：2018.03.06

平行号	土壤			沉积物		
	GSS-2	GSS-28	湖南衡阳	GSD-17	GSD-19	辽宁渤海湾
1	0.77	1.12	1.12	1.22	0.73	0.92
2	0.65	1.10	1.09	1.33	0.71	0.94
3	0.66	1.23	1.18	1.29	0.71	0.87
4	0.76	1.18	1.15	1.31	0.74	0.97
5	0.78	1.20	1.14	1.33	0.82	0.99
6	0.76	1.20	1.17	1.31	0.84	0.94
平均值 (mg/kg)	0.73	1.17	1.14	1.30	0.76	0.94
标准偏差 S (mg/kg)	0.06	0.05	0.03	0.04	0.06	0.04
相对标准偏差 RSD (%)	8.11	4.17	2.91	3.01	7.41	4.25

2.5.3 方法准确度测试数据

(1) 有证标准物质测试数据

表 2-5-5 微波消解准确度测试数据

验证单证：长沙市环境监测中心站
测试日期：2018.03.08

平行号	微波消解(mg/kg)			
	GSS-2	GSS-28	GSD-17	GSD-19
1	0.71	1.22	1.25	0.80
2	0.65	1.09	1.26	0.71
3	0.76	1.30	1.30	0.78
4	0.76	1.18	1.31	0.74
5	0.82	1.20	1.35	0.85
6	0.76	1.22	1.31	0.84
平均值 (mg/kg)	0.74	1.20	1.30	0.79
有证标准物质/标准样品浓度 (mg/kg)	0.62±0.2	1.20±0.10	1.38±0.17	0.77±0.07
相对误差 (%)	19.4	0.00	-5.80	2.60

表 2-5-6 电热板消解准确度测试数据

验证单证：长沙市环境监测中心站
测试日期：2018.03.06

平行号	电热板消解(mg/kg)			
	GSS-2	GSS-28	GSD-17	GSD-19
1	0.77	1.12	1.22	0.73
2	0.65	1.10	1.33	0.71
3	0.66	1.23	1.29	0.71
4	0.76	1.18	1.31	0.74
5	0.78	1.20	1.33	0.82
6	0.76	1.20	1.31	0.84
平均值 (mg/kg)	0.73	1.17	1.30	0.76
有证标准物质/标准样品浓度 (mg/kg)	0.62±0.20	1.2±0.1	1.38±0.17	0.77±0.07
相对误差 (%)	17.7	-2.50	-5.80	-1.30

(2) 实际样品加标回收率测试数据

表 2-5-7 微波消解法加标回收率测试数据

验证单证：长沙市环境监测中心站
测试日期：2018.03.08

平行号	土壤		沉积物		
	湖南衡阳		辽宁渤海湾		
	样品 X ₁	加标 Y ₁	样品 X ₂	加标 Y ₂	
测定结果	1	1.02	2.05	0.92	1.80
	2	1.12	1.85	0.99	1.75
	3	1.05	2.09	0.87	1.78
	4	1.15	2.12	0.95	1.92
	5	1.18	2.22	0.99	1.81
	6	1.17	2.09	0.92	1.70
平均值 (mg/kg)	1.11	2.07	0.94	1.80	
加标量 (μg)	0.25		0.25		
加标回收率 %	96.0		86.0		

注：样品统一称取 0.25 g，消解后定容至 25 ml。

表 2-5-8 电热板消解法加标回收率测试数据

验证单证：长沙市环境监测中心站

测试日期：2018.03.06

平行号		土壤		沉积物	
		湖南衡阳		辽宁渤海湾	
		样品 X ₁	加标 Y ₁	样品 X ₂	加标 Y ₂
测定结果	1	1.12	1.95	0.92	1.78
	2	1.09	1.85	0.94	1.75
	3	1.18	2.15	0.87	1.76
	4	1.15	2.07	0.97	1.92
	5	1.14	2.12	0.99	1.75
	6	1.17	2.09	0.94	1.70
平均值 (mg/kg)		1.14	2.04	0.94	1.78
加标量 (μg)		0.25		0.25	
加标回收率 %		90.0		84.0	

注：样品统一称取 0.25 g，消解后定容至 25 ml。

2.6 济源市环境监测站原始测试数据

2.6.1 方法检出限、测定下限测试数据

表 2-6-1 微波消解法方法检出限、测定下限测试数据

验证单证：济源市环境监测站

测试日期：2018.04.23-04.27

平行号	测定结果						
	1	2	3	4	5	6	7
测定结果 (μg/L)	1.57	2.16	1.79	2.21	1.87	1.59	2.36
计算结果(mg/kg)	0.157	0.216	0.179	0.221	0.187	0.159	0.236
平均值 (mg/kg)	0.194						
标准偏差 S (mg/kg)	0.031						
检出限 (mg/kg)	0.098						
测定下限 (mg/kg)	0.392						

表 2-6-2 微波消解法方法检出限、测定下限测试数据

验证单证：济源市环境监测站

测试日期：2018.04.23-04.27

平行号	测定结果						
	1	2	3	4	5	6	7
测定结果 (μg/L)	1.83	2.14	2.09	1.91	1.68	1.57	2.34
计算结果(mg/kg)	0.183	0.214	0.209	0.191	0.168	0.157	0.234
平均值 (mg/kg)	0.193						
标准偏差 S (mg/kg)	0.027						
检出限 (mg/kg)	0.085						
测定下限 (mg/kg)	0.34						

2.6.2 方法精密度测试数据

表 2-6-3 微波消解精密度测试数据

验证单证：济源市环境监测站

测试日期：2018.04.23-04.27

平行号	土壤/沉积物					
	GSS-2	GSD-17	GSD-19	GSS-28	湖南衡阳	辽宁渤海湾
1	0.88	1.21	0.72	1.04	1.01	0.82
2	0.61	1.32	0.81	1.21	1.16	0.87
3	0.74	1.28	0.79	1.14	1.11	0.92
4	0.82	1.29	0.76	1.23	1.09	0.84
5	0.71	1.36	0.82	1.06	1.04	0.95
6	0.77	1.24	0.74	1.24	1.17	0.89
平均值 (mg/kg)	0.76	1.28	0.77	1.15	1.10	0.88
标准偏差 S (mg/kg)	0.09	0.05	0.04	0.09	0.06	0.05
相对标准偏差 RSD (%)	12.3	4.20	5.15	7.59	5.81	5.53

表 2-6-4 电热板消解精密度测试数据

验证单证：济源市环境监测站

测试日期：2018.04.23-04.27

平行号	土壤/沉积物					
	GSS-2	GSD-17	GSD-19	GSS-28	湖南衡阳	辽宁渤海湾
1	0.72	1.22	0.81	1.24	1.07	0.82
2	0.78	1.27	0.76	1.17	1.15	0.94
3	0.64	1.35	0.73	1.13	1.12	0.88
4	0.76	1.38	0.84	1.26	1.17	0.96
5	0.69	1.27	0.86	1.23	1.09	0.91
6	0.66	1.33	0.79	1.12	1.13	0.87
平均值 (mg/kg)	0.71	1.30	0.80	1.19	1.12	0.90
标准偏差 S (mg/kg)	0.06	0.06	0.05	0.06	0.04	0.05
相对标准偏差 RSD (%)	7.78	0.04	6.11	5.02	3.31	5.67

2.6.3 方法准确度测试数据

(1) 有证标准物质测试数据

表 2-6-5 微波消解准确度测试数据

验证单证：济源市环境监测站

测试日期：2018.04.23-04.27

平行号	微波消解(mg/kg)			
	GSS-2	GSD-17	GSD-19	GSS-28
1	0.88	1.21	0.72	1.04
2	0.61	1.32	0.81	1.21
3	0.74	1.28	0.79	1.14
4	0.82	1.29	0.76	1.23
5	0.71	1.36	0.82	1.06
6	0.77	1.24	0.74	1.24
平均值 (mg/kg)	0.76	1.28	0.77	1.15
有证标准物质/标准样品浓度 (mg/kg)	0.62±0.20	1.38±0.17	0.77±0.07	1.20±0.10
相对误差 (%)	22.6	-7.25	0	-4.17

表 2-6-6 电热板消解准确度测试数据

验证单证：济源市环境监测站

测试日期：2018.04.23-04.27

平行号	电热板消解(mg/kg)			
	GSS-2	GSD-17	GSD-19	GSS-28
1	0.72	1.22	0.81	1.24
2	0.78	1.27	0.76	1.17
3	0.64	1.35	0.73	1.13
4	0.76	1.38	0.84	1.26
5	0.69	1.27	0.86	1.23
6	0.66	1.33	0.79	1.12
平均值 (mg/kg)	0.71	1.30	0.80	1.19
有证标准物质/标准样品浓度 (mg/kg)	0.62±0.20	1.38±0.17	0.77±0.07	1.20±0.10
相对误差 (%)	14.8	-5.80	3.90	-0.83

(2) 实际样品加标回收率测试数据

表 2-6-7 微波消解法加标回收率测试数据

验证单证：济源市环境监测站

测试日期：2018.04.23-04.27

平行号		土壤		沉积物	
		湖南衡阳		辽宁渤海湾	
		样品 X1	加标 Y1	样品 X2	加标 Y2
测定结果	1	1.01	1.97	0.82	1.91
	2	1.16	2.08	0.87	1.84
	3	1.11	2.19	0.92	1.89
	4	1.09	2.34	0.84	1.75
	5	1.04	1.99	0.95	1.79
	6	1.17	2.14	0.89	1.96
平均值 (mg/kg)		1.10	2.12	0.88	1.86
加标量 (mg/kg)		1		1	
加标回收率 %		102		98	

表 2-6-8 电热板消解法加标回收率测试数据

验证单证：济源市环境监测站

测试日期：2018.04.23-04.27

平行号		土壤		沉积物	
		湖南衡阳		辽宁渤海湾	
		样品 X1	加标 Y1	样品 X2	加标 Y2
测定结果	1	1.07	2.14	0.82	1.72
	2	1.15	1.97	0.94	1.84
	3	1.12	2.09	0.88	1.96
	4	1.17	1.87	0.96	1.77
	5	1.09	2.17	0.91	1.83
	6	1.13	2.04	0.87	1.81
平均值 (mg/kg)		1.12	2.05	0.90	1.82
加标量 (mg/kg)		1		1	
加标回收率 %		93		92	

2.7 广电计量检测(湖南)有限公司原始测试数据

2.7.1 方法检出限、测定下限测试数据

表 2-7-1 微波消解法方法检出限、测定下限测试数据

验证单证：广电计量检测（湖南）有限公司

测试日期：2018.02.02

平行号	测定结果						
	1	2	3	4	5	6	7
测定结果 (μg/L)	2.183	1.547	1.934	1.481	1.652	1.588	1.627
计算结果(mg/kg)	0.218	0.155	0.193	0.148	0.165	0.159	0.163
平均值 (mg/kg)	0.172						
标准偏差 S (μg/L)	0.251						
检出限 (mg/kg)	0.08						
测定下限 (mg/kg)	0.32						

表 2-7-2 电热板消解法方法检出限、测定下限测试数据

验证单证：广电计量检测（湖南）有限公司

测试日期：2018.01.30

平行号	测定结果						
	1	2	3	4	5	6	7
测定结果 (μg/L)	2.346	2.856	1.979	2.319	2.665	2.545	2.101
计算结果(mg/kg)	0.235	0.286	0.198	0.232	0.267	0.255	0.210
平均值 (mg/kg)	0.240						
标准偏差 S (μg/L)	0.31						
检出限 (mg/kg)	0.10						
测定下限 (mg/kg)	0.40						

2.7.2 方法精密度测试数据

表 2-7-3 微波消解精密度测试数据

验证单证：广电计量检测（湖南）有限公司

测试日期：2018.02.02

平行号	土壤			沉积物		
	GSS-2	GSS-28	湖南衡阳	GSD-17	GSD-19	辽宁渤海湾
1	0.55	1.18	1.33	1.34	0.71	0.69
2	0.49	1.25	1.36	1.43	0.78	0.65
3	0.52	0.94	1.33	1.29	0.69	0.58
4	0.53	1.17	1.53	1.34	0.75	0.65
5	0.57	1.16	1.39	1.38	0.72	0.63
6	0.44	1.13	1.47	1.53	0.71	0.66
平均值 (mg/kg)	0.52	1.14	1.39	1.40	0.73	0.64
标准偏差 S (mg/kg)	0.05	0.10	0.08	0.09	0.03	0.04
相对标准偏差 RSD (%)	8.91	9.21	5.83	6.12	4.47	6.25

表 2-7-4 电热板消解精密度测试数据

验证单证：广电计量检测（湖南）有限公司

测试日期：2018.01.30

平行号	土壤			沉积物		
	GSS-2	GSS-28	湖南衡阳	GSD-17	GSD-19	辽宁渤海湾
1	0.53	1.04	1.48	1.46	0.75	0.64
2	0.59	1.24	1.48	1.39	0.86	0.65
3	0.69	1.17	1.34	1.61	0.78	0.69
4	0.50	1.10	1.46	1.35	0.82	0.68
5	0.45	1.09	1.59	1.44	0.78	0.73
6	0.56	1.09	1.42	1.49	0.87	0.69
平均值 (mg/kg)	0.55	1.12	1.46	1.46	0.81	0.68
标准偏差 S (mg/kg)	0.08	0.07	0.08	0.09	0.05	0.03
相对标准偏差 RSD (%)	14.9	6.36	5.62	6.20	5.95	4.74

2.7.3 方法准确度测试数据

(1) 有证标准物质测试数据

表 2-7-5 微波消解准确度测试数据

验证单证：广电计量检测（湖南）有限公司

测试日期：2018.02.02

平行号	微波消解(mg/kg)			
	GSS-2	GSS-28	GSD-17	GSD-19
1	0.55	1.18	1.34	0.71
2	0.49	1.25	1.43	0.78
3	0.52	0.94	1.29	0.69
4	0.53	1.17	1.34	0.75
5	0.57	1.16	1.38	0.72
6	0.44	1.13	1.53	0.71
平均值 (mg/kg)	0.52	1.14	1.39	0.73
有证标准物质/标准样品浓度 (mg/kg)	0.62±0.2	1.20±0.10	1.38±0.17	0.77±0.07
相对误差 (%)	-16.1	-5.00	0.72	-5.19

表 2-7-6 电热板消解准确度测试数据

验证单证：广电计量检测（湖南）有限公司

测试日期：2018.01.30

平行号	电热板消解(mg/kg)			
	GSS-2	GSS-28	GSD-17	GSD-19
1	0.53	1.04	1.46	0.75
2	0.59	1.24	1.39	0.86
3	0.69	1.17	1.61	0.78
4	0.50	1.10	1.35	0.82
5	0.45	1.09	1.44	0.78
6	0.56	1.09	1.49	0.87
平均值 (mg/kg)	0.55	1.12	1.46	0.81
有证标准物质/标准样品浓度 (mg/kg)	0.62±0.20	1.2±0.1	1.38±0.17	0.77±0.07
相对误差 (%)	-11.3	-6.67	5.80	5.19

(2) 实际样品加标回收率测试数据

表 2-7-7 微波消解法加标回收率测试数据

验证单证：广电计量检测（湖南）有限公司

测试日期：2018.02.02

平行号		土壤		沉积物	
		湖南衡阳		辽宁渤海湾	
		样品 X ₁	加标 Y ₁	样品 X ₂	加标 Y ₂
测定结果	1	1.33	2.29	0.69	1.45
	2	1.36	2.21	0.65	1.47
	3	1.33	2.27	0.58	1.59
	4	1.53	2.32	0.65	1.47
	5	1.39	2.31	0.63	1.57
	6	1.47	2.48	0.66	1.50
平均值 (mg/kg)		1.40	2.31	0.64	1.51
加标量 (μg)		0.25		0.25	
加标回收率 %		91.0		87.0	

注：样品统一称取 0.25g，消解后定容至 25 ml。

表 2-7-8 电热板消解法加标回收率测试数据

验证单证：广电计量检测（湖南）有限公司

测试日期：2018.02.02

平行号		土壤		沉积物	
		湖南衡阳		辽宁渤海湾	
		样品 X ₁	加标 Y ₁	样品 X ₂	加标 Y ₂
测定结果	1	1.48	2.43	0.64	1.72
	2	1.48	2.53	0.65	1.61
	3	1.34	2.59	0.69	1.69
	4	1.46	2.44	0.68	1.53
	5	1.59	2.71	0.73	1.59
	6	1.42	2.60	0.69	1.64
平均值 (mg/kg)		1.46	2.55	0.69	1.63
加标量 (μg)		0.25		0.25	
加标回收率 %		109		94.0	

注：样品统一称取 0.25g，消解后定容至 25 ml。

2.8 湖南正信检测技术有限公司原始测试数据

2.8.1 方法检出限、测定下限测试数据

表 2-8-1 微波消解法方法检出限、测定下限测试数据

验证单证：湖南正信检测技术有限公司

测试日期：2018 年 1 月

平行号	测定结果						
	1	2	3	4	5	6	7
测定结果 (μg/L)	2.14	2.21	2.16	2.14	2.23	2.15	2.13
计算结果(mg/kg)	0.21	0.22	0.22	0.21	0.22	0.22	0.21
平均值 (mg/kg)	0.216						
标准偏差 S (μg/L)	0.039						
检出限 (mg/kg)	0.012						
测定下限 (mg/kg)	0.048						

表 2-8-2 电热板消解法方法检出限、测定下限测试数据

验证单证：湖南正信检测技术有限公司

测试日期：2018 年 1 月

平行号	测定结果						
	1	2	3	4	5	6	7
测定结果 (μg/L)	2.21	2.19	2.24	2.14	2.16	2.13	2.17
计算结果(mg/kg)	0.22	0.22	0.22	0.21	0.22	0.21	0.22
平均值 (mg/kg)	0.217						
标准偏差 S (μg/L)	0.039						
检出限 (mg/kg)	0.012						
测定下限 (mg/kg)	0.048						

2.8.2 方法精密度测试数据

表 2-8-3 微波消解精密度测试数据

验证单证：湖南正信检测技术有限公司

测试日期：2018 年 1 月

平行号	土壤			沉积物		
	GSS-2	GSS-28	湖南衡阳	GSD-17	GSD-19	辽宁渤海湾
1	0.64	1.19	1.40	1.45	0.79	0.73
2	0.62	1.24	1.40	1.36	0.79	0.70
3	0.62	1.24	1.37	1.31	0.79	0.68
4	0.63	1.21	1.36	1.40	0.79	0.73
5	0.62	1.15	1.32	1.31	0.76	0.72
6	0.62	1.22	1.36	1.28	0.78	0.74
平均值 (mg/kg)	0.62	1.21	1.37	1.35	0.79	0.72
标准偏差 S (mg/kg)	0.009	0.030	0.031	0.064	0.012	0.023
相对标准偏差 RSD (%)	1.38	2.56	2.25	4.77	1.59	3.23

表 2-8-4 电热板消解精密度测试数据

验证单证：湖南正信检测技术有限公司

测试日期：2018 年 1 月

平行号	土壤			沉积物		
	GSS-2	GSS-28	湖南衡阳	GSD-17	GSD-19	辽宁渤海湾
1	0.62	1.16	1.36	1.37	0.77	0.71
2	0.60	1.20	1.36	1.32	0.77	0.68
3	0.60	1.20	1.33	1.35	0.77	0.66
4	0.61	1.17	1.32	1.36	0.77	0.71
5	0.60	1.12	1.28	1.35	0.74	0.70
6	0.60	1.18	1.32	1.31	0.76	0.72
平均值 (mg/kg)	0.61	1.17	1.33	1.34	0.76	0.71
标准偏差 S (mg/kg)	0.008	0.030	0.033	0.023	0.012	0.021
相对标准偏差 RSD (%)	1.38	2.56	2.45	1.74	1.59	3.00

2.8.3 方法准确度测试数据

(1) 有证标准物质测试数据

表 2-8-5 微波消解准确度测试数据

验证单证：湖南正信检测技术有限公司

测试日期：2018 年 1 月

平行号	微波消解(mg/kg)			
	GSS-2	GSS-28	GSD-17	GSD-19
1	0.64	1.19	1.45	0.79
2	0.62	1.24	1.36	0.79
3	0.62	1.24	1.31	0.79
4	0.63	1.21	1.40	0.79
5	0.62	1.15	1.31	0.76
6	0.62	1.22	1.28	0.78
平均值 (mg/kg)	0.62	1.21	1.35	0.79
有证标准物质/标准样品浓度 (mg/kg)	0.62±0.02	1.20±0.10	1.38±0.17	0.77±0.07
相对误差 (%)	0.0	0.8	-2.2	2.6

表 2-8-6 电热板消解准确度测试数据

验证单证：湖南正信检测技术有限公司

测试日期：2018 年 1 月

平行号	电热板消解(mg/kg)			
	GSS-2	GSS-28	GSD-17	GSD-19
1	0.62	1.16	1.37	0.77
2	0.60	1.20	1.32	0.77
3	0.60	1.20	1.35	0.77
4	0.61	1.17	1.36	0.77
5	0.60	1.12	1.35	0.74
6	0.60	1.18	1.31	0.76
平均值 (mg/kg)	0.61	1.17	1.34	0.76
有证标准物质/标准样品浓度 (mg/kg)	0.62±0.02	1.20±0.10	1.38±0.17	0.77±0.07
相对误差 (%)	-1.6	-2.5	-2.9	-1.3

(2) 实际样品加标回收率测试数据

表 2-8-7 微波消解法加标回收率测试数据

验证单证：湖南正信检测技术有限公司

测试日期：2018 年 1 月

平行号	土壤		沉积物		
	湖南衡阳		辽宁渤海湾		
	样品 X ₁	加标 Y ₁	样品 X ₂	加标 Y ₂	
测定结果	1	1.40	2.54	0.73	1.32
	2	1.40	2.58	0.70	1.34
	3	1.37	2.49	0.68	1.28
	4	1.36	2.51	0.73	1.40
	5	1.32	2.42	0.72	1.32
	6	1.36	2.46	0.74	1.29
平均值 (mg/kg)	1.37	2.50	0.72	1.33	
加标量 (μg/kg)	1.0		0.5		
加标回收率 %	113		122		

表 2-8-8 电热板消解法加标回收率测试数据

验证单证：湖南正信检测技术有限公司

测试日期：2018 年 1 月

平行号		土壤		沉积物	
		湖南衡阳		辽宁渤海湾	
		样品 X ₁	加标 Y ₁	样品 X ₂	加标 Y ₂
测定 结果	1	1.36	2.51	0.71	1.32
	2	1.36	2.56	0.68	1.34
	3	1.33	2.44	0.66	1.26
	4	1.32	2.35	0.71	1.22
	5	1.28	2.43	0.70	1.33
	6	1.32	2.22	0.72	1.42
平均值 (mg/kg)		1.33	2.42	0.71	1.32
加标量 (µg/kg)		1.0		0.5	
加标回收率 %		109		122	

3 八家验证实验室数据汇总

3.1 方法检出限、测定下限汇总

准确吸取 100µl 1.0 mg/L 铊标准溶液于聚四氟乙烯杯中或者微波消解罐中，分别按照样品分析步骤和仪器测定条件，平行测定 7 次 (n=7)，计算 7 次平行测定的标准偏差，按 HJ 168 中检出限计算公式计算得出方法检出限。八家实验室的方法检出限和测定下限测定结果见表 3-1、3-2。

从表 3-1 可以看出，当取样量为 0.5 g，定容体积为 50 ml 时，八家实验室采用微波消解法所得检出限数据最大值为 0.098 mg/kg，故将检出限定为 0.10 mg/kg，测定下限为 0.40 mg/kg。

从表 3-2 可以看出，当取样量为 0.5 g，定容体积为 50 ml 时，八家实验室采用电热板消解法所得检出限数据最大值为 0.098 mg/kg，故将检出限定为 0.10 mg/kg，测定下限为 0.40 mg/kg。

表 3-1 土壤和沉积物中铈的方法检出限、测定下限汇总表（微波消解）

实验室编号	测定值 (μg/L)							\bar{x}_i (μg/L)	S_i (μg/L)	检出限 (μg/L)	检出限 (mg/kg)	测定下限 (mg/kg)
	1	2	3	4	5	6	7					
1	1.41	1.27	1.23	1.16	1.29	1.36	1.77	1.36	0.200	0.629	0.063	0.252
2	1.91	2.38	1.90	1.95	2.40	2.00	1.88	2.06	0.228	0.718	0.072	0.287
3	1.89	1.87	1.48	1.50	1.63	2.15	1.58	1.73	0.249	0.783	0.078	0.313
4	2.22	2.29	2.25	2.32	2.33	2.20	2.19	2.26	0.057	0.179	0.018	0.072
5	2.17	2.68	2.72	2.60	2.35	2.50	2.00	2.43	0.271	0.850	0.085	0.340
6	1.57	2.16	1.79	2.21	1.87	1.59	2.36	1.94	0.312	0.981	0.098	0.392
7	2.18	1.55	1.93	1.48	1.65	1.59	1.63	1.72	0.251	0.789	0.079	0.315
8	2.14	2.21	2.16	2.14	2.23	2.15	2.13	2.17	0.039	0.122	0.012	0.049

表 3-2 土壤和沉积物中铈的方法检出限、测定下限汇总表（电热板消解）

实验室编号	测定值 (μg/L)							\bar{x}_i (μg/L)	S_i (μg/L)	检出限 (μg/L)	检出限 (mg/kg)	测定下限 (mg/kg)
	1	2	3	4	5	6	7					
1	1.52	1.39	1.53	1.36	1.30	1.61	1.64	1.48	0.130	0.409	0.041	0.164
2	1.98	2.18	2.09	2.28	2.38	2.09	2.18	2.17	0.134	0.420	0.042	0.168
3	1.82	2.40	2.82	2.12	2.28	2.19	2.10	2.25	0.310	0.976	0.098	0.390
4	1.46	1.62	1.38	1.63	1.81	1.44	1.81	1.59	0.175	0.549	0.055	0.219
5	1.97	2.31	2.26	1.82	2.50	2.17	2.53	2.22	0.261	0.821	0.082	0.328
6	1.83	2.14	2.09	1.91	1.68	1.57	2.34	1.94	0.271	0.851	0.085	0.340
7	2.35	2.86	1.98	2.32	2.66	2.54	2.10	2.40	0.309	0.970	0.097	0.388
8	2.21	2.19	2.24	2.14	2.16	2.13	2.17	2.18	0.039	0.123	0.012	0.049

3.2 方法精密度数据汇总

八家实验室分别对土壤样品（GSS-2、GSS-28、衡阳土壤）和沉积物样品（GSD-17、GSD-19、辽宁渤海湾沉积物）进行统一测定（ $n=6$ ），精密度测定结果见表 3-3、3-4。

八家实验室采用微波消解法对 GSS-2、GSS-28、衡阳土壤、GSD-17、GSD-19 和辽宁渤海湾沉积物进行测定，实验室内相对标准偏差范围分别为 0.06%~12%、0.80%~9.2%、2.2%~5.9%、2.4%~6.6%、1.6%~7.9%和 3.2%~9.5%；实验室间相对标准偏差分别为 14%、5.7%、17%、4.2%、5.5%和 14%；重复性限（ r ）分别为 0.14 mg/kg、0.11 mg/kg、0.08 mg/kg、0.08 mg/kg、0.07 mg/kg 和 0.08 mg/kg；再现性限（ R ）分别为 0.29 mg/kg、0.21 mg/kg、0.65 mg/kg、0.17 mg/kg、0.13 mg/kg 和 0.31 mg/kg。

八家实验室采用电热板消解法对 GSS-2、GSS-28、衡阳土壤、GSD-17、GSD-19 和辽宁渤海湾沉积物进行测定，实验室内相对标准偏差范围分别为 0.06%~14%、2.1%~11%、2.3%~7.1%、0.04%~8.5%、1.6%~7.4%和 3.2%~11%；实验室间相对标准偏差分别为 12%、4.9%、11%、4.8%、4.2%和 13%；重复性限（ r ）分别为 0.13 mg/kg、0.08 mg/kg、0.12 mg/kg、0.16 mg/kg、0.06 mg/kg 和 0.08 mg/kg；再现性限（ R ）分别为 0.25 mg/kg、0.18 mg/kg、0.44 mg/kg、0.23 mg/kg、0.11 mg/kg 和 0.29 mg/kg。

表 3-3 土壤和沉积物中铈的方法精密度数据汇总表（微波消解） 单位：mg/kg

实验室编号	土壤									沉积物								
	GSS-2			GSS-28			湖南衡阳			GSD-17			GSD-19			辽宁渤海湾		
	\bar{x}	S_i	RSD _i (%)	\bar{x}	S_i	RSD _i (%)	\bar{x}	S_i	RSD _i (%)	\bar{x}	S_i	RSD _i (%)	\bar{x}	S_i	RSD _i (%)	\bar{x}	S_i	RSD _i (%)
1	0.62	0.06	9.0	1.29	0.09	7.1	1.85	0.04	2.2	1.37	0.04	3.0	0.70	0.04	6.3	0.65	0.04	6.5
2	0.51	0.03	5.7	1.14	0.03	5.7	1.36	0.04	3.2	1.24	0.03	2.4	0.72	0.01	2.1	0.70	0.04	6.4
3	0.60	0.05	8.1	1.17	0.06	4.8	1.33	0.06	4.6	1.37	0.07	5.2	0.79	0.05	6.5	0.69	0.06	9.5
4	0.66	0.02	2.7	1.06	0.01	0.80	1.44	0.04	2.7	1.29	0.09	6.6	0.82	0.06	7.9	0.77	0.07	8.6
5	0.74	0.06	0.06	1.20	0.07	5.7	1.11	0.07	5.9	1.30	0.04	2.8	0.79	0.06	7.0	0.94	0.04	4.8
6	0.76	0.09	12	1.15	0.09	7.6	1.10	0.06	5.8	1.28	0.05	4.2	0.77	0.04	5.2	0.88	0.05	5.5
7	0.52	0.05	8.9	1.14	0.10	9.2	1.39	0.08	5.8	1.40	0.09	6.1	0.73	0.03	4.5	0.64	0.04	6.3
8	0.62	0.01	1.4	1.21	0.03	2.6	1.37	0.03	2.3	1.35	0.06	4.8	0.79	0.01	1.6	0.72	0.02	3.2
\bar{x}	0.63			1.17			1.37			1.33			0.76			0.75		
S'	0.09			0.07			0.23			0.06			0.04			0.11		
RSD%	14			5.7			17			4.2			5.5			14		
重复性限 r	0.14			0.11			0.08			0.08			0.07			0.08		
再现性限 R	0.29			0.21			0.65			0.17			0.13			0.31		

表 3-4 土壤和沉积物中铈的方法精密度数据汇总表（电热板消解） 单位：mg/kg

实验室编号	GSS-2			GSS-28			湖南衡阳			GSD-17			GSD-19			辽宁渤海湾		
	\bar{x}	S_i	RSD _i (%)	\bar{x}	S_i	RSD _i (%)	\bar{x}	S_i	RSD _i (%)	\bar{x}	S_i	RSD _i (%)	\bar{x}	S_i	RSD _i (%)	\bar{x}	S_i	RSD _i (%)
1	0.67	0.03	3.9	1.23	0.07	5.9	1.58	0.07	4.5	1.31	0.11	8.5	0.81	0.04	5.3	0.67	0.06	9.6
2	0.50	0.02	4.4	1.14	0.04	4.4	1.34	0.05	3.8	1.33	0.05	3.5	0.73	0.01	1.9	0.71	0.04	5.3
3	0.61	0.04	7.1	1.17	0.02	2.1	1.32	0.09	7.1	1.44	0.11	7.7	0.78	0.04	4.6	0.80	0.03	3.4
4	0.60	0.02	3.3	1.05	0.12	11	1.35	0.05	3.7	1.30	0.08	6.2	0.73	0.04	5.5	0.73	0.08	11
5	0.73	0.06	0.06	1.17	0.05	4.2	1.14	0.03	2.9	1.30	0.04	3.0	0.76	0.06	7.4	0.94	0.04	4.3
6	0.71	0.06	7.8	1.19	0.06	5.0	1.12	0.04	3.3	1.30	0.06	0.04	0.80	0.05	6.1	0.90	0.05	5.7
7	0.55	0.08	14	1.12	0.07	6.3	1.46	0.08	5.5	1.46	0.09	6.2	0.81	0.05	6.2	0.68	0.03	4.4
8	0.62	0.01	1.4	1.21	0.03	2.6	1.37	0.03	2.3	1.35	0.06	4.8	0.79	0.01	1.6	0.72	0.02	3.2
\bar{x}	0.62			1.16			1.34			1.35			0.78			0.77		
S'	0.08			0.06			0.15			0.07			0.03			0.10		
RSD%	12			4.9			11			4.8			4.2			13		
重复性限 r	0.13			0.08			0.12			0.16			0.06			0.08		
再现性限 R	0.25			0.18			0.44			0.23			0.11			0.29		

3.3 方法准确度数据汇总

3.3.1 有证标准物质/标准样品测试数据汇总

表 3-5 有证标准物质/标准样品测试数据汇总表（微波消解）

实验室编号	GSS-2		GSS-28		GSD-17		GSD-19	
	\bar{x}_i (mg/kg)	RE _i (%)	\bar{x}_i (mg/kg)	RE _i (%)	\bar{x}_i (mg/kg)	RE _i (%)	\bar{x}_i (mg/kg)	RE _i (%)
1	0.62	0.00	1.29	7.5	1.37	-0.72	0.70	-9.1
2	0.51	-18	1.14	-5.0	1.24	-10	0.72	-6.5
3	0.60	-3.2	1.17	-2.5	1.37	-0.72	0.79	2.6
4	0.66	6.5	1.06	-12	1.29	-6.5	0.82	6.5
5	0.74	19	1.20	0.0	1.30	-5.8	0.79	2.6
6	0.76	23	1.15	-4.2	1.28	-7.3	0.77	0.0
7	0.52	-16	1.14	-5.0	1.39	0.72	0.73	-5.2
8	0.66	0.0	1.06	0.8	1.29	-2.2	0.82	2.6
\overline{RE} (%)	1.4		-2.5		-4.1		-0.80	
S_{RE} (%)	15		5.6		3.9		5.5	

表 3-6 有证标准物质/标准样品测试数据汇总表（电热板消解）

实验室编号	GSS-2		GSS-28		GSD-17		GSD-19	
	\bar{x}_i (mg/kg)	RE _i (%)	\bar{x}_i (mg/kg)	RE _i (%)	\bar{x}_i (mg/kg)	RE _i (%)	\bar{x}_i (mg/kg)	RE _i (%)
1	0.67	8.1	1.23	2.5	1.31	-5.1	0.81	5.2
2	0.50	-19	1.14	-5.0	1.33	-3.7	0.73	-5.2
3	0.61	-1.6	1.17	-2.5	1.44	4.4	0.78	1.3
4	0.60	-3.2	1.08	-10	1.30	-5.8	0.73	-5.2
5	0.73	18	1.17	-2.5	1.30	-5.8	0.76	-1.3
6	0.71	15	1.19	-0.83	1.30	-5.8	0.80	3.9
7	0.55	-11	1.12	-6.7	1.46	5.8	0.81	5.2
8	0.60	-1.6	1.08	-2.5	1.30	-2.9	0.73	-1.3
\overline{RE} (%)	0.43		-3.4		-2.4		0.32	
S_{RE} (%)	13		3.8		5.0		4.3	

结论：八家实验室采用微波消解分别对 GSS-2、GSS-28、GSD-17 和 GSD-19 进行测定，实验室内相对误差范围分别为-18%~23%、-12%~7.5%、-10%~0.72%和-9.1%~6.5%；实验室间相对误差均值分别为 1.4%、-2.5%、-4.1%和-0.80%；相对误差最终值分别为 1.4%±30%、-2.5%±11%、-4.1%±7.8%和 -0.80%±11%。

八家实验室采用电热板消解分别对 GSS-2、GSS-28、GSD-17 和 GSD-19 进行测定，实验室内相对误差范围分别为-19%~18%、-10%~2.5%、-5.8%~5.8%和-5.2%~5.2%；实验室间相对误差均值分别为 0.43%、-3.4%、-2.4%和 0.32%；相对误差最终值分别为 0.43%±26%、-3.4%±7.6%、-2.4%±10%和 0.32%±8.6%。

3.3.2 实际样品加标测试数据汇总

表 3-7 实际样品加标测试数据汇总表

实验室编号	微波消解		电热板消解	
	湖南衡阳土壤	辽宁渤海湾沉积物	湖南衡阳土壤	辽宁渤海湾沉积物
	P_i	P_i	P_i	P_i
1	105	80.0	104	110
2	96.0	88.0	102	83.0
3	85.0	120	96.0	116
4	94.0	86.0	97.0	95.0
5	96.0	86.0	90.0	84.0
6	102	98.0	93.0	92.0
7	91.0	87.0	109	94.0
8	113	122	109	122
\bar{p}	97.8	95.9	100	100
S_p^-	8.71	16.3	7.13	14.7

结论：八家实验室采用微波消解对土壤和沉积物实际样品进行加标测定，加标回收率范围分别为 85.0%~113%和 80.0%~122%，加标回收率均值分别为 97.8%和 95.9%，加标回收率最终值为 97.8%±17.4%和 95.9%±32.6%。

八家实验室采用电热板消解对土壤和沉积物实际样品进行加标测定，加标回收率范围分别为 90.0%~109%和 83.0%~122%，加标回收率均值分别为 100%和 100%，加标回收率最终值为 100%±14.3%和 100%±29.4%。

4 方法验证结论

4.1 检出限

当取样量为 0.5 g，定容体积为 50 ml 时，八家实验室采用微波/电热板消解法测定土壤和沉积物中铈的检出限都为 0.10 mg/kg，测定下限为 0.40 mg/kg。

4.2 精密度

八家实验室分别对土壤样品（GSS-2、GSS-28、衡阳土壤）和沉积物样品（GSD-17、GSD-19、辽宁渤海湾沉积物）进行统一测定（n=6），测定结果表明：

八家实验室采用微波消解法对 GSS-2、GSS-28、衡阳土壤（1.37 mg/kg）、GSD-17、GSD-19 和辽宁渤海湾沉积物（0.75 mg/kg）进行测定，实验室内相对标准偏差范围分别为 0.06%~12%、0.80%~9.2%、2.2%~5.9%、2.4%~6.6%、1.6%~7.9%和 3.2%~9.5%；实验室间相对标准偏差分别为 14%、5.7%、17%、4.2%、5.5%和 14%；重复性限（r）分别为 0.14 mg/kg、0.11 mg/kg、0.08 mg/kg、0.08 mg/kg、0.07 mg/kg 和 0.08 mg/kg；再现性限（R）分别为 0.29 mg/kg、0.21 mg/kg、0.65 mg/kg、0.17 mg/kg、0.13 mg/kg 和 0.31 mg/kg。

八家实验室采用电热板消解法对 GSS-2、GSS-28、衡阳土壤（1.34mg/kg）、GSD-17、GSD-19 和辽宁渤海湾沉积物（0.77 mg/kg）进行测定，实验室内相对标准偏差范围分别为 0.06%~14%、2.1%~11%、2.3%~7.1%、0.04%~8.5%、1.6%~7.4%和 3.2%~11%；实验室间相对标准偏差分别为 12%、4.9%、11%、4.8%、4.2%和 13%；重复性限（r）分别为 0.13 mg/kg、0.08 mg/kg、0.12 mg/kg、0.16 mg/kg、0.06 mg/kg 和 0.08 mg/kg；再现性限（R）分别为 0.25 mg/kg、0.18 mg/kg、0.44 mg/kg、0.23 mg/kg、0.11 mg/kg 和 0.29 mg/kg。

4.3 准确度

八家实验室对四种不同含量的土壤/沉积物标准样品进行统一测定（n=6），测定结果表明：

八家实验室采用微波消解分别对 GSS-2、GSS-28、GSD-17 和 GSD-19 进行测定，实验室内相对误差范围分别为-18%~23%、-12%~7.5%、-10%~0.72%和-9.1%~6.5%；实验室间相对误差均值分别为 1.4%、-2.5%、-4.1%和-0.80%；相对误差最终值分别为 1.4%±30%、-2.5%

±11%、-4.1%±7.8%和 -0.80%±11%。

八家实验室采用电热板消解分别对 GSS-2、GSS-28、GSD-17 和 GSD-19 进行测定，实验室内相对误差范围分别为-19%~18%、-10%~2.5%、-5.8%~5.8%和-5.2%~5.2%；实验室间相对误差均值分别为 0.43%、-3.4%、-2.4%和 0.32%；相对误差最终值分别为 0.43%±26%、-3.4%±7.6%、-2.4%±10%和 0.32%±8.6%。

4.4 加标回收率

八家实验室采用微波消解对含铊浓度为 1.37 mg/kg 和 0.75 mg/kg 的土壤和沉积物实际样品进行加标测定，加标回收率范围分别为 85.0%~113%和 80.0%~122%，加标回收率均值分别为 97.8%和 95.9%，加标回收率最终值为 97.8%±17.4%和 95.9%±32.6%。

八家实验室采用电热板消解对对含铊浓度为 1.34 mg/kg 和 0.77 mg/kg 的土壤和沉积物实际样品进行加标测定，加标回收率范围分别为 90.0%~109%和 83.0%~122%，加标回收率均值分别为 100%和 100%，加标回收率最终值为 100%±14.3%和 100%±29.4%。

4.5 方法的检出限、精密度和准确度统计结果均能满足方法特性指标要求。