

附件 3

《固体废物 钡的测定 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 钡的测定 石墨炉原子吸收分光光度法》编制组

二〇一五年一月

项目名称：《固体废物 钡的测定 石墨炉原子吸收分光光度法》

项目统一编号：1108

承担单位：中国环境监测总站、广东省环境监测中心

编制组主要成员：池 靖、鲁言波、李 倩、冯 丹、吴晓凤、何群华、
米方卓、陈丹青、夏 新、柴文轩

标准所技术管理负责人：朱 静、王海燕

标准处项目负责人：于 勇 雷晶 吴文晖

目 录

1. 项目背景.....	1
1.1 任务来源.....	1
1.2 工作过程.....	1
2. 标准制订的必要性分析.....	2
2.1 钡的理化性质和环境危害.....	2
2.2 相关环保标准和环保工作的需要.....	2
2.3 现行环境监测分析方法标准的实施情况及存在问题.....	3
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
4. 标准制订的基本原则和技术路线.....	6
4.1 标准制订的基本原则.....	6
4.2 标准的适用范围和主要技术内容.....	6
4.3 标准制订的技术路线.....	7
5. 方法研究报告.....	8
5.1 方法研究的目标.....	8
5.2 方法原理.....	8
5.3 试剂和材料.....	8
5.4 仪器和设备.....	8
5.5 样品.....	9
5.6 分析步骤.....	9
5.7 结果计算与表示.....	24
5.8 精密度和准确度.....	25
5.9 质量保证和质量控制.....	30
6. 方法验证.....	30
6.1 验证方案.....	30
6.2 方法验证过程.....	32
6.3 方法验证结论.....	32
7. 与开题报告的差异说明.....	33
8. 参考文献.....	33
附件一：方法验证报告.....	35

《固体废物 钡的测定 石墨炉原子吸收分光光度法》 (征求意见稿) 编制说明

1. 项目背景

1.1 任务来源

2009年,环境保护部办公厅下发《关于开展2009年度国家环境保护标准制修订项目工作的通知》(环办函[2009]221号),下达了《固体废物 钡的测定 火焰原子吸收分光光度法、石墨炉原子吸收分光光度法》标准制订项目,项目统一编号为:1108。由中国环境监测总站、广东省环境监测中心共同承担本标准的制订工作。

1.2 工作过程

(1) 成立标准编制组

接到此项标准制订任务后,中国环境监测总站与广东省环境监测中心立即成立了标准编制组,专门承担此项标准的研究制订工作。

(2) 收集整理国内外相关标准及文献资料

2009年5月~7月,根据《国家环境保护标准制修订工作管理办法》^[1]的相关规定,检索、查询和收集国内外相关标准和文献资料。

(3) 编制开题报告和标准文本初稿

2010年11月18日前完成了《国家环境保护标准制修订项目开题论证报告》及《固体废物 钡的测定 火焰原子吸收分光光度法、石墨炉原子吸收分光光度法》(草案)的编写。

(4) 开题论证,确定标准制订的技术路线

2010年11月18日,本标准开题论证,论证委员会专家将原名称《固体废物 钡的测定 火焰原子吸收分光光度法、石墨炉原子吸收分光光度法》改为《固体废物 钡的测定 火焰原子吸收分光光度法》及《固体废物 钡的测定 石墨炉原子吸收分光光度法》(将一个标准拆分为两个标准);适用范围为固体废物浸出液和固体废物全消解液;样品消解方法包括电热板法和微波消解法。

(5) 结合任务要求进行方法验证

2010~2013年标准编制组按照计划任务书、《环境监测 分析方法标准制修订 技术导则》(HJ/T 168-2010)^[2]和关于印发《国家环境污染物监测方法标准制修订工作暂行要求》的通知(环科函[2009]10号)要求,研究制定标准方法验证方案,并组织广东省环境监测中心、重庆市环境监测中心、四川省环境监测总站、辽宁省环境监测实验中心、河南省环境监测中心、广州市环境监测中心站、南昌市环境监测站七家实验室进行方法验证。

(6) 编写标准征求意见稿及征求意见稿编制说明

2011~2014年，整理汇总方法验证数据，编写《固体废物 钡的测定 石墨炉原子吸收分光光度法》征求意见稿及征求意见稿编制说明。

(7) 召开标准研讨会

2014年9月16日，由环境保护部环境标准研究所京主持召开该标准研讨会，专家们对编制组提交的征求意见稿进行研讨，编制组根据研讨会专家意见修改了标准征求意见稿及征求意见稿编制说明。

2. 标准制订的必要性分析

2.1 钡的理化性质和环境危害

钡，原子序数56，原子量137.33，属周期系IIA族。银白色金属，略具光泽，焰色为黄绿色，有延展性。密度 3.51g/cm^3 。熔点 725°C 。沸点 1640°C 。化合价+2。电离能5.212电子伏特。化学性质相当活泼，能与大多数非金属反应，在高温及氧中燃烧会生成过氧化钡。易氧化，能与水作用，生成氢氧化钡和氢；溶于酸，生成盐。可由熔融的氯化钡在氯化铵存在下电解而制得。

钡和锶、钙、镁同是碱土金属，也是地壳中含量较多的元素，在地壳中的平均值是0.022%。钡已发现的同位素共有7种，包括钡130、钡132、钡134、钡135、钡136、钡137、钡138。

钡的化合物有很多，可溶性钡盐如氯化钡、硝酸钡等(碳酸钡遇胃酸形成氯化钡，可经消化道吸收)，食入后可发生严重中毒，出现消化道刺激症状、进行性肌麻痹、心肌受累、低血钾等。呼吸肌麻痹、心肌损害可导致死亡。吸入可溶性钡化合物的粉尘，可引起急性钡中毒，表现与口服中毒相仿，但消化道反应较轻。长期接触钡化合物的工人出现流涎、无力、气促、口腔粘膜肿胀及糜烂、鼻炎、心动过速、血压增高、脱发等。长期吸入不溶性钡化合物粉尘，如硫酸钡，可致钡尘肺。

钡的工业污染来源主要有冶炼、采矿、医药、特种材料、工具和仪器生产的废水、废气、废渣。钡尘进入环境后，发生复杂的生物、物理化学反应，以多样的形式贮存。钡盐对环境和人体的危害与其溶解度有关，溶解度愈高，毒性愈大。钡化合物中以氯化钡、硝酸钡、醋酸钡等可溶性钡盐毒性较强，可溶性钡盐(氯化钡)的致死量为 $0.8\sim 4\text{g}$ 。它们不能被生物降解。未经处理的钡化合物排入河流、湖泊或海洋，或者进入了土壤中，可造成这些河流、湖泊、海洋和土壤受到污染。进而对环境和人体造成危害。

2.2 相关环保标准和环保工作的需要

《中华人民共和国国民经济和社会发展第十一个五年规划纲要》要求妥善处置危险废物

和医疗废物。禁止工业固体废物、危险废物、城镇垃圾及其他污染物向农村转移。对于现阶段的固体废物管理来说，除了加强监管之外，还需要行之有效的监测方法予以支持。当前关于固体废物中钡的测定，尚无相关的标准。为贯彻《中华人民共和国环境保护法》和《中华人民共和国固体废物污染环境防治法》，防治危险废物造成的环境污染，加强对危险废物的管理，保护环境，保障人体健康，急需制定相关的分析方法标准，为环境管理服务。

表 2-1 钡的控制标准限值

标准编号	标准名称	排放限值	项目
GB 5085.3-2007	危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别 ^[3]	100 mg/L	总钡
GB 5085.6-2007	危险废物鉴别标准 毒性物质含量鉴别 ^[4] 附录 A	剧毒物质的总含量 ≥ 0.1%	氰化钡
	危险废物鉴别标准 毒性物质含量鉴别 附录 B	有毒物质的总含量 ≥ 3%	多硫化钡
	危险废物鉴别标准 毒性物质含量鉴别 附录 B	有毒物质的总含量 ≥ 3%	氯化钡
	危险废物鉴别标准 毒性物质含量鉴别 附录 B	有毒物质的总含量 ≥ 3%	碳酸钡
GB 16889-2008	生活垃圾填埋场污染控制标准	浸出浓度 25 mg/L	总钡
GB 18598-2001	危险废物填埋污染控制标准	浸出浓度 150 mg/L	总钡

2.3 现行环境监测分析方法标准的实施情况及存在问题

目前对固体废物进行监测分析，主要是通过测定固体废物浸出液中有毒金属的含量，其前处理方法为硫酸硝酸法（HJ/T 299-2007）或醋酸缓冲溶液法（HJ/T 300-2007），该方法是以硝酸/硫酸混合溶液或醋酸缓冲溶液为浸提剂在转速 30 ± 2 r/min 的情况下翻转式振荡，将固体废物中的重金属元素浸提到溶液中进行测定，由于钡与硫酸根结合生成硫酸钡为不溶物，所以只能以醋酸缓冲溶液为浸提剂。该方法没有以全量来分析测定，所以本标准的制定将以微波酸溶或电热板酸溶的方式对固体废物中钡进行全量和酸溶态分析。

国内外目前固体废物中钡的测定没有统一的分析及前处理方法，各分析单位通常依据国内常规金属元素的前处理标准，自行选择方法，使得分析数据无法对比。本标准的制订旨在建立一套详细的前处理方法及分析方法来测定固体废物中钡的含量，从而满足国内环境分析工作的需求。

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

目前国外固体样品中金属元素的分析主要针对土壤、污泥及沉积物等,选取的前处理方式主要是酸溶形式,并且不同的酸体系使试样的测定值有显著差异。样品的消解对应不同基体,各国均选用不同的方法标准。针对固体废物,主要有可回收全分析及浸出分析两种。

美国材料与测试协会(ASTM)技术委员会制定的标准浸出方法有很多,多采用试剂水或酸溶液制备固体废物浸出液,用于评估在特定实验条件下废物中无机组分的迁移性。美国环保标准 EPA method 3050B^[5]、3051A^[6]、3052^[7],主要研究在酸溶条件下固体废物浸出液中多种重金属元素。

2002 年欧盟委员会颁布了关于建立填埋场接收废物的标准和程序的法规,法规规定填埋场接收废物的基本程序,测试方法主要是浸出测试。日本 JIS 方法中也规定了测定固体废物浸出液中 Cu、Zn、Pb、Cd、Cr、Mn 等元素的方法系列。

EPA 3050B方法是用酸溶沉积物、污泥和土壤样品。使用火焰原子吸收光谱法(FLAA)或电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-AES)测定时,使用硝酸+双氧水+盐酸体系。使用石墨炉原子吸收光谱法(GFAA)或电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)分析时,用硝酸+过氧化氢消解。

EPA 3051A 方法是用微波酸溶沉积物、污泥、土壤和油脂类样品。样品在硝酸条件下微波加热,提取有效态元素(微波消解使用 10 ml 硝酸或 9 ml 硝酸+3 ml 盐酸)。之后,使用火焰原子吸收光谱法(FLAA)、电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-AES)、石墨炉原子吸收光谱法(GFAA)或电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)等方法进行分析。可作为 3050B 方法的替代方法。

EPA 3052 方法是用微波酸溶处理硅土和有机体类介质样品。样品在硝酸-盐酸-氢氟酸-(过氧化氢)条件下微波加热消解(微波消解使用 9 ml 硝酸+3 ml 氢氟酸+2 ml 盐酸),之后,使用火焰原子吸收光谱法(FLAA)、电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-AES)、石墨炉原子吸收光谱法(GFAA)或电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)等方法进行分析。

ISO 14869-1^[8]方法为四酸消解前处理方法测定样品总量(推荐测定方法有 AAS、ICP-AES、ICP-MS)。国外测定钡的相关分析方法见表 3-1。

表 3-1 国外测定钡的相关分析方法一览表

方法出处	方法名称	介质
EPA METHOD 6010C	ICP-AES 法	地下水、地表水、饮用水、雨水、工业废水、生活污水、土壤、沉积物
EPA METHOD 6020A	ICP-MS 法	地下水、地表水、饮用水、废水、土壤、污泥
EPA METHOD 6200	X 射线荧光法	固体废物
EPA METHOD 6800	同位素稀释质谱法	水和废水、固体废物、土壤、沉积物
EPA METHOD 7000B	火焰原子吸收分光光度法	水和废水、固体废物、土壤、沉积物
EPA METHOD 7010	石墨炉原子吸收分光光度法	水和废水、固体废物、土壤、

方法出处	方法名称	介质
		沉积物
ISO 14869-1	土壤质量——总元素含量测定	土壤
JIS Z7302-5-2002	废弃物固体燃料——第5部分：金属含量试验方法	固体废物

目前国外固体废物中金属元素的分析主要针对固体废物浸出液。然而，从对环境的潜在影响考虑，固体废物中有害污染物总量的分析测定在环境管理上具有重要意义；另一方面，从废弃物资源化、处理处置方法的正确选择等方面考虑，也要知道废弃物中某些成分的总含量。本标准借鉴了 ISO 14869-1^[8]四酸消解的前处理作为固体废物中钡全量的前处理方式。

3.2 国内相关分析方法研究

我国在 2005 年 4 月 1 日开始施行《中华人民共和国固体废物污染环境防治法(修订版)》，该法为固体废物学科在新时期的发展指明了方向——即贯彻循环经济理念，走可持续发展道理，实现固体废物的资源化利用。固体废物的浸出实验是采用规定方法从固体废物中浸出水溶液，然后对浸出液进行分析。我国规定的分析项目有：汞、镉、砷、铬、铜、锌、镍、锑、铍、氟化物、氰化物、硫化物、硝基苯类化合物。之前我国环保总局发布国家标准《固体废物浸出毒性测定方法》(GB/T 15555.1~12-1995)^[9]规定了测定固体废物中的铜、锌、铅、镉、汞、砷、铬、镍等重金属元素的方法，检测方法为火焰原子吸收法以及冷原子吸收法和分光光度法；之后 2007 年国家环保总局又发布新的固废分析方法标准《危险废物鉴别技术规范》HJ/T (298-2007)，《固体废物 浸出毒性浸出方法 硫酸硝酸法》(HJ/T 299-2007)，《固体废物 浸出毒性浸出方法 醋酸缓冲溶液法》(HJ/T 300-2007)^[12]统一了固体废物分析的前处理方法，新的危险废物鉴别标准《危险废物鉴别标准》(GB 5085.1~7-2007)^[10]。这些方法均以酸液或缓冲溶液浸提的方式对固体废物进行处理，而没有以全量来分析。国内固体废物中无机元素的总量测定尚没有统一的溶样方法，这也是重金属监测中存在的主要问题之一。此外，固体废物成分复杂，基体干扰较多，本方法旨在通过仪器条件优化、干扰消除等实验，建立石墨炉原子吸收分光光度法测定固体废物中钡含量。

目前国内测定钡含量的方法主要有：铬酸盐间接分光光度法、电位滴定法、火焰原子吸收分光光度法、石墨炉原子吸收分光光度法、电感耦合等离子体发射光谱法 (ICP-AES)、电感耦合等离子体质谱法 (ICP-MS) 及 X 射线荧光法等。国内测定钡的主要分析方法见表 3-2。

表 3-2 国内测定钡的主要分析方法一览表

方法	适用范围	检出限 (适用浓度范围) *	备注
铬酸盐间接分光光度法	水和废水	0.06 mg/L	《水和废水监测分析方法》(第四版) ^[19]
电位滴定法	废水	28 μg	《水和废水监测分析方法》(第四版) ^[19]

方法	适用范围	检出限 (适用浓度范围) *	备注
火焰原子吸收分光光度法	土壤、底泥、矿石	10 mg/L	《土壤和固体废物监测分析技术》 ^[20]
石墨炉原子吸收分光光度法	水和废水	2.5 μg/L	HJ 602-2011 ^[21]
ICP-AES 法	土壤、底泥、矿石	0.2 mg/kg	《区域地球化学勘查样品分析方法》 ^[22]
ICP-MS 法	土壤、底泥、固废	0.004 mg/kg	《区域地球化学勘查样品分析方法》 ^[22]
X 射线荧光法	固体	4 mg/kg	《土壤元素的近代分析方法》 ^[11]

*注：适用浓度范围与仪器的特性有关，表中所列为一般仪器的适用浓度范围。

本标准借鉴了《固体废物 浸出毒性浸出方法 醋酸缓冲溶液法》(HJ/T 300-2007)^[12]作为浸出试验的前处理方法。

4. 标准制订的基本原则和技术路线

4.1 标准制订的基本原则

按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168—2010)^[2]要求制订本标准，本着内容准确，数据真实，言简意赅，方案可操作性强的原则制订本标准。

4.1.1 本方法的检出限和测定范围满足相关环保标准和环保工作的要求

目前国家污染物控制标准，《危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别》(GB 5085.3-2007)^[3]中规定总钡的排放限值为 100 mg/L。《标准危险废物填埋污染控制标准》(GB 18598-2001)^[13]中规定浸出浓度限值为 150 mg/L。对固体废物浸出液，本标准的检出限约小于 5 μg/L，测定下限约小于 20 μg/L，测定上限约小于 50 μg/L。因此满足目前国内相关环保标准和环保工作的要求。

4.1.2 本方法准确可靠，满足各各项方法特性指标的要求

七家实验室对统一样品浸出液和全消解液进行测试，精密度和准确度良好。浸出液和全消解液的方法检出限、精密度和准确度统计结果能满足方法特征指标的要求。

4.1.3 本方法具有普遍适用性，易于推广使用

本方法标准拟采用国内使用较多的电热板和微波消解前处理方法对固体废物中钡进行消解，拟采用不同种类固体废物进行最佳酸消解体系的选择。采用实验室常用的石墨炉原子吸收法进行测定。

4.2 标准的适用范围和主要技术内容

本标准规定了测定固体废物浸出液中钡及固体废物中总钡的石墨炉原子吸收分光光度法。

本标准适用于固体废物浸出液中钡及固体废物中总钡的测定。

4.2.1 本标准涉及的主要技术内容

(1) 消解体系的选择：浸出液消解体系选择研究参照《危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别》(GB 5085.3-2007)^[3]中附录C 固体废物 金属元素的测定 石墨炉原子吸收光谱法、附录S 固体废物 金属元素分析的样品前处理 微波辅助酸消解法，结合 EPA method 7010^[23]选择以浓硝酸作为消解酸。全量消解消解体系参考 EPA 3052^[7]方法及国内土壤和沉积物的微波消解方法采用硝酸+盐酸+氢氟酸+高氯酸（四酸）消解体系。

(2) 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，组织七家有资质的实验室进行方法验证，验证主要内容包括：方法检出限、测定下限、精密度及准确度等特性指标。

4.2.2 本标准拟采用的分析测试技术方案

本标准对样品的前处理拟采用浸出及全消解，既满足了国家污染物控制标准要求又考虑了固体废物中有害污染物总量在环境中潜在影响，保证了本标准的全面性。

4.2.3 分析测试技术方案前景分析

由于受地域、经济及技术等因素影响，目前全国监测站在仪器配置上差异较大，但在重金属监测能力方面，都具备原子吸收光谱仪，因此本标准有较大的适用性。

4.3 标准制订的技术路线

本标准制订的技术路线，见图 4-1。

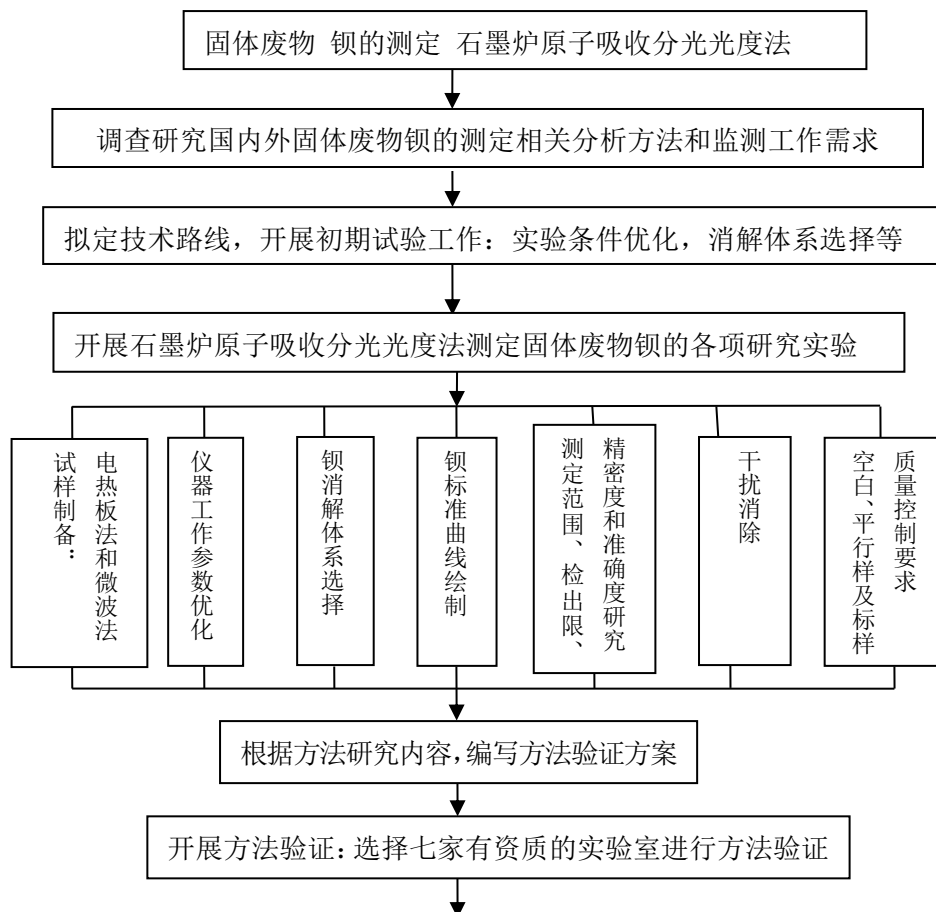


图 4-1 本标准制订的技术路线图

5. 方法研究报告

5.1 方法研究的目标

(1) 研究建立固体废物钡的测定的石墨炉原子吸收分光光度法。

(2) 探讨不同消解体系测定固体废物钡，找出最佳的消解方法，最佳的仪器工作参数。

本方法固体废物钡浸出液检出限拟 $<5 \mu\text{g/L}$ ，测定下限 $<20 \mu\text{g/L}$ ，测定上限达到 $50 \mu\text{g/L}$ 。浸出液实验室内相对标准偏差 $<15\%$ 。浸出液加标回收率达到 $75.0\% \sim 100\%$ 。因此方法的检出限、测量范围、精密度、准确度满足目前国内相关环保标准和环保工作的要求。实验的相关指标见方法验证报告。

5.2 方法原理

固体废物浸出液或固体废物经消解后，注入石墨炉原子化器中，经过干燥、灰化和原子化，钡化合物形成的钡基态原子对 553.6 nm 特征谱线产生吸收，其吸收强度在一定范围内与钡浓度成正比。

5.3 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准和分析纯试剂，实验用水为去离子水或同等纯度的水。

5.3.1 消解用酸：硝酸、盐酸、氢氟酸、高氯酸，均为优级纯。

5.3.2 标准使用液配置试剂：硝酸钡 $[\text{Ba}(\text{NO}_3)_2]$ ：光谱纯。

5.3.3 氩气：纯度 $\geq 99.9\%$ 。

5.4 仪器和设备

5.4.1 石墨炉原子吸收分光光度计，具有塞曼扣背景功能，安装有钡空心阴极灯。

5.4.2 分析仪器配套：循环冷却水机。

5.4.3 电热板法样品消解仪器：电热板，具有恒温功能。

5.4.4 微波消解法样品消解仪器：微波消解仪，输出功率 $1000 \sim 1600 \text{ W}$ 。具有可编程控制功能，可对温度、压力和时间(升温时间和保持时间)进行全程监控；具有安全防护功能。

5.4.5 微波消解法样品消解仪器配套：消解罐，由碳氟化合物(可溶性聚四氟乙烯 PFA 或改性聚四氟乙烯 TFM)制成的封闭罐体，可抗压($170 \sim 200 \text{ psi}$)、耐酸和耐腐蚀，具有泄压功能。最好带有刻度。

5.4.6 样品称量仪器：分析天平，精度 0.1 mg。

5.4.7 实验室常用仪器和设备：三角瓶，150 ml；玻璃小漏斗，可放于三角瓶口；聚四氟乙烯坩埚，50 ml；容量瓶，50 ml、100 ml、250 ml。

5.5 样品

5.5.1 样品采集与保存

按照《工业固体废物采样制样技术规范》(HJ/T 20-1998)^[14]及《危险废物鉴别技术规范》(HJ/T 298-2007)^[15]的相关规定采集和保存样品。

5.5.2 样品制备

5.5.2.1 浸出液样品的制备

按照《固体废物 浸出毒性浸出方法 醋酸缓冲溶液法》(HJ/T 300-2007)^[12]要求，测定样品含水率。样品通过9.5mm孔径的筛。

5.5.2.2 全消解样品的制备

根据《工业固体废物采样制样技术规范》(HJ/T 20-1998)^[14]要求，将样品缩分，风干后，研磨至100目，并参照《土壤 干物质和水分的测定 重量法》(HJ 613-2011)^[16]要求，计算风干样品中的干物质含量。

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固体废物中钡的实验条件选择，包括石墨管的选择、加热程序优化、干扰和消除等。

(1) 石墨管的选择

通过实验证明，普通热解石墨管测定钡，随着测定次数的增加，样品分析的灵敏度降低、精密密度变差，工作曲线不成线性。本标准使用优质的热解涂层石墨管有效地解决了这个问题。

(2) 加热程序优化

加热程序包括干燥、灰化、原子化、清除等阶段。本标准在以下条件优化实验中，采用的钡标准溶液浓度均为 50 μg/L。

a. 干燥阶段

干燥目的是去除试样中的溶液和水分。干燥温度应根据溶剂沸点和含水情况设定，不宜过高，防止试样在石墨管内爆沸、迸溅而导致样品损失、测量精度和灵敏度下降。一般选择干燥温度略高于溶剂沸点。干燥时间取决于进样量和石墨炉结构，一般按照仪器推荐干燥速率适当增加干燥时间。本标准设定的干燥程序为：室温→85℃/5s，85℃→95℃/40s，95℃→120℃/10s。

b. 灰化阶段

灰化目的是为了在原子化之前去除有机物或低沸点无机物，从而减轻基体干扰，降低背景吸收，一般原则是在保证待测元素不挥发损失的前提下，尽量提高灰化温度。灰化温度与基体改进剂有关，灰化时间取决于基体成份，若基体复杂，背景吸收高，可适当延长灰化时间。本标准中灰化温度和时间条件试验结果见图 5-1 和图 5-2。

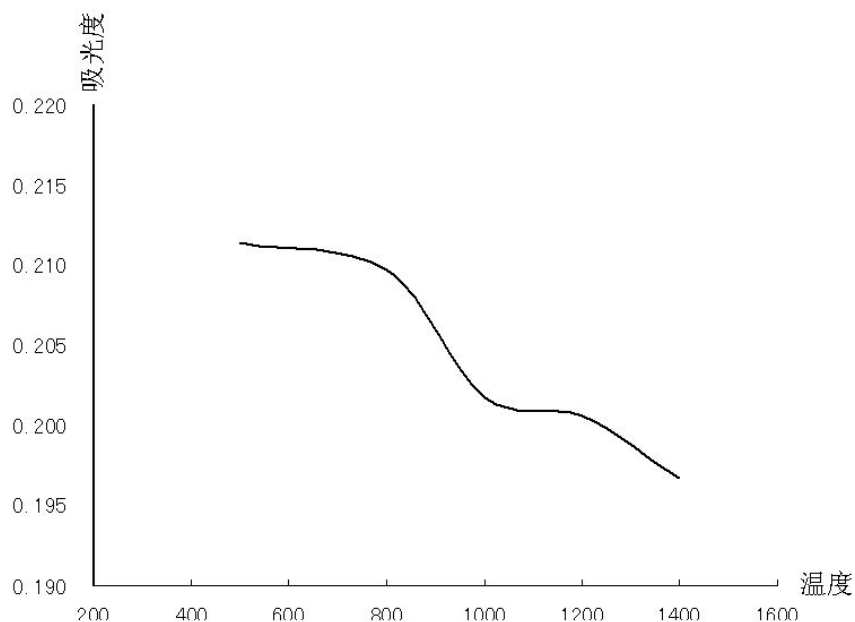


图 5-1 灰化温度曲线

灰化温度在 1000~1200°C 时吸光度稳定，推荐灰化温度为 1000°C。

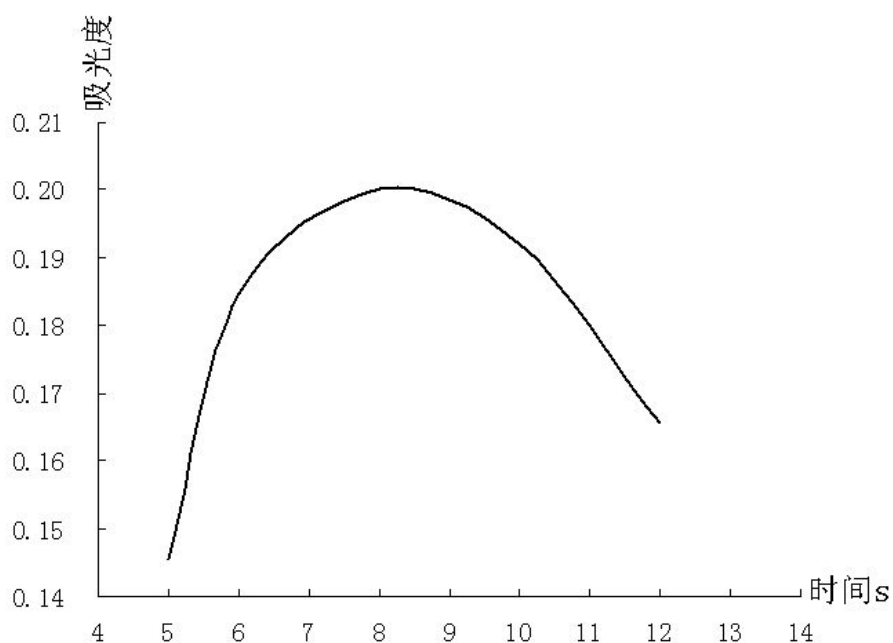


图 5-2 灰化时间曲线

灰化时间在 8s 时，吸光度出现最大值，灰化效果完全，推荐灰化温度为 8s。

c. 原子化阶段

原子化温度和时间取决于待测元素的性质。过低温度、不足的原子化时间会使信号降低，峰形变宽，记忆增大；过高则原子化太快，检测系统响应跟不上原子化信号，重现性和灵敏度下降，石墨管寿命缩短。在保证原子化完全情况下，原子化时间愈短愈好，一般升温1秒，保持2秒。过短时间则原子化不完全，过长则原子化器寿命缩短。本标准原子化温度和时间条件试验结果见图 5-3 和图 5-4。

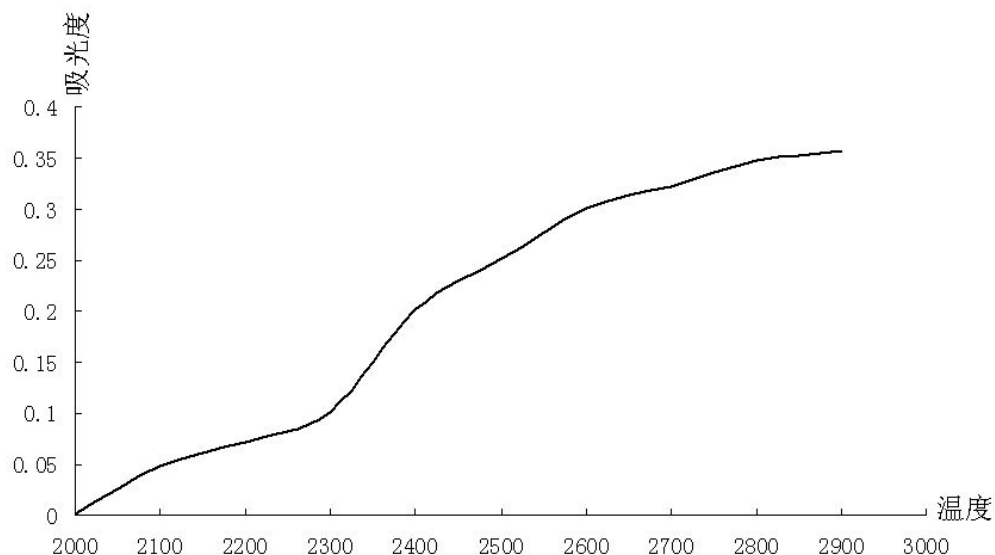


图 5-3 原子化温度曲线

随着原子化温度的升高，标准溶液的吸光度不断升高，考虑石墨管的最高承受温度，推荐原子化温度为 2600°C。原子化时间在 2.8s 时，吸光度出现最大值，原子化效果较好，推荐原子化时间为 2.8s。

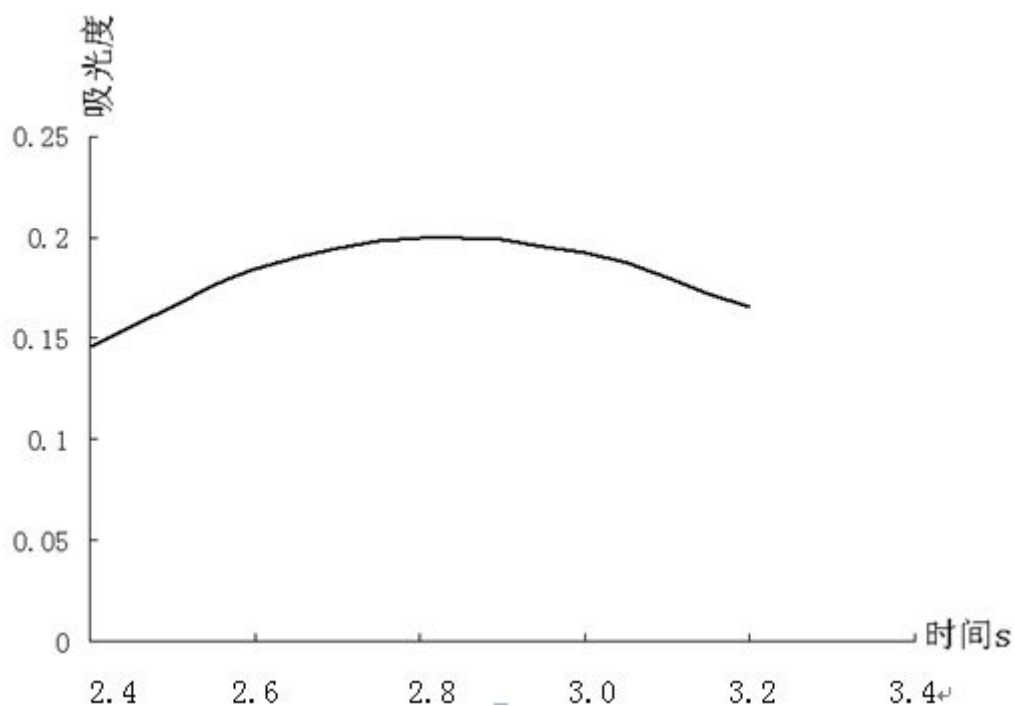


图 5-4 原子化时间曲线

d.清除阶段

目的是去除残留，消除记忆效应。时间宜短，否则原子化器寿命缩短。本标准钡设定的清除温度为 2650℃，时间为 2s。石墨炉温度设定条件见表 5-3。

表 5-3 石墨炉温度设定条件

步骤	温度℃	时间 s	流量 L/min	气体类型
1	85	5.0	3.0	正常气
2	95	40.0	3.0	正常气
3	120	10.0	3.0	正常气
4	1000	5.0	3.0	正常气
5	1000	1.0	3.0	正常气
6	1000	2.0	0	正常气
7	2600	0.8	0	正常气
8	2600	2.0	0	正常气
9	2650	2.0	3.0	正常气

表 5-4 仪器参考测量条件

元 素	Ba
测定波长, nm	553.6
通带宽度, nm	0.5
干燥温度(℃)/时间(s)	85~120/55
灰化温度(℃)/时间(s)	1000/8
原子化温度(℃)/时间(s)	2600/2.8
清除温度(℃)/时间(s)	2650/2
原子化阶段是否停气	是
氙气流速(L/min)	3.0
进样量(μl)	20 (自动进样器或手动进样)

(3) 干扰和消除

参考《水质 钡的测定 石墨炉原子吸收分光光度法》(HJ 602-2011)中关于干扰和消除规定,按照标准方法操作步骤,在20.0μg/L钡标准溶液中加入干扰离子,钾、钠、镁的浓度为500mg/L、铁、锌浓度为2.5mg/L、铬为10mg/L、锰为25mg/L、铝为2mg/L、硝酸为5%(V/V),相对误差控制在±5%以内,以上物质不干扰测定。

当这些物质的浓度超过上述浓度时,可采用标准加入法消除干扰,此部分内容在标准文本中列为资料性附录 B。标准加入法具体操作步骤如下:

分别吸取等量的待测试样溶液四份,配置总体积相同的四份溶液,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标准溶液,溶液浓度分别为: 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 $C_0 \approx 0.5 C_x$ 。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。

另外,采用标准加入法只能消除基体效应带来的影响,不能消除背景吸收的影响。

使用石墨炉原子吸收法对5种固体废物样品浸出液及9种固体废物全消解液进行加标实验,加标回收率分别在86.7%~96.9%, 84.2%~107% (见表5-7, 5-8), 分析无明显干扰。

5.6.2 浸出液消解体系选择

研究参照《危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别》(GB 5085.3-2007)^[3]中附录 C 固体废物金属元素的测定 石墨炉原子吸收光谱法、附录 S 固体废物 金属元素分析的样品前处理 微波辅助酸消解法,结合 EPA method 7010^[23]选择以浓硝酸作为消解酸。

5.6.3 全量消解体系选择

金属消解常采用的试剂有:硝酸、盐酸、氢氟酸、双氧水、高氯酸等。由于试验固体废物样品成分复杂,为保证消解样品的完全,试验采用的酸体系分别为:硝酸+盐酸(两酸);硝酸+盐酸+氢氟酸+双氧水(3酸+双氧水);硝酸+盐酸+氢氟酸+高氯酸(4酸)。不同消解体系对不同样品中钡分别采用 ICP 和石墨炉原子吸收法进行测定,结果见表 5-5、表 5-6。

表 5-5 ICP 法测定固体废物中钡的浓度 (单位: mg/kg)

序号	样品种类	硝酸+盐酸(两酸)	硝酸+氢氟酸+盐酸+双氧水(3酸+双氧水)	盐酸+硝酸+氢氟酸+高氯酸(4酸)
1	飞灰	264	370	515
2	皮革厂废物	173	296	280
3	铜矿	6.8	10	10.1
4	铝土矿	31.8	15.1	24.2
5	钨矿生产厂污水处理废物	92.4	93.2	87.8

6	医疗垃圾焚烧废物	1832	5049	5515
7	塑料厂积尘	510	446	821
8	沉积物	45.2	113	150
9	土壤	47.8	36	58.4

表 5-6 石墨炉原子吸收法测定固体废物中钡的浓度 (单位: mg/kg)

序号	样品种类	硝酸+盐酸(两酸)	硝酸+氢氟酸+盐酸+双氧水(3酸+双氧水)	盐酸+硝酸+氢氟酸+高氯酸(4酸)
1	飞灰	405	356	489
2	皮革厂废物	4.6	79.7	217
3	铜矿	10.8	7.0	8.8
4	铝土矿	9.2	1.9	14.6
5	钨矿生产厂污水处理废物	20.6	4.8	69.7
6	医疗垃圾焚烧废物	706	4316	5115
7	塑料厂积尘	202	305	793
8	沉积物	9.5	15.0	126
9	土壤	2.5	2.7	56.6

备注: 表 5-6 为直接测定结果, 未考虑基体干扰, 结果仅判断消解体系的优劣。

由表 5-5、表 5-6 可以看出, 采用硝酸+盐酸+氢氟酸+高氯酸(四酸)消解体系钡的溶出率最高, 消解效果最为理想。

5.6.4 浸出液样品测定

采用石墨炉原子吸收法对 5 种固体废物样品的浸出液进行精密度及准确度(加标回收)试验, 结果见表 5-7。

表 5-7 石墨炉原子吸收法测定浸出液中钡的浓度

序号	样品种类	精密度	准确度		
		测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	加标后 ($\mu\text{g/L}$)	加标量 ($\mu\text{g/L}$)	回收率%
1	皮革厂废物	3.93	13.5	10	95.7
		3.04	13.2		102
		3.07	13.4		103
		3.71	14.0		103
		5.14	13.5		83.6
		4.10	13.5		94.0
	平均值	3.83	13.5	—	96.9
	标准偏差 S	0.78	—	—	—
	RSD%	20.3 (加标后为 2.0)	—	—	—
2	铜矿	5.40	14.9	10	95.0

		5.51	15.1		96.0
		3.87	15.3		114
		5.00	13.9		89.0
		4.54	13.5		89.6
		3.36	12.1		87.4
	平均值	4.61	14.1	—	95.2
	标准偏差 S	0.86	—	—	—
RSD%	18.6 (加标后为 8.7)	—	—	—	
3	铝土矿	7.30	15.8	10	85.0
		5.70	15.4		97.0
		4.55	13.9		93.5
		5.34	13.9		85.6
		5.21	14.1		88.9
		4.70	13.8		91.0
	平均值	5.47	14.5	—	90.2
标准偏差 S	0.99	—	—	—	
RSD%	18.2 (加标后为 6.1)	—	—	—	
4	钨矿生产厂污水处理废物	2.23	10.6	10	83.7
		1.51	10.0		84.9
		1.70	10.2		85.0
		2.11	11.2		90.9
		2.46	11.2		87.4
		3.16	12.0		88.4
	平均值	2.20	10.9	—	86.7
标准偏差 S	0.59	—	—	—	
RSD%	26.8 (加标后为 6.9)	—	—	—	
5	医疗垃圾焚烧废物 (稀释 1000 倍进行 加标实验)	25.8	42.2	20	82.0
		24.2	43.6		97.0
		23.8	44.2		102
		22.4	41.2		94.0
		22.2	42.9		104
		25.2	43.2		90.0
	平均值	23.9	42.9	—	94.8
标准偏差 S	1.45	—	—	—	
RSD%	6.1	—	—	—	

由表5-7可见，五种不同样品浸出液精密度（未检出或刚检出低于研究实验检出下限6.8 $\mu\text{g/L}$ 的样品按照加标回收样品测定值计算）的相对标准偏差（RSD）为2.0%~8.7%，加标回收率为86.7%~96.9%。

5.6.5 全消解样品测定

采用石墨炉原子吸收法四酸消解（硝酸+盐酸+氢氟酸+高氯酸）对 9 种固体废物样品进行精密度及准确度（加标回收）试验，结果见表 5-8。

表 5-8 石墨炉原子吸收法测定全消解液中钡的浓度

序号	样品种类	精密度	准确度			
		测定结果 (mg/kg)	消解液加标前浓度 均值 (μg/L)	加标后 (μg/L)	加标量 (μg/L)	回收率%
1	飞灰（稀释 250 倍进行 加标实验）	502	20.1	38.0	20	89.5
		483	19.3	37.7		92.0
		463	18.5	36.1		88.0
		493	19.7	38.0		91.5
		521	20.8	38.1		86.5
		471	18.8	37.2		92.0
	平均值	489	19.6	37.5	—	89.9
	标准偏差 S	21.2	—	—	—	—
	RSD%	4.3	—	—	—	—
2	皮革厂废 物（稀释 100 倍进行 加标实验）	221	22.1	41.9	20	99.0
		212	21.2	39.0		89.0
		204	20.4	40.1		98.5
		235	23.5	39.8		81.5
		224	22.4	40.9		92.5
		207	20.7	40.3		98.0
	平均值	217	21.7	40.3	—	93.1
	标准偏差 S	11.7	—	—	—	—
	RSD%	5.4	—	—	—	—
3	铜矿	0.889	8.9	26.8	20	89.5
		0.901	9.0	27.1		90.5
		0.896	9.0	26.7		88.5
		0.911	9.1	26.2		85.5
		0.818	8.2	26.0		89.0
		0.848	8.5	25.7		86.0
	平均值	0.877	8.8	26.4	—	88.2
	标准偏差 S	0.04	—	—	—	—
	RSD%	4.1	—	—	—	—
4	铝土矿（稀 释 10 倍进 行加标实 验）	15.1	15.1	31.9	20	84.0
		15.5	15.5	32.1		83.0
		15.0	15.0	31.2		81.0
		15.7	15.7	32.9		86.0
		13.2	13.2	30.9		88.5
		13.1	13.1	29.7		83.0
	平均值	14.6	14.6	31.4	—	84.2
	标准偏差 S	1.2	—	—	—	—
	RSD%	7.8	—	—	—	—

5	钨矿生产 厂污水处 理废物（稀 释 100 倍进 行加标实 验）	74.4	7.4	26.0	20	93.0
		68.2	6.8	25.9		95.5
		68.1	6.8	25.8		95.0
		66.5	6.6	24.9		91.5
		69.2	6.9	25.3		92.0
		72.1	7.2	26.1		94.5
	平均值	69.7	7.0	25.7	—	93.6
	标准偏差 S	2.9	—	—	—	—
	RSD%	4.2	—	—	—	—
6	医疗垃圾 焚烧废物 （稀释 2500 倍进 行加标实 验）	4972	19.9	42.1	20	111
		4876	19.5	40.2		104
		5002	20.0	41.4		107
		5211	20.8	41.2		102
		5293	21.2	43.0		109
		5336	21.3	42.9		108
	平均值	5115	20.5	41.8	—	107
	标准偏差 S	190	—	—	—	—
	RSD%	3.7	—	—	—	—
7	塑料厂积 尘（稀释 500 倍进 行加标实 验）	812	16.2	34.9	20	93.5
		817	16.3	35.8		97.5
		801	16.0	33.1		85.5
		790	15.8	33.7		89.5
		772	15.4	31.9		82.5
		765	15.3	34.2		94.5
	平均值	793	15.9	33.9	—	90.5
	标准偏差 S	21.1	—	—	—	—
	RSD%	2.7	—	—	—	—
8	珠江河口 沉积物（稀 释 100 倍进 行加标实 验）	131	13.1	31.9	20	94.0
		128	12.8	29.9		85.5
		123	12.3	28.5		81.0
		135	13.5	29.8		81.5
		123	12.3	31.0		93.5
		120	12.0	30.9		94.5
	平均值	127	12.7	30.3	—	88.3
	标准偏差 S	5.7	—	—	—	—
	RSD%	4.5	—	—	—	—
9	土壤	2.61	26.1	43.9	20	89.0
		2.72	27.2	46.9		98.5
		2.70	27.0	44.2		86.0
		2.45	24.5	41.9		87.0
		2.42	24.2	46.1		110
		2.26	22.6	40.9		91.5
		平均值	2.53	25.3		44.0

	标准偏差 S	0.2	—	—	—	—
	RSD%	7.1	—	—	—	—

由表 5-8 可见，九种不同样品全消解测定结果的相对标准偏差（RSD）为 2.7%~7.8%，加标回收率为 84.2%~107%。对于基体复杂的样品稀释后分析无明显干扰。

5.6.6 确定的方法分析步骤及环境条件

所用消解罐和玻璃容器先用 10%硝酸溶液浸泡至少 2 h，然后用自来水和实验用水依次冲洗干净，置于干净的环境中晾干。对于新使用的或怀疑受污染的容器，用 50%热盐酸溶液浸泡（温度高于 80℃，但低于沸腾温度）至少 2 h，再用 10%热硝酸溶液（温度高于 80℃、低于沸腾温度）浸泡至少 2 h，然后用自来水和实验用水依次冲洗干净，置于干净的环境中晾干。

5.6.6.1 浸出液试样制备

按照《固体废物 浸出毒性浸出方法 醋酸缓冲溶液法》(HJ/T 300-2007)^[12]相关规定选择浸提剂，并按照浸提剂和样品规定比例加入翻转振荡装置，振荡结束后压滤得到浸出液。如不能很快进行处理分析，应加硝酸酸化（1 L 浸出液加入 10 ml 硝酸），并尽快消解，不要超过 24 h。

（1）浸出液电热板消解法

- ①量取 50.0 ml 浸出液于 150 ml 三角瓶中，加入 2 ml 硝酸，摇匀。
- ②在三角瓶口插入小漏斗后置于电热板上加热，煮沸至约剩 20 ml 时取下冷却。
- ③用少量实验用水冲洗小漏斗和三角瓶内壁，全量转移到 50 ml（或一定体积）容量瓶中，用实验用水定容，备用待测。
- ④以实验用水代替样品，进行浸出液的制备后，采用相同的步骤和试剂进行消解，测定试样同时测定试样空白。

（2）浸出液微波消解法

- ①准确量取 50.0 ml 样品倒入消解罐中（根据消解罐容积和样品浓度高低确定样品量取体积，一般最终溶液体积不超过消解罐容积的 50%）。
- ②向消解罐中加入 2 ml 硝酸。按说明书的要求盖紧消解罐。
- ③称量消解罐，精确至 0.01 g。将消解罐放在微波炉转盘上。
- ④设定微波消解仪的工作程序，启动仪器。可根据仪器设定选定已有程序，也可根据实际需要自行设定消解程序。使浸出液在 10 min 内升高至 180℃，并保持 15 min。
- ⑤消解程序结束后，在消解罐取出之前应在微波消解仪内冷却至少 5 min 再取出。
- ⑥在通风橱内小心打开消解罐的盖子，释放其中的气体。
- ⑦如消解液中含有较多杂质，则需进行过滤。过滤装置需用 10%硝酸溶液润洗。

⑧将消解液移入 50 ml 容量瓶中，用实验用水定容，备用。

⑨以实验用水代替样品，进行浸出液的制备后，采用相同的步骤和试剂进行消解，测定试样同时测定试样空白。

5.6.6.2 全消解液试样制备

(1) 全消解电热板消解法

①准确称取 0.1 g 样品于 50 ml 聚四氟乙烯坩埚中。

②用少量水湿润后加入 10 ml 盐酸，于通风橱内的电热板上低温加热，使样品初步分解，待蒸发至约剩 3 ml 时，取下稍冷。

③加入 5 ml 硝酸、5 ml 氢氟酸、3 ml 高氯酸，加盖后于电热板上中温加热 1 h 左右。

④开盖，电热板温度控制在 150℃，继续加热，并经常摇动坩埚。

⑤当加热至冒浓白烟时，加盖使黑色有机碳化物分解。

⑥待坩埚壁上的黑色有机物消失后，开盖，驱赶白烟并蒸至内容物呈粘稠状。

⑦视消解情况，可补加 3 ml 硝酸、3 ml 氢氟酸、1 ml 高氯酸，重复上述过程。

⑧取下坩埚稍冷，加入 2 ml 50%硝酸溶液，温热溶解可溶性残渣。

⑨冷却后转移至 250 ml 容量瓶中，用实验用水定容至标线，摇匀。

⑩使用空聚四氟乙烯坩埚，按照样品消解过程进行空白全消解液的制备，测定试样同时测定试样空白。

(2) 全消解微波消解法

①准确称取 0.1 g 样品于微波消解罐中，用少量水湿润后加入 6 ml 硝酸、2 ml 氢氟酸。

②设定微波消解仪的工作程序，启动仪器。可根据仪器设定选定已有程序，也可根据实际需要自行设定消解程序。在 5 min 内升高至 100℃，保持 2 min；在第二个 5 min 升高至 150℃，保持 3 min；在第三个 5 min 升高至 180℃，保持 25 min。

③待冷却后，将溶液转移至 50 ml 聚四氟乙烯坩埚中，加入 2 ml 高氯酸，电热板温度控制在 150℃，驱赶白烟并至内容物呈粘稠状。

④取下坩埚稍冷，加入 2 ml 50%硝酸溶液，温热溶解可溶性残渣。

⑤冷却后转移至 250 ml 容量瓶中，用实验用水定容至标线，摇匀。

⑥使用空聚四氟乙烯坩埚，按照样品消解过程进行空白全消解液的制备，测定试样同时测定试样空白

5.6.7 校准曲线

分别吸取 1.0 mg/L 的钡标准使用液 0, 0.50, 1.00, 2.00, 3.00, 4.00, 5.00 ml 于 100 ml

容量瓶中，用 1% 的硝酸溶液定容后摇匀。此标准系列含钡为 0, 5.0, 10.0, 20.0, 30.0, 40.0, 50.0 $\mu\text{g/L}$ 。然后按照仪器参考测量条件由低到高顺次测定标准溶液系列的吸光度。校准曲线见图 5-5。

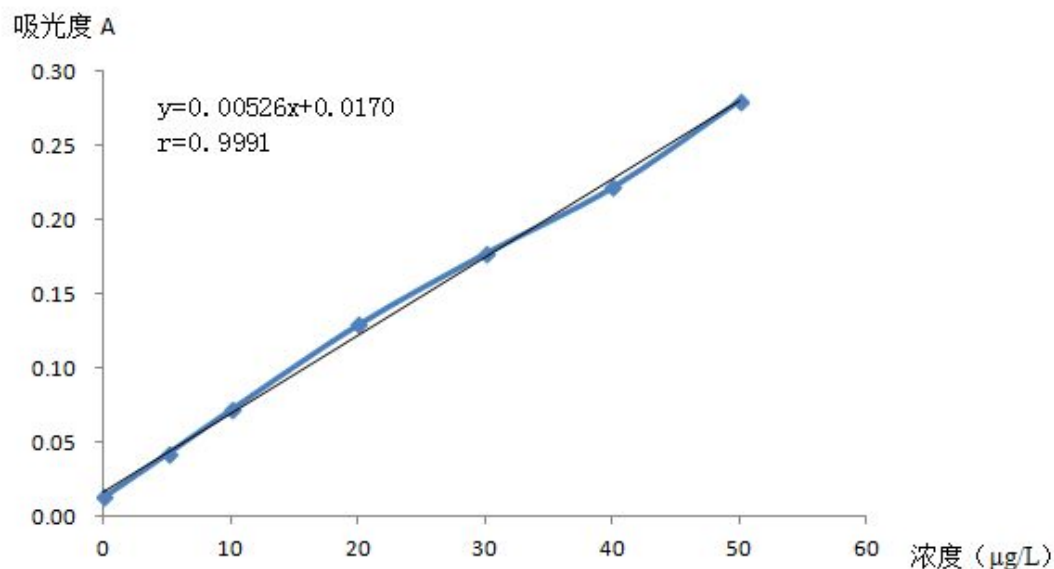


图 5-5 钡校准曲线

5.6.8 空白试验

用实验用水代替试样做空白试验。采用与试样相同的制备和测定方法，所用的试剂量也相同。在测定试样的同时进行空白实验，该空白即为实验室全程空白。

5.6.9 样品测定

分析每个样品前，先用洗涤空白溶液冲洗系统直到空白样品数据稳定后开始测定。测定样品过程中，若样品中待测元素浓度超出校准曲线范围过大，需经稀释后重新测定。

5.6.10 方法检出限

(1) 浸出液方法检出限及测定下限

根据目标物质在空白试验中是否有检出（石墨炉法有检出），按照《固体废物 浸出毒性浸出方法 醋酸缓冲溶液法》（HJ/T 300-2007）^[12]使用空瓶加入醋酸缓冲溶液浸提剂 2000 ml 在转速 30 ± 2 r/min 的情况下翻转式振荡 18 h，采用电热板或微波消解的方法对浸提液进行消解，同时平行处理 7 个全程空白，之后每天测一批，每批平行分析 3 次（计算每日均值），测定 7 天，报出 7 批均值，计算 7 批平行测定均值的标准偏差，计算 7 批重复测定均值的标准偏差，按照公式（1）计算方法检出限。

方法检出限的计算公式：

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

式中：MDL—方法检出限；

n—样品的平行测定批数；

t—自由度为 n-1，置信度为 99%时的 t 分布（单侧）（当 n=7 时，自由度为 6，则 $t_{(n-1, 0.99)}=3.143$ ）；

S—n 批重复测定的标准偏差。

测定下限为 4 倍检出限。

电热板法及微波消解法测定固体废物钡的浸出液方法检出限及测定下限数据见表 5-9、表 5-10。

表 5-9 固体废物浸出液中钡方法检出限及测定下限（电热板法）

批次	测试日期	编号	测定值 (μg/L)	平均值 (μg/L)
第一次	2013.6.24	1	1.25	1.51
		2	1.21	
		3	2.07	
第二次	2013.6.25	1	2.00	1.70
		2	1.79	
		3	1.31	
第三次	2013.6.26	1	3.21	2.36
		2	1.79	
		3	2.07	
第四次	2013.6.27	1	1.96	1.88
		2	1.79	
		3	1.90	
第五次	2013.6.28	1	1.94	2.44
		2	2.09	
		3	3.28	
第六次	2013.7.1	1	2.11	2.00
		2	2.03	
		3	1.85	
第七次	2013.7.2	1	3.28	3.15
		2	3.06	
		3	3.13	
平均值 \bar{X}_i (μg/L)			—	2.15
标准偏差 S_i (μg/L)			—	0.55
t 值 (p=0.990, v=6)			—	3.143 (无量纲)
检出限 (μg/L)			—	1.7
测定下限 (μg/L) (检出限的 4 倍)			—	6.8

表 5-10 固体废物浸出液中钡方法检出限及测定下限（微波法）

批次	测试日期	编号	测定值 (μg/L)	平均值 (μg/L)
第一次	2013.6.24	1	3.02	3.14

		2	3.25	
		3	3.15	
第二次	2013.6.25	1	3.06	2.74
		2	3.06	
		3	2.11	
第三次	2013.6.26	1	3.21	2.72
		2	2.16	
		3	2.80	
第四次	2013.6.27	1	1.81	2.01
		2	2.22	
		3	2.00	
第五次	2013.6.28	1	2.09	2.05
		2	1.96	
		3	2.11	
第六次	2013.7.1	1	1.38	1.53
		2	2.07	
		3	1.14	
第七次	2013.7.2	1	3.13	3.03
		2	2.97	
		3	3.00	
平均值 \bar{X}_i ($\mu\text{g/L}$)			---	2.46
标准偏差 S_i ($\mu\text{g/L}$)			---	0.60
t 值 ($p=0.990, v=6$)			---	3.143 (无量纲)
检出限 ($\mu\text{g/L}$)			---	1.9
测定下限 ($\mu\text{g/L}$)			---	7.6

石墨炉原子吸收法测定固体废物钡的浸出液，研究数据表明，电热板消解法检出限为 1.7 $\mu\text{g/L}$ ，测定下限为 6.8 $\mu\text{g/L}$ ，测定上限为 50 $\mu\text{g/L}$ ；微波消解法检出限为 1.9 $\mu\text{g/L}$ ，测定下限为 7.6 $\mu\text{g/L}$ ，测定上限为 50 $\mu\text{g/L}$ 。

(2) 全消解液方法检出限及测定下限

根据目标物质在空白试验中是否有检出，使用空聚四氟乙烯杯或者空微波消解罐，按照样品分析的消解步骤加入盐酸、硝酸、高氯酸、氢氟酸等，用电热板或微波消解仪对空白进行消解后，同时平行处理 7 个全程空白，处理后每天测一批，每批平行分析 3 次（计算每日均值），测定 7 天，报出 7 批均值。将各测定结果换算为样品中的测定浓度及折算含量（按照称样量 0.1g、定容体积 250ml 计算），计算 7 批平行测定均值的标准偏差，按照公式（1）计算方法检出限。

电热板法及微波消解法测定固体废物钡全消解液的方法检出限及测定下限数据见表 5-11、表 5-12。

表 5-11 固体废物钡全消解方法检出限及测定下限（电热板法）

批次	测试日期	编号	测定值 ($\mu\text{g/L}$)	平均值($\mu\text{g/L}$)	折算浓度 (mg/kg)
第一次	2013.6.24	1	1.401	1.336	3.34
		2	1.228		
		3	1.379		
第二次	2013.6.25	1	1.250	0.955	2.39
		2	0.905		
		3	0.711		
第三次	2013.6.26	1	0.453	0.589	1.47
		2	0.474		
		3	0.841		
第四次	2013.6.27	1	0.668	0.589	1.47
		2	0.625		
		3	0.474		
第五次	2013.6.28	1	0.582	0.582	1.45
		2	0.668		
		3	0.496		
第六次	2013.7.1	1	0.388	0.374	0.93
		2	0.431		
		3	0.302		
第七次	2013.7.2	1	0.366	0.388	0.97
		2	0.323		
		3	0.474		
平均值 \bar{X}_i (mg/kg)			---	---	1.72
标准偏差 S_i (mg/kg)			---	---	0.86
t 值 ($p=0.990, v=6$)			---	---	3.143 (无量纲)
检出限 (mg/kg)			---	---	2.7
测定下限 (mg/kg)			---	---	11

表 5-12 固体废物钡全消解方法检出限及测定下限 (微波法)

批次	测试日期	编号	测定值 ($\mu\text{g/L}$)	平均值($\mu\text{g/L}$)	折算浓度 (mg/kg)
第一次	2013.6.24	1	0.388	0.503	1.26
		2	0.603		
		3	0.517		
第二次	2013.6.25	1	0.647	0.625	1.56
		2	0.733		
		3	0.496		
第三次	2013.6.26	1	0.517	0.697	1.74
		2	0.733		
		3	0.841		
第四次	2013.6.27	1	0.711	0.740	1.85

		2	0.841		
		3	0.668		
第五次	2013.6.28	1	0.711	0.790	1.98
		2	0.905		
		3	0.754		
第六次	2013.7.1	1	0.797	0.654	1.63
		2	0.560		
		3	0.603		
第七次	2013.7.2	1	0.862	0.805	2.01
		2	0.819		
		3	0.733		
平均值 \bar{X}_i (mg/kg)		---		---	1.72
标准偏差 S_i (mg/kg)		---		---	0.26
t 值 (p=0.990, v=6)		---		---	3.143 (无量纲)
检出限 (mg/kg)		---		---	0.82
测定下限 (mg/kg)		---		---	3.3

石墨炉原子吸收法测定固体废物钡的全消解液, 研究数据表明, 按照样品称样量 0.1 g, 定容至 250 ml 计, 电热板消解法方法检出限为 2.7 mg/kg, 测定下限为 11 mg/kg, 测定上限为 125 mg/kg; 微波消解法方法检出限为 0.82 mg/kg, 测定下限为 3.3 mg/kg, 测定上限为 125 mg/kg。

5.7 结果计算与表示

参考《固体废物 汞、砷、硒、铋、锑的测定 微波消解/原子荧光法》(HJ 702-2014)^[18]。

5.7.1 结果计算

5.7.1.1 固体废物浸出液的结果计算

固体废物浸出液中钡的质量浓度 ρ ($\mu\text{g/L}$), 按照公式 (2) 进行计算。

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

式中: ρ ——固体废物浸出液中钡的质量浓度, $\mu\text{g/L}$;

ρ_1 ——由校准曲线查得试液中钡的质量浓度, $\mu\text{g/L}$;

ρ_0 ——空白溶液中总钡的质量浓度, $\mu\text{g/L}$;

V_1 ——浸出液消解后的定容体积, ml;

V_2 ——消解时取浸出液的体积, ml;

n ——稀释倍数。

5.7.1.2 固体废物总钡的结果计算

固体废物中总钡的含量 w (mg/kg), 按照公式 (3) 进行计算。

$$w = \frac{(\rho_1 - \rho_0) \times V_0}{m \times H} \times n \times \frac{1}{1000} \quad (3)$$

式中: w ——固体废物中总钡的含量, mg/kg;

ρ_1 ——由校准曲线查得试液中总钡的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

ρ_0 ——空白溶液中总钡的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

V_0 ——消解后的定容体积， ml ；

m ——称取固体样品的质量， g ；

H ——样品中干物质含量， $\%$ ；

n ——稀释倍数。

5.7.2 结果表示

对于固体废物浸出液，当测定结果小于 $100 \mu\text{g/L}$ 时，保留小数点后一位；当测定结果大于或等于 $100 \mu\text{g/L}$ 时，保留三位有效数字。

对于固体废物，当测定结果小于 1 mg/kg 时，保留小数点后两位；当测定结果大于或等于 1 mg/kg 时，保留三位有效数字。

5.8 精密度和准确度

5.8.1 精密度

按照标准文本规定的方法进行实验，所得样品经由电热板法和微波法消解后上石墨炉原子吸收平行测定 6 次。

(1) 浸出液精密度

表 5-13 固体废物浸出液中钡精密度测试数据（电热板法）

平行样编号		样品D（土壤）浸出液稀释25倍测定值	样品D（土壤）浸出液折算值	备注
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	16.4	410	
	2	17.0	425	
	3	17.4	435	
	4	17.1	428	
	5	16.9	422	
	6	16.5	412	
平均值 \bar{X}_i ($\mu\text{g/L}$)		——	422	
标准偏差 S_i ($\mu\text{g/L}$)		——	9.6	
相对标准偏差 $RSD_i\%$		——	2.3	

表 5-14 固体废物浸出液中钡精密度测试数据（微波法）

平行样编号		样品D（土壤）浸出液稀释25倍测定值	样品D（土壤）浸出液折算值	备注
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	17.5	438	
	2	17.8	445	
	3	17.1	428	
	4	18.2	455	
	5	17.3	433	
	6	17.3	433	

平均值 \bar{X}_i ($\mu\text{g/L}$)	---	439	
标准偏差 S_i ($\mu\text{g/L}$)	---	9.9	
相对标准偏差 $RSD_i\%$	---	2.3	

石墨炉原子吸收法测定固体废物钡统一样品浸出液的研究数据表明,电热板法精密度测定结果相对标准偏差为 2.3% (见表 5-13);微波法精密度测定结果相对标准偏差为 2.3% (见表 5-14)。

用 t 检验法检验两种方法测得结果有无显著差异。

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

(2) $\bar{X}_1 = 422 \quad \bar{X}_2 = 439 \quad S_1 = 9.6 \quad S_2 = 9.9 \quad f = n_1 + n_2 - 2 = 6 + 6 - 2 = 10$

$$(3) t = \frac{|\bar{X}_1 - \bar{X}_2|}{\sqrt{S_1^2 + S_2^2}} \sqrt{n} = \frac{|422 - 439|}{\sqrt{9.6^2 + 9.9^2}} \sqrt{6} = 3.019$$

(4) 给定 $\alpha = 0.01$, 查 $t_{0.01}(10) = 3.169$, $t = 3.019 < t_{0.01}(10)$, 所以两种方法测定结果无显著差异。

(2) 全消解液精密度

表 5-15 固体废物钡全消解方法精密度测试数据 (电热板法)

平行样编号	样品量 (g)	样品E测定值 ($\mu\text{g/L}$)	样品E测定值 (mg/kg)	备注
1	0.1062	45.7	108	
2	0.1058	43.9	104	
3	0.1063	46.2	109	
4	0.1126	47.8	106	
5	0.1050	49.6	118	
6	0.1020	41.3	101	
平均值 \bar{X}_i (mg/kg)	---	---	108	
标准偏差 S_i (mg/kg)	---	---	5.8	
相对标准偏差 $RSD_i\%$	---	---	5.4	

表 5-16 固体废物钡全消解方法精密度测试数据 (微波法)

平行样编号	样品量 (g)	样品E测定值 ($\mu\text{g/L}$)	样品E测定值 (mg/kg)	备注
1	0.1050	48.2	115	
2	0.1017	45.6	112	
3	0.1029	44.4	108	
4	0.1020	45.5	112	

5	0.1074	45.1	105	
6	0.1049	45.0	107	
平均值 \bar{X}_i (mg/kg)	—	—	110	
标准偏差 S_i (mg/kg)	—	—	3.8	
相对标准偏差 $RSD_i\%$	—	—	3.5	

石墨炉原子吸收法测定固体废物统一样品中钡(全量)研究数据表明,电热板法测定精密密度相对标准偏差为5.4%(见表5-15);微波法测定精密密度相对标准偏差为3.5%(见表5-16)。

用 t 检验法检验两种方法测得结果有无显著差异。

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

(2) $\bar{X}_1 = 108 \quad \bar{X}_2 = 110 \quad S_1 = 5.8 \quad S_2 = 3.8 \quad f = n_1 + n_2 - 2 = 6 + 6 - 2 = 10$

(3) $t = \frac{|\bar{X}_1 - \bar{X}_2|}{\sqrt{S_1^2 + S_2^2}} \sqrt{n} = \frac{|108 - 110|}{\sqrt{5.8^2 + 3.8^2}} \sqrt{6} = 0.707$

(4) 给定 $\alpha = 0.01$, 查 $t_{0.01}(10) = 3.169$, $t = 0.707 < t_{0.01}(10)$, 所以两种方法测定结果无显著差异。

5.8.2 准确度

(1) 浸出液准确度

浸出液采用样品加标回收的方法进行准确度控制。浸出液加标为移取 0.1 ml 的 10 mg/L 钡标准使用液至 50 ml 容量瓶,以稀释后的样品溶液定容,加标量为 20 $\mu\text{g/L}$ 。

表 5-17 固体废物浸出液中钡加标测试数据(电热板法)

平行样编号	样品D(土壤)浸出液稀释25倍测定值($\mu\text{g/L}$)	样品D(土壤)浸出液加标后测定值($\mu\text{g/L}$)	加标量($\mu\text{g/L}$)	加标回收率(%)
1	16.4	35.7	20	96.5
2	17.0	36.2		96.0
3	17.4	38.2		104
4	17.1	37.2		100
5	16.9	35.9		95.0
6	16.5	36.2		98.5
平均值	—	—	—	98.3

表 5-18 固体废物浸出液中钡加标测试数据(微波法)

平行样编号	样品D(土壤)浸出液稀释25倍测定值($\mu\text{g/L}$)	样品D(土壤)浸出液加标后测定值($\mu\text{g/L}$)	加标量($\mu\text{g/L}$)	加标回收率(%)
1	17.5	38.9	20	107

2	17.8	38.1		102
3	17.1	36.2		95.5
4	18.2	37.2		95.0
5	17.3	35.1		89.0
6	17.3	36.2		94.5
平均值	17.5	37.0		——

石墨炉原子吸收法测定固体废物统一样品钡的浸出液准确度研究数据表明：电热板消解法样品加标回收率为 98.3%（见表 5-17）；微波消解法样品加标回收率为 97.2%（见表 5-18）。

（2）全消解液准确度

全消解采用分析有证标准样品和样品加标回收的方法进行准确度控制。

1) 标准样品分析

石墨炉原子吸收法测定有证标准样品 GSS-4、GSS-5 研究数据表明：全消解电热板法标准样品 GSS-4、GSS-5 相对误差分别为-1.4%、-5.4%（见表 5-19、表 5-21）；全消解微波法标准样品 GSS-4、GSS-5 相对误差分别为 2.8%、-0.7%（见表 5-20 至表 5-22）。

表5-19 GSS-4 标准样品测试数据（电热板法）

平行样编号	样品量 (g)	GSS-4测定值 ($\mu\text{g/L}$)	GSS-4测定值 (mg/kg)	备注
1	0.1046	85.5	204	
2	0.1016	89.5	220	
3	0.1020	86.0	211	
4	0.1031	87.5	212	
5	0.1026	85.5	208	
6	0.1109	89.5	202	
平均值 \bar{X}_i	——	——	210	
有证标准物质标准值	——	——	213 \pm 20	
相对误差RE	——	——	-1.4%	

表5-20 GSS-4 标准样品测试数据（微波法）

平行样编号	样品量 (g)	GSS-4测定值 ($\mu\text{g/L}$)	GSS-4测定值 (mg/kg)	备注
1	0.1028	91.1	222	
2	0.1033	89.6	217	
3	0.1100	98.8	225	
4	0.1021	89.6	219	
5	0.1031	91.8	223	
6	0.1074	87.4	203	
平均值 \bar{X}_i	——	——	219	
有证标准物质标准值	——	——	213 \pm 20	

相对误差RE	---	---	2.8%	
--------	-----	-----	------	--

表5-21 GSS-5 标准样品测试数据（电热板法）

平行样编号	样品量 (g)	GSS-5测定值 ($\mu\text{g/L}$)	GSS-5测定值 (mg/kg)	备注
1	0.1060	114	268	
2	0.1027	118	286	
3	0.1037	120	288	
4	0.1043	121	290	
5	0.1089	114	262	
6	0.1066	121	283	
平均值 \bar{X}_i	---	---	280	
有证标准物质标准值	---	---	296 \pm 26	
相对误差RE	---	---	-5.4%	

表5-22 GSS-5 标准样品测试数据（微波法）

平行样编号	样品量 (g)	GSS-5测定值 ($\mu\text{g/L}$)	GSS-5测定值 (mg/kg)	备注
1	0.1021	126	305	
2	0.1009	122	295	
3	0.1049	124	281	
4	0.1050	120	293	
5	0.1063	123	297	
6	0.1020	126	292	
平均值 \bar{X}_i	---	---	294	
有证标准物质标准值	---	---	296 \pm 26	
相对误差RE	---	---	-0.7%	

2) 样品加标回收

全消解加标为移取 0.05 ml 的 10 mg/L 钡标准使用液至 50 ml 容量瓶，以稀释后的样品溶液定容，加标量为 10 $\mu\text{g/L}$ 。

表 5-23 固体废物钡全消解加标测试数据（电热板法）

平行样编号	样品E稀释5倍测定值 ($\mu\text{g/L}$)	加标后测定值 ($\mu\text{g/L}$)
1	9.14	19.2
2	8.78	17.7
3	9.24	18.0
4	9.55	19.9
5	9.91	18.8
6	8.26	18.7
平均值	9.15	18.7
加标量 ($\mu\text{g/L}$)	10	

加标回收率 (%)	95.5
-----------	------

表 5-24 固体废物钡全消解加标测试数据 (微波法)

平行样编号	样品E稀释5倍测定值 (μg/L)	加标后测定值 (μg/L)
1	9.63	19.6
2	9.12	18.4
3	8.88	18.1
4	9.10	19.5
5	9.01	18.6
6	8.99	18.9
平均值	9.12	18.8
加标量 (μg/L)	10	
加标回收率 (%)	96.8	

石墨炉原子吸收法测定固体废物统一样品中钡 (全量) 研究数据表明: 电热板消解法样品加标回收率为 95.8% (见表 5-23); 微波消解法样品加标回收率为 97.3% (见表 5-24)。

5.9 质量保证和质量控制

5.9.1 每批样品至少做2个实验室空白, 空白值应低于方法检出限, 否则应检查实验用水质量、试剂纯度、器皿洁净程度及仪器性能等。

5.9.2 由于仪器状态、环境温度、试剂纯度和贮存时间等因素的不稳定性, 每次分析样品应绘制校准曲线, 用线性拟合曲线进行校准, 其相关系数应大于0.995。

5.9.3 每批样品按 10%的比例进行平行样测定 (样品数量少于 10 个时至少做一次), 平行样测定相对偏差按照公式 (4) 计算:

$$\text{相对偏差 (\%)} = \frac{x_i - \bar{x}}{\bar{x}} \times 100 \quad (4)$$

式中: x_i ——某一样品测定值;

\bar{x} ——样品测定平均值。

实验室内部两次平行测定其相对偏差应不大于 20%。

5.9.4 每测 10 个样品和分析结束后, 应测定校准空白和一个位于校准曲线中间的标准点, 确保标准点测定值的变化不大于 10%。

5.9.5 数据处理: 数据修约及异常值判定按照《数值修约规则与极限数值的表示和判定》(GB/T 8170-2008) [17]的要求进行。

6. 方法验证

6.1 验证方案

共有七家单位参加了方法验证工作,分别是广东省环境监测中心、重庆市环境监测中心、四川省环境监测总站、辽宁省环境监测实验中心、河南省环境监测中心、广州市环境监测中心站、南昌市环境监测站。参加验证人员基本情况、使用仪器及试剂(溶剂)情况见附件《方法验证报告》。

按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168—2010)^[2]的要求,组织了七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。

6.1.1 方法检出限、测定下限

(1) 浸出液检出限

根据目标物质在空白试验中是否有检出,按照样品分析的全部步骤,7个全程空白同时处理后每天测一批,每批平行分析3次(计算每日均值),测定7天,报出7批均值,计算7批平行测定均值的标准偏差,计算7批重复测定均值的标准偏差,按照公式(1)计算方法检出限。

平行处理7个全程空白,7个全程空白每天测一批,每批平行分析3次(计算每日均值),测定7天,报出7批均值,计算7批重复测定均值的标准偏差,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。

(2) 全消解液检出限

平行处理7个全程空白,7个全程空白每天测一批,每批平行分析3次(计算每日均值),测定7天,报出7批均值。将各测定结果换算为样品中的测定浓度及折算含量(按照称量0.1g、定容体积250ml计算),计算7批重复测定均值的标准偏差,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。

6.1.2 方法精密度

(1) 浸出液精密度

测定实际样品(土壤),按照样品分析步骤处理和消解后,平行测定6次(n=6),根据测定结果计算方法的精密度。

(2) 全消解液精密度

测定土壤样品,按照样品分析步骤处理和消解后,平行测定6次(n=6),根据测定结果计算方法的精密度。

6.1.3 方法准确度

(1) 浸出液准确度

对实际样品（土壤）按照样品分析步骤处理和消解后，进行加标，设定仪器测定条件进行测定，并根据 6 次测定结果计算方法的准确度。

(2) 全消解液准确度

1) 对标准样品（GSS-4, GSS-5）按照样品分析步骤处理和消解后，设定仪器测定条件进行测定，并根据 6 次测定结果计算方法的准确度。

2) 对实际样品（土壤），按照样品分析步骤处理和消解后，进行加标，设定仪器测定条件进行测定，并根据 6 次测定结果计算方法的加标回收率。

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，与验证单位商定验证时间。在方法验证前，要求参加验证的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、分析步骤等符合方法相关要求。

《方法验证报告》见附件。

6.3 方法验证结论

七家实验室对石墨炉原子吸收法测定固体废物中钡进行方法验证，除重庆市站因微波消解仪出现故障未参与微波消解法相关验证外，其他实验室未报告异常值情况。

七家实验室检出限、精密度、准确度验证结果如下：

(1) 检出限：浸出液电热板法检出限为 4.1 $\mu\text{g/L}$ ，测定下限为 16 $\mu\text{g/L}$ ；浸出液微波法检出限为 3.5 $\mu\text{g/L}$ ，测定下限为 14 $\mu\text{g/L}$ 。

当称取 0.1 g 样品消解定容至 250 ml 时，全消解电热板法检出限为 9.1 mg/kg，测定下限为 36 mg/kg；全消解微波法检出限为 6.0 mg/kg，测定下限为 24 mg/kg。

(2) 精密度：七家实验室对统一样品进行测定。

浸出液电热板法实验室内相对标准偏差为 0.87%~13%；实验室间相对标准偏差为 14%，重复性限为 90 $\mu\text{g/L}$ ，再现性限为 210 $\mu\text{g/L}$ 。浸出液微波法实验室内相对标准偏差为 1.6%~7.0%；实验室间相对标准偏差为 8%，重复性限为 60 $\mu\text{g/L}$ ，再现性限为 114 $\mu\text{g/L}$ 。

全消解电热板法实验室内相对标准偏差为 1.5%~8.6%；实验室间相对标准偏差为 3.3%，重复性限为 17.5 mg/kg，再现性限为 19 mg/kg。全消解微波法实验室内相对标准偏差为 2.9%~8.4%；实验室间相对标准偏差为 5.4%，重复性限为 17.6 mg/kg，再现性限为 123 mg/kg。

(3) 准确度：七家实验室对标准样品 GSS-4、GSS-5 进行全消解测定，对统一样品 D（浸出）、样品 E（全消解）进行加标回收测定。

测定标准样品 GSS-4、GSS-5，全消解电热板法相对误差分别为 -8.0%~1.9%、-5.4%~1.0%；相对误差最终值分别为 $-2.4\% \pm 6.2\%$ 、 $-2.8\% \pm 4.6\%$ 。全消解微波法相对误差分别为

-6.6%~2.3%、-5.4%~1.7%；相对误差最终值分别为-1.5%±6.8%、-0.95%±5.8%。

对浸出液统一样品进行加标测定，浸出液电热板法加标回收率为78.0%~110%；加标回收率最终值为95.5%±19.6%。浸出液微波法加标回收率为79.0%~101%；加标回收率最终值为95.0%±16.4%。

对全消解统一样品进行加标测定，全消解电热板法加标回收率为82.7%~109%；加标回收率最终值为93.7%±19.0%。全消解微波法加标回收率为82.0%~107%；加标回收率最终值为95.3%±20.2%。

浸出液及全消解的方法检出限、精密度和准确度统计结果能满足方法特征指标的要求。

7. 与开题报告的差异说明

标准名称的变更：

在2009年度国家环境保护标准制订项目工作下达任务中，该课题的名称为《固体废物 钡的测定 火焰原子吸收分光光度法、石墨炉原子吸收分光光度法》标准制订项目。根据2010年10月国家环境保护标准开题论证会纪要，将标准方法名称改为《固体废物 钡的测定 火焰原子吸收分光光度法》和《固体废物 钡的测定 石墨炉原子吸收分光光度法》（拆为两个标准）。

8. 参考文献

- [1] 《国家环境保护标准修订工作管理办法》。
- [2] 《环境监测 分析方法标准制订技术导则》（HJ/T 168-2010）。
- [3] 《危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别》（GB 5085.3-2007）。
- [4] 《危险废物鉴别标准 毒性物质含量鉴别》（GB 5085.6-2007）。
- [5] 《ACID DIGESTION OF SEDIMENTS, SLUDGES, AND SOILS》（EPA method 3050B）。
- [6] 《MICROWAVE ASSISTED ACID DIGESTION OF SEDIMENTS, SLUDGES, SOILS, AND OILS》（EPA method 3051A）。
- [7] 《MICROWAVE ASSISTED ACID DIGESTION OF SILICEOUS AND ORGANICALLY BASED MATRICES》（EPA method 3052）。
- [8] 《Soil quality-Dissolution for the determination of total element content》Part 1:Dissolution with hydrofluoric and perchloric acids (ISO 14869-1:2001).
- [9] 《固体废物浸出毒性测定方法》（GB/T 15555.1~12-1995）。
- [10] 《危险废物鉴别标准》（GB 5085.1~7-2007）。
- [11] 中国环境监测总站. 土壤元素的近代分析方法. 北京：中国环境科学出版社，1992.
- [12] 《固体废物 浸出毒性浸出方法 醋酸缓冲溶液法》（HJ/T 300-2007）。
- [13] 《标准危险废物填埋污染控制标准》（GB 18598-2001）。
- [14] 《工业固体废物采样制样技术规范》（HJ/T 20-1998）。

- [15] 《危险废物鉴别技术规范》(HJ/T 298-2007) .
- [16] 《土壤 干物质和水分的测定 重量法》(HJ 613-2011) .
- [17] 《数值修约规则与极限数值的表示和判定》(GB/T 8170-2008) .
- [18] 《固体废物 汞、砷、硒、铋、锑的测定 微波消解/原子荧光法》(HJ 702-2014).
- [19] 国家环境保护总局《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法(第四版). 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- [20] 刘凤枝 刘潇威主编. 土壤和固体废弃物监测分析技术. 北京: 化学工业出版社, 2007.
- [21] 《水质 钡的测定 石墨炉原子吸收分光光度法》(HJ 602-2011) .
- [22] 叶家瑜 江宝林. 区域地球化学勘查样品分析方法. 北京: 地质出版社, 2004.
- [23] 《Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrophotometry》(EPA method 7010) .

附件一

方法验证报告

方法名称：固体废物 钡的测定 石墨炉原子吸收分光光度法

项目主编单位：中国环境监测总站、广东省环境监测中心

验证单位：广东省环境监测中心、四川省环境监测总站、河南省环境监测中心、南昌市环境监测站、辽宁省环境监测实验中心、重庆市环境监测中心、广州市环境监测中心站

项目负责人及职称：池 靖（研究员）

通讯地址：北京市朝阳区北苑大羊坊 8 号院乙 中国环境监测总站

电话：：010-84943166

报告编写人及职称：池靖（研究员）、鲁言波（高级工程师）、李倩（工程师）

报告日期：2013 年 12 月 10 日

本方法验证报告中七家实验室统计数据编号依次为广东省环境监测中心（实验室1）、四川省环境监测总站（实验室2）、河南省环境监测中心（实验室3）、南昌市环境监测站（实验室4）、辽宁省环境监测实验中心（实验室5）、重庆市环境监测中心（实验室6）、广州市环境监测中心站（实验室7）。

1. 实验室基本情况

参与本方法验证的单位、验证人员的基本情况、仪器和试剂、材料使用情况，见表1-1至表1-3。

表1-1 参加验证的人员情况登记表

验证单位	姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	从事相关分析年限
1. 广东省 环境监测 中心	鲁言波	男	35	高级工程师	分析化学	11
	李倩	男	30	工程师	化学	7
	何群华	男	41	高级工程师	环境科学	17
2. 四川省 环境监测 总站	王俊伟	男	33	工程师	环境科学	6
	靳皓琛	男	29	工程师	环境科学	3
	刘宏	女	33	工程师	分析化学	4
3. 河南省 环境监测 中心	陈纯	男	33	工程师	无机化学	8
	刘丹	女	33	工程师	环境工程	9
	路新燕	女	29	助理工程师	无机化学	3
	王楠	男	26	助理工程师	环境科学	1
4. 南昌市 环境监测 站	唐珂	男	37	工程师	计算机技术	14
	樊孝俊	男	36	副站长 工程师	环境工程	12
	万调	男	26		环境工程	3
5. 辽宁省 环境监测 实验中心	刘 畅	女	33	工程师	物理化学	6
	付友生	男	32	工程师	环境工程	8
	李 亮	男	26	助理工程师	应用化学	3
6. 重庆市 环境监测 中心	周谐	女		副院长		
	吴庆梅	女	32	工程师	环境工程	11
	皮宁宁	女	28	工程师	生物学	3
7. 广州市 环境监测 中心站	周树杰	男	33	高级工程师	环境工程	11
	古健	男	33	工程师	分析化学	7

表1-2 使用仪器情况登记表

仪器名称	规格型号	仪器出厂编号（或 固定资产编号）	性能状况 （检定、校准状态、 量程、灵敏度等）	验证单位
石墨炉原子吸收光谱仪	WARIAN AA240Z	EL06033666	检定有效期内，0~ 1Abs，0.0001Abs。	广东省环境监 测中心
电子天平	Sartorius LA310S	400123204712	检定有效期内，0~ 200g，0.0001g	
电热板	SB-24-4	063235	0~400℃	
微波消解仪	Milestone Ethos	127655	检定有效期内	

石墨炉原子吸收光谱仪	PE AA-800	800S5020104	性能良好	四川省环境监测中心站
电子天平	ALC-210.4	21490960	检定有效期内, 0~200g, 0.0001g	
电热板	Lab tech	EH20A plus	0~230℃	
微波消解仪	CEM Mars	MD9230	检定有效期内	
石墨炉原子吸收光谱仪	Zeenit 650P	150Z6P0169	检定有效期内, 0~1Abs, 0.0001Abs。	河南省环境监测中心
电子天平	Mettler Toledo AG204	1118203260	检定有效期内, 0~200g, 0.0001g	
电热板	DEENA	120802D	0~400℃	
微波消解仪	MWS-3	000133	检定有效期内	
石墨炉原子吸收光谱仪	SOLAAR-S4	123498	检定有效期内	南昌市环境监测站
电子天平	Sartorius BS124S	40960986	检定有效期内, 0~120g, 0.0001g	
电热板	LabTech EG35B	121225G4280	0~350℃	
微波消解仪	上海屹克 WX-4000	050201	检定有效期内	
原子吸收分光光度计	ZEE nit700	150Z70266	检定有效期内, 0~1Abs, 0.0001Abs。	辽宁省环境监测实验中心
电子天平	XS204	1127312251	检定有效期内, 0~200g, 0.0001g	
电热板	EG35A plus	130516G4637	0~400℃	
微波消解仪	MARS	MD9197	检定有效期内	
原子吸收仪	ZEE nit700	150Z70144	检定有效期限内, 0~1Abs, 0.0001Abs	重庆市环境监测中心
电子天平	GB204	1118020305	检定有效期限内, 0~200g, 0.0001g	
电热板	ML-3-4	6719	0~400℃	
石墨炉原子吸收光谱仪	HITACHI Z-2010	2470-006	检定有效期内, 0~1Abs, 0.0001Abs。	广州市环境监测中心站
电子天平	Sartorius ME235S	400123801497	检定有效期内, 0~230g, 0.00001g	
电热板	SB-24-4	2005173	0~400℃	
微波消解仪	LEEMAN Ethos	2005119	检定有效期内	

表1-3 使用试剂（溶剂）登记表

试剂（溶剂）名称	生产厂家	规格	纯度	纯化处理方法	验证单位
硝酸	广州市化学试剂厂	500ml	GR	/	广东省环境监测中心
盐酸	广州市化学试剂厂	500ml	GR	/	
氢氟酸	广州市化学试剂厂	500ml	GR	/	
高氯酸	天津市鑫源化工有限公司	500ml	GR	/	

试剂(溶剂)名称	生产厂家	规格	纯度	纯化处理方法	验证单位
过氧化氢	上海 阿拉丁	500ml	AR	/	四川省环境 监测中心站
硝酸钡	天津光复精细化工研究所	25g	光谱纯		
硝酸	成都科龙化工试剂厂	500ml	优级纯	/	
盐酸	成都科龙化工试剂厂	500ml	优级纯	/	
氢氟酸	江阴市化学试剂厂	500ml	优级纯	/	
高氯酸	中国医药公司北京采购供应站	500ml	优级纯	/	河南省环境 监测中心
硝酸	北京化工厂	500ml	GR	/	
盐酸	洛阳昊华化学试剂有限公司	500ml	GR	/	
氢氟酸	洛阳昊华化学试剂有限公司	500ml	GR	/	
高氯酸	天津市东方化工厂	500ml	GR	/	
过氧化氢	国药集团化学试剂有限公司	500ml	AR	/	
硝酸钡	阿拉丁	25g	光谱纯		南昌市环境 监测站
硝酸	西陇化工股份有限公司	500ml	GR	/	
盐酸	西陇化工股份有限公司	500ml	GR	/	
氢氟酸	中国镇江市化剂厂	500ml	GR	/	
高氯酸	上海桃浦化工厂	500ml	GR	/	
氢氧化钠	上海化学试剂	500g	AR	/	
冰乙酸	上海润捷化学试剂有限公司	500ml	AR	/	
钡	国家有色金属分析测试中心	100ml	/	/	辽宁省环境 监测实验中心
硝酸	默克	2500ml	GR	/	
盐酸	德山公司(DUKSAN)	3800ml	GR	/	
氢氟酸	国药集团化学试剂有限公司	500ml	GR	/	
高氯酸	国药集团化学试剂有限公司	500ml	GR	/	
醋酸	天津市纵横工贸有限公司 化工试剂分公司	500ml	AR	/	
硝酸钡	天津光复精细化工研究所	25g	光谱纯	/	
硝酸	重庆川东化工	500ml	GR	/	重庆市环境 监测中心
盐酸	重庆川东化工	500ml	GR	/	
氢氟酸	上海试四赫维化工	500ml	GR	/	
高氯酸	天津市东方化工	500ml	GR	/	
硝酸钡	天津光复精细化工研究所	25g	光谱纯		
氢氧化钠	成都科龙化工	500g	GR	/	
冰醋酸	重庆川东化工	500ml	AR	/	
硝酸	默克	2.4L	GR	/	广州市环境 监测中心站
盐酸	默克	2.4L	GR	/	
氢氟酸	默克	500ml	GR	/	

试剂（溶剂）名称	生产厂家	规格	纯度	纯化处理方法	验证单位
高氯酸	广州市化学试剂厂	500ml	GR	/	
过氧化氢	广州市化学试剂厂	500ml	AR	/	
硝酸钡	天津光复精细化工研究所	25g	光谱纯		

2. 原始测试数据

2.1 浸出液方法检出限、测定下限测试数据

使用实验用水进行浸出和消解后，按照分析方法测定并计算方法检出限。七家实验室方法检出限、测定下限电热板法验证数据见表2-1-1至表2-1-7，微波法验证数据见表2-1-8至表2-1-13（重庆市站因微波消解仪故障未参与微波消解法相关验证）。

表2-1-1 固体废物浸出液中钡方法检出限、测定下限测试数据表（电热板法）

验证单位：广东省环境监测中心

批次	测试日期	编号	测定值（ $\mu\text{g/L}$ ）	平均值（ $\mu\text{g/L}$ ）
第一次	2013. 6. 24	1	1.25	1.51
		2	1.21	
		3	2.07	
第二次	2013. 6. 25	1	2.00	1.70
		2	1.79	
		3	1.31	
第三次	2013. 6. 26	1	3.21	2.36
		2	1.79	
		3	2.07	
第四次	2013. 6. 27	1	1.96	1.88
		2	1.79	
		3	1.90	
第五次	2013. 6. 28	1	1.94	2.44
		2	2.09	
		3	3.28	
第六次	2013. 7. 1	1	2.11	2.00
		2	2.03	
		3	1.85	
第七次	2013. 7. 2	1	3.28	3.15
		2	3.06	
		3	3.13	
平均值 \bar{X}_i （ $\mu\text{g/L}$ ）			—	2.15
标准偏差 S_i （ $\mu\text{g/L}$ ）			—	0.55
t值（ $p=0.990, v=6$ ）			—	3.143（无量纲）
检出限（ $\mu\text{g/L}$ ）			—	1.7
测定下限（ $\mu\text{g/L}$ ）（检出限的4倍）			—	6.8

表2-1-2 固体废物浸出液中钡方法检出限、测定下限测试数据表（电热板法）

验证单位：四川省环境监测总站

批次	测试日期	编号	测定值 (μg/L)	平均值 (μg/L)
第一次	2013.7.2	1	4.41	5.70
		2	5.38	
		3	7.32	
第二次	2013.7.3	1	4.31	4.34
		2	3.35	
		3	5.37	
第三次	2013.7.4	1	3.38	5.05
		2	5.43	
		3	6.33	
第四次	2013.7.5	1	7.37	7.05
		2	6.47	
		3	7.31	
第五次	2013.7.8	1	4.44	5.76
		2	7.35	
		3	5.48	
第六次	2013.7.9	1	6.41	5.04
		2	3.39	
		3	5.33	
第七次	2013.7.10	1	3.36	4.07
		2	2.44	
		3	6.41	
平均值 \bar{X}_i (μg/L)			—	5.29
标准偏差 S_i (μg/L)			—	1.0
t值 (p=0.990, v=6)			—	3.143 (无量纲)
检出限 (μg/L)			—	3.1
测定下限 (μg/L)			—	12

表2-1-3 固体废物浸出液中钡方法检出限、测定下限测试数据表（电热板法）

验证单位：河南省环境监测中心

批次	测试日期	编号	测定值 (μg/L)	平均值 (μg/L)
第一次	2013.7.2	1	1.78	1.53
		2	1.74	
		3	1.08	
第二次	2013.7.3	1	1.75	1.48
		2	1.94	
		3	0.76	
第三次	2013.7.4	1	1.71	1.38
		2	0.96	
		3	1.47	

第四次	2013.7.5	1	0.56	0.88
		2	1.15	
		3	0.93	
第五次	2013.7.6	1	0.44	0.84
		2	1.54	
		3	0.54	
第六次	2013.7.7	1	0.72	1.79
		2	2.51	
		3	2.13	
第七次	2013.7.8	1	1.23	1.03
		2	1.12	
		3	0.73	
平均值 \bar{X}_i ($\mu\text{g/L}$)			—	1.28
标准偏差 S_i ($\mu\text{g/L}$)			—	0.36
t值 ($p=0.990, v=6$)			—	3.143 (无量纲)
检出限 ($\mu\text{g/L}$)			—	1.1
测定下限 ($\mu\text{g/L}$)			—	4.4

表2-1-4 固体废物浸出液中钡方法检出限、测定下限测试数据表（电热板法）

验证单位：南昌市环境监测站

批次	测试日期	编号	测定值 ($\mu\text{g/L}$)	平均值 ($\mu\text{g/L}$)
第一次	2013.7.8	1	5.69	5.56
		2	5.48	
		3	5.51	
第二次	2013.7.9	1	4.37	4.19
		2	4.22	
		3	3.98	
第三次	2013.7.10	1	3.68	3.56
		2	3.54	
		3	3.46	
第四次	2013.7.11	1	3.85	3.70
		2	3.53	
		3	3.71	
第五次	2013.7.12	1	6.75	6.65
		2	6.36	
		3	6.84	
第六次	2013.7.13	1	5.27	5.22
		2	5.37	
		3	5.02	
第七次	2013.7.14	1	4.83	4.83
		2	4.75	

		3	4.91	
平均值 \bar{X}_i ($\mu\text{g/L}$)			---	4.82
标准偏差 S_i ($\mu\text{g/L}$)			---	1.1
t值 ($p=0.990, v=6$)			---	3.143 (无量纲)
检出限 ($\mu\text{g/L}$)			---	3.5
测定下限 ($\mu\text{g/L}$)			---	14

表2-1-5 固体废物浸出液中钡方法检出限、测定下限测试数据表（电热板法）

验证单位：辽宁省环境监测实验中心

批次	测试日期	编号	测定值 ($\mu\text{g/L}$)	平均值 ($\mu\text{g/L}$)
第一次	2013.7.11	1	4.36	3.49
		2	2.68	
		3	3.43	
第二次	2013.7.12	1	6.50	5.63
		2	5.11	
		3	5.28	
第三次	2013.7.15	1	6.87	6.56
		2	5.92	
		3	6.89	
第四次	2013.7.16	1	4.11	4.35
		2	4.73	
		3	4.21	
第五次	2013.7.17	1	6.87	6.36
		2	6.71	
		3	5.49	
第六次	2013.7.18	1	3.32	4.12
		2	4.46	
		3	4.59	
第七次	2013.7.19	1	4.10	3.61
		2	3.29	
		3	3.45	
平均值 \bar{X}_i ($\mu\text{g/L}$)			---	4.87
标准偏差 S_i ($\mu\text{g/L}$)			---	1.3
t值 ($p=0.990, v=6$)			---	3.143 (无量纲)
检出限 ($\mu\text{g/L}$)			---	4.1
测定下限 ($\mu\text{g/L}$)			---	16

表2-1-6 固体废物浸出液中钡方法检出限、测定下限测试数据表（电热板法）

验证单位：重庆市环境监测中心

批次	测试日期	编号	测定值 ($\mu\text{g/L}$)	平均值 ($\mu\text{g/L}$)
----	------	----	-------------------------	-------------------------

第一次	2013. 7. 8	1	2. 82	2. 75
		2	2. 60	
		3	2. 84	
第二次	2013. 7. 9	1	2. 84	2. 92
		2	3. 06	
		3	2. 86	
第三次	2013. 7. 10	1	2. 27	2. 18
		2	2. 22	
		3	2. 04	
第四次	2013. 7. 11	1	2. 39	2. 21
		2	2. 12	
		3	2. 13	
第五次	2013. 7. 12	1	2. 48	2. 52
		2	2. 48	
		3	2. 59	
第六次	2013. 7. 13	1	2. 41	2. 34
		2	2. 35	
		3	2. 26	
第七次	2013. 7. 14	1	2. 74	2. 74
		2	2. 73	
		3	2. 76	
平均值 \bar{X}_i ($\mu\text{g/L}$)			---	2. 52
标准偏差 S_i ($\mu\text{g/L}$)			---	0. 29
t值 ($p=0. 990, v=6$)			---	3. 143 (无量纲)
检出限 ($\mu\text{g/L}$)			---	0. 91
测定下限 ($\mu\text{g/L}$)			---	3. 6

表2-1-7 固体废物浸出液中钡方法检出限、测定下限测试数据表（电热板法）

验证单位：广州市环境监测中心站

批次	测试日期	编号	测定值 ($\mu\text{g/L}$)	平均值 ($\mu\text{g/L}$)
第一次	2013. 8. 5	1	2.37	2.60
		2	2.61	
		3	2.81	
第二次	2013. 8. 6	1	1.93	2.48
		2	2.62	
		3	2.89	
第三次	2013. 8. 7	1	3.04	2.99
		2	2.62	
		3	3.31	
第四次	2013. 8. 8	1	2.87	2.88
		2	2.63	

		3	3.14	
第五次	2013. 8. 9	1	3.47	3.13
		2	3.09	
		3	2.84	
第六次	2013. 8. 12	1	3.42	3.47
		2	3.31	
		3	3.68	
第七次	2013. 8. 13	1	2.98	3.19
		2	3.47	
		3	3.11	
平均值 \bar{X}_i ($\mu\text{g/L}$)			---	2.96
标准偏差 S_i ($\mu\text{g/L}$)			---	0.34
t值 ($p=0.990, v=6$)			---	3.143(无量纲)
检出限 ($\mu\text{g/L}$)			---	1.1
测定下限 ($\mu\text{g/L}$)			---	4.4

表2-1-8 固体废物浸出液中钡方法检出限、测定下限测试数据表（微波法）

验证单位：广东省环境监测中心

批次	测试日期	编号	测定值 ($\mu\text{g/L}$)	平均值 ($\mu\text{g/L}$)
第一次	2013. 6. 24	1	3.02	3.14
		2	3.25	
		3	3.15	
第二次	2013. 6. 25	1	3.06	2.74
		2	3.06	
		3	2.11	
第三次	2013. 6. 26	1	3.21	2.72
		2	2.16	
		3	2.80	
第四次	2013. 6. 27	1	1.81	2.01
		2	2.22	
		3	2.00	
第五次	2013. 6. 28	1	2.09	2.05
		2	1.96	
		3	2.11	
第六次	2013. 7. 1	1	1.38	1.53
		2	2.07	
		3	1.14	
第七次	2013. 7. 2	1	3.13	3.03
		2	2.97	
		3	3.00	
平均值 \bar{X}_i ($\mu\text{g/L}$)			---	2.46

标准偏差 S_i ($\mu\text{g/L}$)	——	0.60
t值 ($p=0.990, v=6$)	——	3.143 (无量纲)
检出限 ($\mu\text{g/L}$)	——	1.9
测定下限 ($\mu\text{g/L}$)	——	7.6

表2-1-9 固体废物浸出液中钡方法检出限、测定下限测试数据表（微波法）

验证单位：四川省环境监测总站

批次	测试日期	编号	测定值 ($\mu\text{g/L}$)	平均值 ($\mu\text{g/L}$)
第一次	2013.7.2	1	7.51	6.59
		2	5.62	
		3	6.63	
第二次	2013.7.3	1	5.66	6.54
		2	7.34	
		3	6.62	
第三次	2013.7.4	1	5.41	5.78
		2	5.39	
		3	6.54	
第四次	2013.7.5	1	5.48	4.54
		2	3.61	
		3	4.53	
第五次	2013.7.8	1	5.51	4.51
		2	5.49	
		3	2.52	
第六次	2013.7.9	1	5.66	5.57
		2	5.63	
		3	5.41	
第七次	2013.7.10	1	5.51	5.18
		2	4.36	
		3	5.66	
平均值 \bar{X}_i ($\mu\text{g/L}$)			——	5.53
标准偏差 S_i ($\mu\text{g/L}$)			——	0.85
t值 ($p=0.990, v=6$)			——	3.143 (无量纲)
检出限 ($\mu\text{g/L}$)			——	2.7
测定下限 ($\mu\text{g/L}$)			——	11

表2-1-10 固体废物浸出液中钡方法检出限、测定下限测试数据表（微波法）

验证单位：河南省环境监测中心

批次	测试日期	编号	测定值 ($\mu\text{g/L}$)	平均值 ($\mu\text{g/L}$)
第一次	2013.7.2	1	1.68	2.19
		2	1.92	
		3	2.96	

第二次	2013.7.3	1	2.55	2.63
		2	2.47	
		3	2.87	
第三次	2013.7.4	1	1.27	1.24
		2	1.08	
		3	1.38	
第四次	2013.7.5	1	1.12	1.35
		2	2.01	
		3	0.91	
第五次	2013.7.6	1	0.77	1.13
		2	0.35	
		3	2.26	
第六次	2013.7.7	1	1.17	2.81
		2	3.26	
		3	4.01	
第七次	2013.7.8	1	0.61	0.99
		2	1.8	
		3	0.56	
平均值 \bar{X}_i ($\mu\text{g/L}$)			—	1.76
标准偏差 S_i ($\mu\text{g/L}$)			—	0.76
t值 ($p=0.990, v=6$)			—	3.143 (无量纲)
检出限 ($\mu\text{g/L}$)			—	2.4
测定下限 ($\mu\text{g/L}$)			—	9.6

表2-1-11 固体废物浸出液中钡方法检出限、测定下限测试数据表（微波法）

验证单位：南昌市环境监测站

批次	测试日期	编号	测定值 ($\mu\text{g/L}$)	平均值 ($\mu\text{g/L}$)
第一次	2013.7.9	1	3.52	3.39
		2	3.47	
		3	3.18	
第二次	2013.7.10	1	3.05	3.05
		2	2.97	
		3	3.13	
第三次	2013.7.11	1	5.17	5.18
		2	5.28	
		3	5.09	
第四次	2013.7.12	1	3.82	3.66
		2	3.56	
		3	3.60	
第五次	2013.7.13	1	3.14	3.24
		2	3.33	

		3	3.25	
第六次	2013.7.14	1	4.25	4.39
		2	4.55	
		3	4.37	
第七次	2013.7.15	1	4.56	4.51
		2	4.50	
		3	4.47	
平均值 \bar{X}_i ($\mu\text{g/L}$)			—	3.92
标准偏差 S_i ($\mu\text{g/L}$)			—	0.79
t值 ($p=0.990, v=6$)			—	3.143 (无量纲)
检出限 ($\mu\text{g/L}$)			—	2.5
测定下限 ($\mu\text{g/L}$)			—	10

表2-1-12 固体废物浸出液中钡方法检出限、测定下限测试数据表（微波法）
验证单位：辽宁省环境监测实验中心

批次	测试日期	编号	测定值 ($\mu\text{g/L}$)	平均值 ($\mu\text{g/L}$)
第一次	2013.7.11	1	2.27	2.31
		2	2.13	
		3	2.52	
第二次	2013.7.12	1	3.01	3.54
		2	3.79	
		3	3.83	
第三次	2013.7.15	1	5.76	5.50
		2	5.51	
		3	5.24	
第四次	2013.7.16	1	3.03	2.98
		2	3.11	
		3	2.79	
第五次	2013.7.17	1	2.99	3.83
		2	4.60	
		3	3.89	
第六次	2013.7.18	1	4.52	5.16
		2	5.83	
		3	5.12	
第七次	2013.7.19	1	3.34	4.00
		2	4.83	
		3	3.82	
平均值 \bar{X}_i ($\mu\text{g/L}$)			—	3.90
标准偏差 S_i ($\mu\text{g/L}$)			—	1.1
t值 ($p=0.990, v=6$)			—	3.143 (无量纲)
检出限 ($\mu\text{g/L}$)			—	3.5
测定下限 ($\mu\text{g/L}$)			—	14

表2-1-13 固体废物浸出液中钡方法检出限、测定下限测试数据表（微波法）

验证单位：广州市环境监测中心站

批次	测试日期	编号	测定值 (µg/L)	平均值 (µg/L)
第一次	2013. 8. 5	1	3. 62	3.27
		2	3. 07	
		3	3. 11	
第二次	2013. 8. 6	1	2. 86	3.37
		2	3. 52	
		3	3. 74	
第三次	2013. 8. 7	1	3. 68	3.57
		2	3. 13	
		3	3. 89	
第四次	2013. 8. 8	1	3. 93	3.67
		2	3. 41	
		3	3. 66	
第五次	2013. 8. 9	1	3. 51	3.59
		2	3. 71	
		3	3.56	
第六次	2013. 8. 12	1	3. 84	3.44
		2	3. 26	
		3	3. 23	
第七次	2013. 8. 13	1	3. 39	3.39
		2	3. 47	
		3	3. 31	
平均值 \bar{X}_i (µg/L)			—	3. 47
标准偏差 S_i (µg/L)			—	0. 14
t值 (p=0. 990, v=6)			—	3. 143(无量纲)
检出限 (µg/L)			—	0. 44
测定下限 (µg/L)			—	1. 8

2.2 浸出液方法精密度测试数据

各验证单位对统一样品D进行了浸出液方法精密度验证,电热板法验证数据见表2-2-1至表2-2-7,微波法验证数据见表2-2-8至表2-2-13。

表2-2-1 固体废物浸出液中钡精密度测试数据（电热板法）

验证单位：广东省环境监测中心
测试日期：2013.7.5

平行样编号		样品D（土壤）浸出液稀释25倍测定值	样品D（土壤）浸出液折算值	备注
测定结果 (µg/L)	1	16.4	410	
	2	17.0	425	

	3	17.4	435	
	4	17.1	428	
	5	16.9	422	
	6	16.5	412	
平均值 \bar{X}_i ($\mu\text{g/L}$)		16.9	422	
标准偏差 S_i ($\mu\text{g/L}$)		—	9.6	
相对标准偏差 $RSD_i\%$		—	2.3	

表 2-2-2 固体废物浸出液中钡精密度测试数据（电热板法）

验证单位：四川省环境监测总站

测试日期：2013.7.11

平行样编号		样品D（土壤）浸出液稀释25倍测定值	样品D（土壤）浸出液折算值	备注
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	20.1	510	
	2	20.5	520	
	3	21.3	540	
	4	22.0	558	
	5	21.1	535	
	6	21.7	550	
平均值 \bar{X}_i ($\mu\text{g/L}$)		21.1	536	
标准偏差 S_i ($\mu\text{g/L}$)		—	18	
相对标准偏差 $RSD_i\%$		—	3.4	

表 2-2-3 固体废物浸出液中钡精密度测试数据（电热板法）

验证单位：河南省环境监测中心

测试日期：2013.7.16

平行样编号		样品D（土壤）浸出液稀释25倍测定值	样品D（土壤）浸出液折算值	备注
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	20.4	509	
	2	25.2	631	
	3	19.5	487	
	4	20.3	508	
	5	25.6	639	
	6	25.7	643	
平均值 \bar{X}_i ($\mu\text{g/L}$)		22.8	570	
标准偏差 S_i ($\mu\text{g/L}$)		—	75	
相对标准偏差 $RSD_i\%$		—	13.2	

表 2-2-4 固体废物浸出液中钡精密度测试数据（电热板法）

验证单位：南昌市环境监测站

测试日期：2013.7.6

平行样编号		样品D（土壤）浸出液稀释25倍测定值	样品D（土壤）浸出液折算值	备注
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	16.2	405	
	2	15.4	385	
	3	14.2	355	
	4	16.8	420	
	5	14.6	365	
	6	16.6	415	
平均值 \bar{X}_i ($\mu\text{g/L}$)		15.6	391	
标准偏差 S_i ($\mu\text{g/L}$)		—	27	
相对标准偏差 $RSD_i\%$		—	6.9	

表 2-2-5 固体废物浸出液中钡精密度测试数据（电热板法）

验证单位：辽宁省环境监测实验中心

测试日期：2013.7.16

平行样编号		样品D（土壤）浸出液稀释25倍测定值	样品D（土壤）浸出液折算值	备注
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	21.9	548	
	2	21.1	528	
	3	21.7	543	
	4	20.3	508	
	5	22.4	560	
	6	21.1	528	
平均值 \bar{X}_i ($\mu\text{g/L}$)		21.4	536	
标准偏差 S_i ($\mu\text{g/L}$)		—	18	
相对标准偏差 $RSD_i\%$		—	3.4	

表 2-2-6 固体废物浸出液中钡精密度测试数据（电热板法）

验证单位：重庆市环境监测中心

测试日期：2013.7.4

平行样编号		样品D（土壤）浸出液稀释25倍测定值	样品D（土壤）浸出液折算值	备注
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	20.5	512	
	2	20.7	518	
	3	20.6	515	
	4	20.8	520	
	5	20.8	520	
	6	21.0	525	
平均值 \bar{X}_i ($\mu\text{g/L}$)		20.7	518	
标准偏差 S_i ($\mu\text{g/L}$)		—	4.5	
相对标准偏差 $RSD_i\%$		—	0.87	

表 2-2-7 固体废物浸出液中钡精密度测试数据（电热板法）

验证单位：广州市环境监测中心站

测试日期：2013.8.14

平行样编号		样品D（土壤）浸出液 稀释25倍测定值	样品D（土壤）浸出 液折算值	备注
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	17.2	430	
	2	17.5	438	
	3	17.0	425	
	4	17.8	445	
	5	18.1	452	
	6	17.3	432	
平均值 \bar{X}_i ($\mu\text{g/L}$)		17.5	437	
标准偏差 S_i ($\mu\text{g/L}$)		——	10	
相对标准偏差 $RSD_i\%$		——	2.3	

表 2-2-8 固体废物浸出液中钡精密度测试数据（微波法）

验证单位：广东省环境监测中心

测试日期：2013.7.5

平行样编号		样品D（土壤）浸出 液稀释25倍测定值	样品D（土壤）浸出 液折算值	备注
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	17.5	438	
	2	17.8	445	
	3	17.1	428	
	4	18.2	455	
	5	17.3	433	
	6	17.3	433	
平均值 \bar{X}_i ($\mu\text{g/L}$)		17.5	439	
标准偏差 S_i ($\mu\text{g/L}$)		——	9.9	
相对标准偏差 $RSD_i\%$		——	2.3	

表 2-2-9 固体废物浸出液中钡精密度测试数据（微波法）

验证单位：四川省环境监测总站

测试日期：2013.7.11

平行样编号		样品D（土壤）浸出 液稀释25倍测定值	样品D（土壤） 浸出液折算值	备注
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	19.8	502	
	2	20.1	510	
	3	19.0	482	
	4	18.7	474	
	5	18.8	477	
	6	18.1	459	

平均值 \bar{X}_i ($\mu\text{g/L}$)	19.1	484	
标准偏差 S_i ($\mu\text{g/L}$)	—	19	
相对标准偏差 $RSD_i\%$	—	3.9	

表 2-2-10 固体废物浸出液中钡精密度测试数据（微波法）

验证单位：河南省环境监测中心

测试日期：2013.7.16

平行样编号		样品D（土壤）浸出液稀释25倍测定值	样品D（土壤）浸出液折算值	备注
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	17.6	440	
	2	17.7	442	
	3	18.8	470	
	4	17.5	438	
	5	17.4	436	
	6	18.2	456	
平均值 \bar{X}_i ($\mu\text{g/L}$)		17.9	447	
标准偏差 S_i ($\mu\text{g/L}$)		—	13	
相对标准偏差 $RSD_i\%$		—	2.9	

表 2-2-11 固体废物浸出液中钡精密度测试数据（微波法）

验证单位：南昌市环境监测站

测试日期：2013.7.7

平行样编号		样品D（土壤）浸出液稀释25倍测定值	样品D（土壤）浸出液折算值	备注
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	19.3	482	
	2	20.9	522	
	3	18.8	470	
	4	20.2	505	
	5	21.4	535	
	6	19.2	480	
平均值 \bar{X}_i ($\mu\text{g/L}$)		20.0	499	
标准偏差 S_i ($\mu\text{g/L}$)		—	26	
相对标准偏差 $RSD_i\%$		—	5.2	

表 2-2-12 固体废物浸出液中钡精密度测试数据（微波法）

验证单位：辽宁省环境监测实验中心

测试日期：2013.7.16

平行样编号		样品D（土壤）浸出液稀释25倍测定值	样品D（土壤）浸出液折算值	备注
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	7.91	494	浸出液消解时取20 ml, 定容至
	2	9.18	574	
	3	8.91	557	

	4	8.58	536
	5	7.68	480
	6	8.82	551
平均值 \bar{X}_i ($\mu\text{g/L}$)		8.51	532
标准偏差 S_i ($\mu\text{g/L}$)		—	37
相对标准偏差 $RSD_i\%$		—	7.0

表 2-2-13 固体废物浸出液中钡精密度测试数据（微波法）

验证单位：广州市环境监测中心站

测试日期：2013.8.14

平行样编号	样品D（土壤）浸出液稀释25倍测定值	样品D（土壤）浸出液折算值	备注
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	17.8	445
	2	18.0	450
	3	18.3	458
	4	17.9	448
	5	18.2	455
	6	18.6	465
平均值 \bar{X}_i ($\mu\text{g/L}$)	18.1	454	
标准偏差 S_i ($\mu\text{g/L}$)	—	7.3	
相对标准偏差 $RSD_i\%$	—	1.6	

2.3. 浸出液方法准确度测试数据

各验证单位对统一样品 D 进行了浸出液方法准确度加标回收验证，浸出液方法精密度的数据作为加标前实测值填入表 2-3-1 至表 2-3-13 中。电热板法浸出液准确度验证数据见表 2-3-1 至表 2-3-7；微波法浸出液准确度验证数据见表 2-3-8 至表 2-3-13。

表2-3-1 固体废物浸出液中钡加标测试数据（电热板法）

验证单位：广东省环境监测中心

测试日期：2013.7.4

平行样编号	样品D（土壤）浸出液稀释25倍测定值 ($\mu\text{g/L}$)	样品D（土壤）浸出液加标后测定值 ($\mu\text{g/L}$)
1	16.4	35.7
2	17.0	36.2
3	17.4	38.2
4	17.1	37.2
5	16.9	35.9
6	16.5	36.2
平均值	16.9	36.6
加标量 ($\mu\text{g/L}$)	20	
加标回收率 (%)	98.5	

表2-3-2 固体废物浸出液中钡加标测试数据（电热板法）

验证单位：四川省环境监测总站
测试日期：2013.7.11

平行样编号	样品D（土壤）浸出液稀释 25倍测定值（ $\mu\text{g/L}$ ）	样品D（土壤）浸出液加标 后测定值（ $\mu\text{g/L}$ ）
1	20.1	42.6
2	20.5	42.7
3	21.3	43.2
4	22.0	43.6
5	21.1	43.2
6	21.7	44.0
平均值	21.1	43.2
加标量（ $\mu\text{g/L}$ ）	20	
加标回收率（%）	110	

表2-3-3 固体废物浸出液中钡加标测试数据（电热板法）

验证单位：河南省环境监测中心
测试日期：2013.7.8

平行样编号	样品D（土壤）浸出液稀 释25倍测定值（ $\mu\text{g/L}$ ）	样品D（土壤）浸出液 加标后测定值（ $\mu\text{g/L}$ ）
1	19.9	39.6
2	19.1	40.7
3	20.1	36.6
4	19.5	37.5
5	20.6	37.8
6	21.8	38.2
平均值	20.2	38.4
加标量（ $\mu\text{g/L}$ ）	20	
加标回收率（%）	91.0	

表2-3-4 固体废物浸出液中钡加标测试数据（电热板法）

验证单位：南昌市环境监测站
测试日期：2013.7.4

平行样编号	样品D（土壤）浸出液 稀释12.5倍测定值 （ $\mu\text{g/L}$ ）	样品D（土壤）浸出液加标后 测定值（ $\mu\text{g/L}$ ）
1	32.4	49.2
2	30.8	46.7
3	28.5	43.8
4	33.7	51.2
5	29.1	43.2
6	33.2	47.4
平均值	31.3	46.9
加标量（ $\mu\text{g/L}$ ）	20	
加标回收率（%）	78.0	

表2-3-5 固体废物浸出液中钡加标测试数据（电热板法）

验证单位：辽宁省环境监测实验中心
测试日期：2013.7.12

平行样编号	样品D（土壤）浸出液 稀释25倍测定值（ $\mu\text{g/L}$ ）	样品D（土壤）浸出液 加标后测定值（ $\mu\text{g/L}$ ）
1	21.9	41.4
2	21.1	42.7
3	21.7	41.0
4	20.3	39.0
5	22.4	42.7
6	21.1	39.3
平均值	21.4	41.0
加标量（ $\mu\text{g/L}$ ）	20	
加标回收率（%）	98.0	

表2-3-6 固体废物浸出液中钡加标测试数据（电热板法）

验证单位：重庆市环境监测中心
测试日期：2013.7.4

平行样编号	样品D（土壤）浸出液 稀释25倍测定值（ $\mu\text{g/L}$ ）	样品D（土壤）浸出液 加标后测定值（ $\mu\text{g/L}$ ）
1	20.5	39.0
2	20.7	38.7
3	20.6	39.1
4	20.8	40.4
5	20.8	39.5
6	21.0	39.1
平均值	20.7	39.3
加标量（ $\mu\text{g/L}$ ）	20	
加标回收率（%）	93.0	

表2-3-7 固体废物浸出液中钡加标测试数据（电热板法）

验证单位：广州市环境监测中心站
测试日期：2013.8.14

平行样编号	样品D（土壤）浸出液 稀释25倍测定值（ $\mu\text{g/L}$ ）	样品D（土壤）浸出液 加标后测定值（ $\mu\text{g/L}$ ）
1	17.2	38.3
2	17.5	36.8
3	17.0	37.5
4	17.8	38.1
5	18.1	37.6
6	17.3	36.5
平均值	17.5	37.5
加标量（ $\mu\text{g/L}$ ）	20	
加标回收率（%）	100	

表2-3-8 固体废物浸出液中钡加标测试数据（微波法）

验证单位：广东省环境监测中心

测试日期：2013.7.3

平行样编号	样品D（土壤）浸出液 稀释25倍测定值（ $\mu\text{g/L}$ ）	样品D（土壤）浸出液加标后测定 值（ $\mu\text{g/L}$ ）
1	17.5	38.9
2	17.8	38.1
3	17.1	36.2
4	18.2	37.2
5	17.3	35.1
6	17.3	36.2
平均值	17.5	37.0
加标量（ $\mu\text{g/L}$ ）	20	
加标回收率（%）	97.5	

表2-3-9 固体废物浸出液中钡加标测试数据（微波法）

验证单位：四川省环境监测总站

测试日期：2013.7.11

平行样编号	样品D（土壤）浸出液 稀释25倍测定值（ $\mu\text{g/L}$ ）	样品D（土壤）浸出液加标后测定 值（ $\mu\text{g/L}$ ）
1	19.8	39.1
2	20.1	39.2
3	19.0	38.9
4	18.7	39.7
5	18.8	39.2
6	18.1	39.1
平均值	19.1	39.2
加标量（ $\mu\text{g/L}$ ）	20	
加标回收率（%）	100	

表2-3-10 固体废物浸出液中钡加标测试数据（微波法）

验证单位：河南省环境监测中心

测试日期：2013.7.8

平行样编号	样品D（土壤）浸出液 稀释25倍测定值（ $\mu\text{g/L}$ ）	样品D（土壤）浸出液 加标后测定值（ $\mu\text{g/L}$ ）
1	17.2	35.4
2	21.0	44.2
3	20.1	37.5
4	21.0	43.8
5	16.4	30.8
6	15.8	32.8
平均值	18.6	37.4
加标量（ $\mu\text{g/L}$ ）	20	
加标回收率（%）	94.0	

表2-3-11 固体废物浸出液中钡加标测试数据（微波法）

验证单位：南昌市环境监测站

测试日期：2013. 7. 7

平行样编号	样品D（土壤）浸出液 稀释12.5倍测定值 （ $\mu\text{g/L}$ ）	样品D（土壤）浸出液加标 后测定值（ $\mu\text{g/L}$ ）
1	38.6	53.2
2	41.8	57.7
3	37.6	53.1
4	40.4	54.5
5	42.8	60.2
6	38.3	55.3
平均值	39.9	55.7
加标量（ $\mu\text{g/L}$ ）	20	
加标回收率（%）	79.0	

表2-3-12 固体废物浸出液中钡加标测试数据（微波法）

验证单位：辽宁省环境监测实验中心

测试日期：2013. 7. 12

平行样编号	样品D（土壤）浸出液 稀释25倍测定值（ $\mu\text{g/L}$ ）	样品D（土壤）浸出液 加标后测定值（ $\mu\text{g/L}$ ）
1	7.91	29.9
2	9.18	28.6
3	8.91	28.5
4	8.58	27.7
5	7.68	28.4
6	8.82	26.2
平均值	8.51	28.2
加标量（ $\mu\text{g/L}$ ）	20	
加标回收率（%）	98.4	

表2-3-13 固体废物浸出液中钡加标测试数据（微波法）

验证单位：广州市环境监测中心站

测试日期：2013. 8. 14

平行样编号	样品D（土壤）浸出液 稀释25倍测定值（ $\mu\text{g/L}$ ）	样品D（土壤）浸出液加标后 测定值（ $\mu\text{g/L}$ ）
1	17.8	38.4
2	18.0	37.6
3	18.3	38.2
4	17.9	37.5
5	18.2	39.1
6	18.6	38.9
平均值	18.1	38.3
加标量（ $\mu\text{g/L}$ ）	20	
加标回收率（%）	101	

2.4 全消解方法检出限、测定下限测试数据

各验证单位使用全程空白，依据分析方法测定并计算方法检出限。按照称量质量0.1 g，定容体积250 ml计算折算浓度。

全消解电热板法方法检出限、测定下限验证数据见表2-4-1至表2-4-7，微波法验证数据见表2-4-8至表2-4-13。

表2-4-1 固体废物钡全消解方法检出限、测定下限测试数据表（电热板法）

验证单位：广东省环境监测中心

批次	测试日期	编号	测定值 (μg/L)	平均值 (μg/L)	折算浓度 (mg/kg)
第一次	2013.6.24	1	1.401	1.336	3.34
		2	1.228		
		3	1.379		
第二次	2013.6.25	1	1.250	0.955	2.39
		2	0.905		
		3	0.711		
第三次	2013.6.26	1	0.453	0.589	1.47
		2	0.474		
		3	0.841		
第四次	2013.6.27	1	0.668	0.589	1.47
		2	0.625		
		3	0.474		
第五次	2013.6.28	1	0.582	0.582	1.45
		2	0.668		
		3	0.496		
第六次	2013.7.1	1	0.388	0.374	0.93
		2	0.431		
		3	0.302		
第七次	2013.7.2	1	0.366	0.388	0.97
		2	0.323		
		3	0.474		
平均值 \bar{X}_i			---	0.688	1.72
标准偏差 S_i			---	---	0.86
t值 (p=0.990, v=6)			---	---	3.143 (无量纲)
检出限			---	---	2.7
测定下限 (检出限的4倍)			---	---	11

表2-4-2 固体废物钡全消解方法检出限、测定下限测试数据表（电热板法）

验证单位：四川省环境监测总站

批次	测试日期	编号	测定值 (μg/L)	平均值 (μg/L)	折算浓度 (mg/kg)
第一次	2013.7.2	1	1.61	1.67	4.18

		2	1.70		
		3	1.71		
第二次	2013.7.3	1	1.60	1.58	3.95
		2	1.58		
		3	1.55		
第三次	2013.7.4	1	1.72	1.67	4.18
		2	1.70		
		3	1.59		
第四次	2013.7.5	1	1.81	1.76	4.40
		2	1.70		
		3	1.77		
第五次	2013.7.8	1	1.72	1.66	4.15
		2	1.68		
		3	1.59		
第六次	2013.7.9	1	1.55	1.59	3.98
		2	1.60		
		3	1.61		
第七次	2013.7.10	1	1.71	1.65	4.12
		2	1.58		
		3	1.66		
平均值 \bar{X}_i			—	1.65	4.14
标准偏差 S_i			—	—	0.15
t值 (p=0.990, v=6)			—	—	3.143 (无量纲)
检出限			—	—	0.47
测定下限			—	—	1.9

表2-4-3 固体废物钒全消解方法检出限、测定下限测试数据表（电热板法）

验证单位：河南省环境监测中心

批次	测试日期	编号	测定值 (μg/L)	平均值 (μg/L)	折算浓度 (mg/kg)
第一次	2013.7.10	1	5.93	5.84	14.6
		2	6.15		
		3	5.44		
第二次	2013.7.11	1	8.17	7.17	17.8
		2	6.77		
		3	6.58		
第三次	2013.7.12	1	7.04	6.28	15.7
		2	5.98		
		3	5.82		
第四次	2013.7.13	1	5.72	5.88	14.7
		2	5.77		
		3	6.16		

第五次	2013.7.14	1	7.18	7.33	18.3
		2	7.89		
		3	6.93		
第六次	2013.7.15	1	5.47	4.95	12.4
		2	4.51		
		3	4.86		
第七次	2013.7.16	1	5.58	3.97	9.92
		2	3.25		
		3	3.08		
平均值 \bar{X}_i			—	5.92	14.8
标准偏差 S_i			—	—	2.9
t值 (p=0.990, v=6)			—	—	3.143 (无量纲)
检出限			—	—	9.1
测定下限			—	—	36

表2-4-4 固体废物钡全消解方法检出限、测定下限测试数据表（电热板法）

验证单位：南昌市环境监测站

批次	测试日期	编号	测定值 (μg/L)	平均值 (μg/L)	折算浓度 (mg/kg)
第一次	2013.7.8	1	6.52	6.45	16.1
		2	6.56		
		3	6.27		
第二次	2013.7.9	1	6.25	6.34	15.8
		2	6.30		
		3	6.47		
第三次	2013.7.10	1	6.23	6.35	15.9
		2	6.43		
		3	6.39		
第四次	2013.7.11	1	6.22	6.20	15.5
		2	6.26		
		3	6.11		
第五次	2013.7.12	1	6.09	6.28	15.7
		2	6.18		
		3	6.57		
第六次	2013.7.13	1	6.11	6.18	15.4
		2	6.18		
		3	6.25		
第七次	2013.7.14	1	6.44	6.31	15.8
		2	6.32		
		3	6.16		
平均值 \bar{X}_i			—	6.30	15.7

标准偏差 S_i	——	——	0.24
t值 (p=0.990, v=6)	——	——	3.143 (无量纲)
检出限	——	——	0.75
测定下限	——	——	3.0

表2-4-5 固体废物钡全消解方法检出限、测定下限测试数据表（电热板法）

验证单位：辽宁省环境监测实验中心

批次	测试日期	编号	测定值 (μg/L)	平均值 (μg/L)	折算浓度 (mg/kg)
第一次	2013.7.11	1	8.35	8.04	20.1
		2	7.78		
		3	7.98		
第二次	2013.7.12	1	6.82	7.05	17.6
		2	7.21		
		3	7.12		
第三次	2013.7.15	1	9.01	9.01	22.5
		2	8.89		
		3	9.12		
第四次	2013.7.16	1	8.12	8.18	20.4
		2	8.27		
		3	8.15		
第五次	2013.7.17	1	6.51	7.18	18.0
		2	7.12		
		3	7.92		
第六次	2013.7.18	1	9.12	8.84	22.1
		2	8.50		
		3	8.91		
第七次	2013.7.19	1	8.13	7.38	18.4
		2	7.93		
		3	6.08		
平均值 \bar{X}_i			——	7.95	19.9
标准偏差 S_i			——	——	2.0
t值 (p=0.990, v=6)			——	——	3.143 (无量纲)
检出限			——	——	6.3
测定下限			——	——	25

表2-4-6 固体废物钡全消解方法检出限、测定下限测试数据表（电热板法）

验证单位：重庆市环境监测中心

批次	测试日期	编号	测定值 (μg/L)	平均值 (μg/L)	折算浓度 (mg/kg)
----	------	----	------------	------------	--------------

第一次	2013. 7. 8	1	9. 39	9. 17	22. 9
		2	9. 30		
		3	8. 81		
第二次	2013. 7. 9	1	11. 4	10. 0	25. 0
		2	9. 56		
		3	9. 12		
第三次	2013. 7. 10	1	9. 37	9. 38	23. 4
		2	9. 34		
		3	9. 43		
第四次	2013. 7. 11	1	9. 28	9. 85	24. 6
		2	8. 86		
		3	11. 4		
第五次	2013. 7. 12	1	9. 57	9. 35	23. 4
		2	9. 10		
		3	9. 39		
第六次	2013. 7. 13	1	9. 33	9. 32	23. 3
		2	9. 38		
		3	9. 25		
第七次	2013. 7. 14	1	8. 85	9. 93	24. 8
		2	11. 4		
		3	9. 55		
平均值 \bar{X}_i			—	9. 57	23. 9
标准偏差 S_i			—	—	0. 85
t值 (p=0.990, v=6)			—	—	3. 143 (无量纲)
检出限			—	—	2. 7
测定下限			—	—	11

表2-4-7 固体废物钡全消解方法检出限、测定下限测试数据表（电热板法）

验证单位：广州市环境监测中心站

批次	测试日期	编号	测定值 (μg/L)	平均值 (μg/L)	折算浓度 (mg/kg)
第一次	2013. 8. 5	1	1. 132	1. 147	2. 87
		2	1. 362		
		3	0. 947		
第二次	2013. 8. 6	1	0. 958	1. 049	2. 62
		2	1. 163		
		3	1. 027		
第三次	2013. 8. 7	1	0. 876	0. 959	2. 40
		2	0. 974		
		3	1. 026		
第四次	2013. 8. 8	1	1. 067	1. 146	2. 86
		2	1. 135		

		3	1.235		
第五次	2013.8.9	1	1.087	0.962	2.41
		2	0.865		
		3	0.934		
第六次	2013.8.12	1	0.952	1.058	2.64
		2	1.078		
		3	1.144		
第七次	2013.8.13	1	1.096	1.115	2.79
		2	1.087		
		3	1.162		
平均值 \bar{X}_i			—	1.06	2.65
标准偏差 S_i			—	—	0.20
t值 (p=0.990, v=6)			—	—	3.143 (无量纲)
检出限			—	—	0.63
测定下限			—	—	2.5

表2-4-8 固体废物钡全消解方法检出限、测定下限测试数据表（微波法）

验证单位：广东省环境监测中心

批次	测试日期	编号	测定值 (μg/L)	平均值 (μg/L)	折算浓度 (mg/kg)
第一次	2013.6.24	1	0.388	0.503	1.26
		2	0.603		
		3	0.517		
第二次	2013.6.25	1	0.647	0.625	1.56
		2	0.733		
		3	0.496		
第三次	2013.6.26	1	0.517	0.697	1.74
		2	0.733		
		3	0.841		
第四次	2013.6.27	1	0.711	0.740	1.85
		2	0.841		
		3	0.668		
第五次	2013.6.28	1	0.711	0.790	1.98
		2	0.905		
		3	0.754		
第六次	2013.7.1	1	0.797	0.654	1.63
		2	0.560		
		3	0.603		
第七次	2013.7.2	1	0.862	0.805	2.01
		2	0.819		
		3	0.733		
平均值 \bar{X}_i			—	0.690	1.72

标准偏差 S_i	—	—	0.26
t值 ($p=0.990, v=6$)	—	—	3.143 (无量纲)
检出限	—	—	0.82
测定下限	—	—	3.3

表2-4-9 固体废物钡全消解方法检出限、测定下限测试数据表（微波法）

验证单位：四川省环境监测总站

批次	测试日期	编号	测定值 ($\mu\text{g/L}$)	平均值 ($\mu\text{g/L}$)	折算浓度 (mg/kg)
第一次	2013.7.2	1	0.581	0.527	1.32
		2	0.499		
		3	0.501		
第二次	2013.7.3	1	0.388	0.404	1.01
		2	0.391		
		3	0.433		
第三次	2013.7.4	1	0.412	0.447	1.12
		2	0.500		
		3	0.428		
第四次	2013.7.5	1	0.399	0.401	1.00
		2	0.391		
		3	0.412		
第五次	2013.7.8	1	0.441	0.387	0.968
		2	0.410		
		3	0.311		
第六次	2013.7.9	1	0.321	0.333	0.832
		2	0.301		
		3	0.378		
第七次	2013.7.10	1	0.391	0.375	0.938
		2	0.403		
		3	0.332		
平均值 \bar{X}_i			—	0.410	1.03
标准偏差 S_i			—	—	0.16
t值 ($p=0.990, v=6$)			—	—	3.143 (无量纲)
检出限			—	—	0.50
测定下限			—	—	2.0

表2-4-10 固体废物钡全消解方法检出限、测定下限测试数据表（微波法）

验证单位：河南省环境监测中心

批次	测试日期	编号	测定值 ($\mu\text{g/L}$)	平均值 ($\mu\text{g/L}$)	折算浓度 (mg/kg)
第一次	2013.7.10	1	7.52	6.96	17.4
		2	6.32		
		3	7.05		

第二次	2013.7.11	1	7.69	6.4	16.0
		2	5.4		
		3	6.12		
第三次	2013.7.12	1	4.86	5.80	14.5
		2	6.12		
		3	6.41		
第四次	2013.7.13	1	6.31	7.29	18.2
		2	8.4		
		3	7.15		
第五次	2013.7.14	1	5.52	5.3	13.2
		2	4.5		
		3	5.88		
第六次	2013.7.15	1	5.62	6.54	16.4
		2	6.68		
		3	7.32		
第七次	2013.7.16	1	6.27	5.75	14.4
		2	5.92		
		3	5.07		
平均值 \bar{X}_i			—	6.29	15.7
标准偏差 S_i			—	—	1.8
t值 (p=0.990, v=6)			—	—	3.143 (无量纲)
检出限			—	—	5.7
测定下限			—	—	23

表2-4-11 固体废物钡全消解方法检出限、测定下限测试数据表（微波法）

验证单位：南昌市环境监测站

批次	测试日期	编号	测定值 (μg/L)	平均值 (μg/L)	折算浓度 (mg/kg)
第一次	2013. 7. 9	1	7. 02	7. 06	17. 6
		2	7. 11		
		3	7. 06		
第二次	2013. 7. 10	1	7. 22	7. 19	18. 0
		2	7. 19		
		3	7. 16		
第三次	2013. 7. 11	1	6. 99	6. 99	17. 5
		2	6. 87		
		3	7. 12		
第四次	2013. 7. 12	1	7. 03	7. 09	17. 7
		2	7. 36		
		3	6. 87		
第五次	2013. 7. 13	1	6. 89	7. 07	17. 7
		2	7. 00		

		3	7.32		
第六次	2013.7.14	1	6.77	6.90	17.2
		2	6.83		
		3	7.10		
第七次	2013.7.15	1	6.93	6.95	17.4
		2	6.89		
		3	7.02		
平均值 \bar{X}_i			---	7.04	17.6
标准偏差 S_i			---	---	0.25
t值 (p=0.990, v=6)			---	---	3.143 (无量纲)
检出限			---	---	0.79
测定下限			---	---	3.2

表2-4-12 固体废物钡全消解方法检出限、测定下限测试数据表（微波法）

验证单位：辽宁省环境监测实验中心

批次	测试日期	编号	测定值 (μg/L)	平均值 (μg/L)	折算浓度 (mg/kg)
第一次	2013.7.11	1	3.53	3.60	9.00
		2	3.19		
		3	4.08		
第二次	2013.7.12	1	3.11	3.34	8.35
		2	2.48		
		3	4.44		
第三次	2013.7.15	1	4.63	4.22	10.6
		2	3.81		
		3	4.23		
第四次	2013.7.16	1	4.75	5.30	13.3
		2	5.52		
		3	5.63		
第五次	2013.7.17	1	4.18	4.05	10.1
		2	3.95		
		3	4.02		
第六次	2013.7.18	1	3.15	3.28	8.20
		2	2.98		
		3	3.72		
第七次	2013.7.19	1	5.02	4.88	12.2
		2	4.85		
		3	4.76		

平均值 \bar{X}_i	—	4.10	10.2
标准偏差 S_i	—	—	1.9
t值 (p=0.990, v=6)	—	—	3.143 (无量纲)
检出限	—	—	6.0
测定下限	—	—	24

表2-4-13 固体废物钡全消解方法检出限、测定下限测试数据表（微波法）

验证单位：广州市环境监测中心站

批次	测试日期	编号	测定值 (μg/L)	平均值 (μg/L)	折算浓度 (mg/kg)
第一次	2013. 8. 5	1	0. 825	0.791	1.98
		2	0. 736		
		3	0. 812		
第二次	2013. 8. 6	1	0. 862	0.796	1.99
		2	0. 748		
		3	0.778		
第三次	2013. 8. 7	1	0. 674	0.668	1.67
		2	0. 598		
		3	0. 732		
第四次	2013. 8. 8	1	0. 895	0.905	2.26
		2	0. 946		
		3	0. 874		
第五次	2013. 8. 9	1	0. 832	0.890	2.22
		2	0. 896		
		3	0. 941		
第六次	2013. 8. 12	1	0. 789	0.831	2.08
		2	0. 862		
		3	0. 841		
第七次	2013. 8. 13	1	0. 831	0.879	2.20
		2	0. 963		
		3	0. 842		
平均值 \bar{X}_i		—	—	0. 820	2. 06
标准偏差 S_i		—	—	—	0. 20
t值 (p=0. 990, v=6)		—	—	—	3. 143 (无量纲)
检出限		—	—	—	0. 63
测定下限		—	—	—	2. 5

2. 5. 全消解方法精密度测试数据

各验证单位对统一样品E进行全消解方法精密度验证。电热板法全消解精密度验证数据见表2-5-1至表2-5-7；微波法全消解精密度验证数据见表2-5-8至表2-5-13。

表2-5-1 固体废物钡全消解方法精密度测试数据（电热板法）

验证单位：广东省环境监测中心

测试日期：2013.7.5

平行样编号	样品量 (g)	样品E测定值 (μg/L)	样品E测定值 (mg/kg)	备注
1	0.1062	45.7	108	
2	0.1058	43.9	104	
3	0.1063	46.2	109	
4	0.1126	47.8	106	
5	0.1050	49.6	118	
6	0.1020	41.3	101	
平均值 \bar{X}_i	—	45.8	108	
标准偏差 S_i	—	—	5.8	
相对标准偏差 $RSD_i\%$	—	—	5.4	

表2-5-2 固体废物钡全消解方法精密度测试数据（电热板法）

验证单位：四川省环境监测总站

测试日期：2013.7.11

平行样编号	样品量 (g)	样品E测定值 (μg/L)	样品E测定值 (mg/kg)	备注
1	0.1058	45.6	109	
2	0.1078	45.7	107	
3	0.1044	46.4	112	
4	0.1060	45.8	109	
5	0.1047	45.2	109	
6	0.1033	44.9	109	
平均值 \bar{X}_i	—	45.6	108	
标准偏差 S_i	—	—	1.6	
相对标准偏差 $RSD_i\%$	—	—	1.5	

表2-5-3 固体废物钡全消解方法精密度测试数据（电热板法）

验证单位：河南省环境监测中心

测试日期：2013.7.16

平行样编号	样品量 (g)	样品 E 测定值 (μg/L)	样品 E 测定值 (mg/kg)	备注
1	0.1116	11.2	125	样品测定前 稀释 5 倍
2	0.1004	8.80	110	
3	0.1011	9.40	116	
4	0.1123	9.50	106	
5	0.1026	10.7	131	
6	0.1027	8.80	107	

平均值 \bar{X}_i	—	9.7	116	
标准偏差 S_i	—	—	10	
相对标准偏差 RSD %	—	—	8.6	

表2-5-4 固体废物钡全消解方法精密度测试数据（电热板法）

验证单位：南昌市环境监测站

测试日期：2013.7.8

平行样编号	样品量 (g)	样品E测定值 ($\mu\text{g/L}$)	样品E测定值 (mg/kg)	备注
1	0.1011	42.3	105	
2	0.1121	50.2	112	
3	0.1047	49.8	119	
4	0.1038	43.8	105	
5	0.1024	52.1	127	
6	0.1059	51.7	122	
平均值 \bar{X}_i	—	48.3	115	
标准偏差 S_i	—	—	9.1	
相对标准偏差 RSD _i %	—	—	7.9	

表2-5-5 固体废物钡全消解方法精密度测试数据（电热板法）

验证单位：辽宁省环境监测实验中心

测试日期：2013.7.15

平行样编号	样品量 (g)	样品E测定值 ($\mu\text{g/L}$)	样品E测定值 (mg/kg)	备注
1	0.1001	9.13	114	样品测定 前稀释5倍
2	0.1004	8.82	110	
3	0.1008	9.55	118	
4	0.1003	8.87	111	
5	0.1001	9.73	122	
6	0.1000	9.49	119	
平均值 \bar{X}_i	—	9.27	116	
标准偏差 S_i	—	—	4.8	
相对标准偏差 RSD _i %	—	—	4.1	

表2-5-6 固体废物钡全消解方法精密度测试数据（电热板法）

验证单位：重庆市环境监测中心

测试日期：2013.7.5

平行样编号	样品量 (g)	样品E测定值 ($\mu\text{g/L}$)	样品E测定值 (mg/kg)	备注
1	0.1002	47.6	119	
2	0.0997	43.6	109	

3	0.1004	42.1	105	
4	0.0998	43.8	110	
5	0.0998	41.9	105	
6	0.1003	44.9	112	
平均值 \bar{X}_i	—	44.0	110	
标准偏差 S_i	—	—	5.2	
相对标准偏差 $RSD_i\%$	—	—	4.7	

表2-5-7 固体废物钒全消解方法精密度测试数据（电热板法）

验证单位：广州市环境监测中心站

测试日期：2013.8.14

平行样编号	样品量 (g)	样品E测定值 ($\mu\text{g/L}$)	样品E测定值 (mg/kg)	备注
1	0.1067	46.2	108	
2	0.1038	45.3	109	
3	0.1047	45.9	110	
4	0.1124	47.1	105	
5	0.1087	46.8	108	
6	0.1025	45.3	111	
平均值 \bar{X}_i	—	46.1	108	
标准偏差 S_i	—	—	1.9	
相对标准偏差 $RSD_i\%$	—	—	1.8	

表2-5-8 固体废物钒全消解方法精密度测试数据（微波法）

验证单位：广东省环境监测中心

测试日期：2013.7.5

平行样编号	样品量 (g)	样品E测定值 ($\mu\text{g/L}$)	样品E测定值 (mg/kg)	备注
1	0.1050	48.2	115	
2	0.1017	45.6	112	
3	0.1029	44.4	108	
4	0.1020	45.5	112	
5	0.1074	45.1	105	
6	0.1049	45.0	107	
平均值 \bar{X}_i	—	45.6	110	
标准偏差 S_i	—	—	3.8	
相对标准偏差 $RSD_i\%$	—	—	3.5	

表2-5-9 固体废物钒全消解方法精密度测试数据（微波法）

验证单位：四川省环境监测总站

测试日期：2013.7.11

平行样编号	样品量 (g)	样品E测定值 ($\mu\text{g/L}$)	样品E测定值 (mg/kg)	备注
1	0.1028	46.6	113	
2	0.1098	46.7	106	
3	0.1074	47.1	110	
4	0.1071	46.8	110	
5	0.1107	45.7	103	
6	0.1073	45.9	107	
平均值 \bar{X}_i	—	46.5	108	
标准偏差 S_i	—	—	3.5	
相对标准偏差 $RSD_i\%$	—	—	3.2	

表2-5-10 固体废物钡全消解方法精密度测试数据（微波法）

验证单位：河南省环境监测中心

测试日期：2013.7.16

平行样编号	样品量 (g)	样品E测定值 ($\mu\text{g/L}$)	样品E测定值 (mg/kg)	备注
1	0.1094	11.1	127	样品测定前 稀释5倍
2	0.1044	9.00	108	
3	0.1071	9.70	113	
4	0.1032	9.80	119	
5	0.1146	11.7	128	
6	0.1062	10.3	121	
平均值 \bar{X}_i	—	10.3	119	
标准偏差 S_i	—	—	7.8	
相对标准偏差 $RSD_i\%$	—	—	6.6	

表2-5-11 固体废物钡全消解方法精密度测试数据（微波法）

验证单位：南昌市环境监测站

测试日期：2013.7.9

平行样编号	样品量 (g)	样品E测定值 ($\mu\text{g/L}$)	样品E测定值 (mg/kg)	备注
1	0.1047	45.2	108	
2	0.1039	45.4	109	
3	0.1093	53.2	122	
4	0.1066	46.9	110	
5	0.1074	57.3	133	
6	0.1027	47.3	115	
平均值 \bar{X}_i	—	49.2	116	
标准偏差 S_i	—	—	9.7	
相对标准偏差 $RSD_i\%$	—	—	8.4	

表2-5-12 固体废物钡全消解方法精密度测试数据（微波法）

验证单位：辽宁省环境监测实验中心

测试日期：2013.7.16

平行样编号	样品量 (g)	样品E测定值 (μg/L)	样品E测定值 (mg/kg)	备注
1	0.1001	9.69	121	样品测定 前稀释5倍
2	0.1004	10.6	132	
3	0.1008	10.5	130	
4	0.1003	10.5	131	
5	0.1001	9.04	113	
6	0.1000	8.93	112	
平均值 \bar{X}_i	—	9.9	123	
标准偏差 S_i	—	—	9.2	
相对标准偏差 $RSD_i\%$	—	—	7.5	

表2-5-13 固体废物钡全消解方法精密度测试数据（微波法）

验证单位：广州市环境监测中心站

测试日期：2013.8.14

平行样编号	样品量 (g)	样品E测定值 (μg/L)	样品E测定值 (mg/kg)	备注
1	0.1074	47.2	110	
2	0.1083	47.9	111	
3	0.1125	48.6	108	
4	0.1138	49.2	108	
5	0.1062	47.6	112	
6	0.1175	48.5	103	
平均值 \bar{X}_i	—	48.2	109	
标准偏差 S_i	—	—	3.2	
相对标准偏差 $RSD_i\%$	—	—	2.9	

2.6. 全消解方法准确度测试数据

全消解方法准确度使用标准样品GSS-4、GSS-5测试和对统一样品E进行加标回收验证。

2.6.1 标准样品测试

各验证单位对标准样品 GSS-4、GSS-5 进行全消解方法准确度验证。标准样品 GSS-4 电热板法验证数据见表 2-6-1 至表 2-6-7；微波法验证数据见表 2-6-8 至表 2-6-13；标准样品 GSS-5 电热板法验证数据见表 2-6-14 至表 2-6-20；微波法验证数据见表 2-6-21 至表 2-6-26。

表2-6-1 GSS-4 标准样品测试数据（电热板法）

验证单位：广东省环境监测中心

测试日期：2013.7.5

平行样编号	样品量 (g)	GSS-4测定值 (μg/L)	GSS-4测定值 (mg/kg)	备注
-------	---------	-----------------	------------------	----

1	0.1046	85.5	204	
2	0.1016	89.5	220	
3	0.1020	86.0	211	
4	0.1031	87.5	212	
5	0.1026	85.5	208	
6	0.1109	89.5	202	
平均值 \bar{X}_i	—	—	210	
有证标准物质标准值	—	—	213±20	
相对误差RE %	—	—	-1.4	

表2-6-2 GSS-4 标准样品测试数据（电热板法）

验证单位：四川省环境监测总站

测试日期：2013.7.11

平行样编号	样品量 (g)	GSS-4测定值 (μg/L)	GSS-4测定值 (mg/kg)	备注
1	0.1017	80.1	197	
2	0.1024	79.2	194	
3	0.1014	80.3	198	
4	0.1022	79.6	195	
5	0.1022	79.9	195	
6	0.1001	79.1	198	
平均值 \bar{X}_i	—	—	196	
有证标准物质标准值	—	—	213±20	
相对误差RE %	—	—	-8.0	

表2-6-3 GSS-4 标准样品测试数据（电热板法）

验证单位：河南省环境监测中心

测试日期：2013.7.10

平行样编号	样品量 (g)	GSS-4测定值 (μg/L)	GSS-4测定值 (mg/kg)	备注
1	0.1045	18.7	224	样品测定 前稀释5倍
2	0.1062	16.6	195	
3	0.1076	17.0	197	
4	0.1079	17.5	203	
5	0.1034	18.8	227	
6	0.1025	16.9	206	
平均值 \bar{X}_i	—	—	209	
有证标准物质标准值	—	—	213±20	
相对误差RE %	—	—	-1.9	

表2-6-4 GSS-4 标准样品测试数据（电热板法）

验证单位：南昌市环境监测站

测试日期：2013.7.9

平行样编号	样品量 (g)	GSS-4测定值 (μg/L)	GSS-4测定值 (mg/kg)	备注
1	0.1057	89.4	211	

2	0.1032	92.2	223	
3	0.1027	93.6	228	
4	0.1105	87.3	198	
5	0.1084	90.6	209	
6	0.1077	99.4	231	
平均值 \bar{X}_i	---	---	217	
有证标准物质标准值	---	---	213±20	
相对误差RE %	---	---	1.9	

表2-6-5 GSS-4 标准样品测试数据（电热板法）

验证单位：辽宁省环境监测实验中心

测试日期：2013.7.18

平行样编号	样品量 (g)	GSS-4测定值 (μg/L)	GSS-4测定值 (mg/kg)	备注
1	0.1004	15.9	198	样品测定前 稀释 5 倍
2	0.1080	17.2	199	
3	0.1021	16.6	203	
4	0.1015	17.1	211	
5	0.1023	18.9	231	
6	0.1003	18.1	226	
平均值 \bar{X}_i	---	---	211	
有证标准物质标准值	---	---	213±20	
相对误差RE %	---	---	-0.9	

表2-6-6 GSS-4 标准样品测试数据（电热板法）

验证单位：重庆市环境监测中心

测试日期：2013.7.5

平行样编号	样品量 (g)	GSS-4测定值 (μg/L)	GSS-4测定值 (mg/kg)	备注
1	0.1000	81.6	204	
2	0.1001	83.8	209	
3	0.0999	90.2	226	
4	0.1000	83.0	208	
5	0.1000	80.7	202	
6	0.1000	78.3	196	
平均值 \bar{X}_i	---	---	208	
有证标准物质标准值	---	---	213±20	
相对误差RE %	---	---	-2.3	

表2-6-7 GSS-4 标准样品测试数据（电热板法）

验证单位：广州市环境监测中心站

测试日期：2013.8.14

平行样编号	样品量 (g)	GSS-4测定值 (μg/L)	GSS-4测定值 (mg/kg)	备注
1	0.1056	86.2	204	
2	0.1063	87.3	205	

3	0.1074	88.3	206	
4	0.1026	86.6	211	
5	0.1082	87.5	202	
6	0.1113	88.4	199	
平均值 \bar{X}_i	—	—	204	
有证标准物质标准值	—	—	213±20	
相对误差RE %	—	—	-4.2	

表2-6-8 GSS-4 标准样品测试数据（微波法）

验证单位：广东省环境监测中心

测试日期：2013.7.5

平行样编号	样品量 (g)	GSS-4测定值 (μg/L)	GSS-4测定值 (mg/kg)	备注
1	0.1028	91.1	222	
2	0.1033	89.6	217	
3	0.1100	98.8	225	
4	0.1021	89.6	219	
5	0.1031	91.8	223	
6	0.1074	87.4	203	
平均值 \bar{X}_i	—	—	218	
有证标准物质标准值	—	—	213±20	
相对误差RE %	—	—	2.3	

表2-6-9 GSS-4 标准样品测试数据（微波法）

验证单位：四川省环境监测总站

测试日期：2013.7.11

平行样编号	样品量 (g)	GSS-4测定值 (μg/L)	GSS-4测定值 (mg/kg)	备注
1	0.1013	82.1	203	
2	0.1075	83.2	193	
3	0.1051	81.3	193	
4	0.1036	84.6	204	
5	0.1028	82.9	202	
6	0.1047	83.1	198	
平均值 \bar{X}_i	—	—	199	
有证标准物质标准值	—	—	213±20	
相对误差RE %	—	—	-6.6	

表2-6-10 GSS-4 标准样品测试数据（微波法）

验证单位：河南省环境监测中心

测试日期：2013.7.10

平行样编号	样品量 (g)	GSS-4测定值 (μg/L)	GSS-4测定值 (mg/kg)	备注
1	0.1221	19.1	196	样品测定 前稀释5倍
2	0.0982	18.2	232	
3	0.1321	20.4	193	

4	0.1302	21.7	208	
5	0.1194	18.6	195	
6	0.1104	18.9	214	
平均值 \bar{X}_i	—	—	206	
有证标准物质标准值	—	—	213±20	
相对误差RE %	—	—	-3.3	

表2-6-11 GSS-4 标准样品测试数据（微波法）

验证单位：南昌市环境监测站

测试日期：2013.7.9

平行样编号	样品量 (g)	GSS-4测定值 (μg/L)	GSS-4测定值 (mg/kg)	备注
1	0.1044	88.6	212	
2	0.1111	100	225	
3	0.1078	95.1	221	
4	0.1064	88.3	207	
5	0.1109	89.7	202	
6	0.1014	93.1	230	
平均值 \bar{X}_i	—	—	216	
有证标准物质标准值	—	—	213±20	
相对误差RE %	—	—	1.4	

表2-6-12 GSS-4 标准样品测试数据（微波法）

验证单位：辽宁省环境监测实验中心

测试日期：2013-7-19

平行样编号	样品量 (g)	GSS-4测定值 (μg/L)	GSS-4测定值 (mg/kg)	备注
1	0.1001	16.4	205	样品测定前 稀释5倍
2	0.1015	15.9	196	
3	0.1009	16.7	207	
4	0.1006	18.0	224	
5	0.1016	17.2	212	
6	0.1024	15.9	194	
平均值 \bar{X}_i	—	—	206	
有证标准物质标准值	—	—	213±20	
相对误差RE %	—	—	-3.3	

表2-6-13 GSS-4 标准样品测试数据（微波法）

验证单位：广州市环境监测中心站

测试日期：2013.8.14

平行样编号	样品量 (g)	GSS-4测定值 (μg/L)	GSS-4测定值 (mg/kg)	备注
1	0.1054	90.8	215	
2	0.1063	91.6	215	
3	0.1087	92.2	212	
4	0.1026	89.5	218	

5	0.1038	90.1	217	
6	0.1107	92.8	210	
平均值 \bar{X}_i	---	---	214	
有证标准物质标准值	---	---	213±20	
相对误差RE %	---	---	0.47	

表2-6-14 GSS-5 标准样品测试数据（电热板法）

验证单位：广东省环境监测中心

测试日期：2013.7.5

平行样编号	样品量 (g)	GSS-5测定值 (μg/L)	GSS-5测定值 (mg/kg)	备注
1	0.1060	114	269	
2	0.1027	118	287	
3	0.1037	120	289	
4	0.1043	121	290	
5	0.1089	114	262	
6	0.1066	121	284	
平均值 \bar{X}_i	---	---	280	
有证标准物质标准值	---	---	296±26	
相对误差RE %	---	---	-5.4	

表2-6-15 GSS-5 标准样品测试数据（电热板法）

验证单位：四川省环境监测总站

测试日期：2013.7.11

平行样编号	样品量 (g)	GSS-5测定值 (μg/L)	GSS-5测定值 (mg/kg)	备注
1	0.1015	124	305	
2	0.1008	122	303	
3	0.1022	125	306	
4	0.1012	121	299	
5	0.1004	118	294	
6	0.1011	117	289	
平均值 \bar{X}_i	---	---	299	
有证标准物质标准值	---	---	296±26	
相对误差RE %	---	---	1.0	

表2-6-16 GSS-5 标准样品测试数据（电热板法）

验证单位：河南省环境监测中心

测试日期：2013.7.10

平行样编号	样品量 (g)	GSS-5测定值 (μg/L)	GSS-5测定值 (mg/kg)	备注
1	0.1038	24.6	296	样品测定 前稀释5倍
2	0.1039	24.1	290	
3	0.1313	29.5	281	
4	0.1041	22.8	274	
5	0.1021	23.5	288	

6	0.1084	26.9	310	
平均值 \bar{X}_i	—	—	290	
有证标准物质标准值	—	—	296±26	
相对误差RE %	—	—	-2.0	

表2-6-17 GSS-5 标准样品测试数据（电热板法）

验证单位：南昌市环境监测站

测试日期：2013.7.9

平行样编号	样品量 (g)	GSS-5测定值 (μg/L)	GSS-5测定值 (mg/kg)	备注
1	0.1044	129	309	
2	0.1077	117	272	
3	0.1122	128	285	
4	0.1014	115	284	
5	0.1099	120	273	
6	0.1087	124	285	
平均值 \bar{X}_i	—	—	285	
有证标准物质标准值	—	—	296±26	
相对误差RE %	—	—	-3.7	

表2-6-18 GSS-5 标准样品测试数据（电热板法）

验证单位：辽宁省环境监测实验中心

测试日期：2013.7.18

平行样编号	样品量 (g)	GSS-5测定值 (μg/L)	GSS-5测定值 (mg/kg)	备注
1	0.1005	23.7	295	样品测定 前稀释5倍
2	0.1053	22.9	272	
3	0.1032	24.2	293	
4	0.1179	27.2	288	
5	0.1044	25.5	305	
6	0.1129	26.8	297	
平均值 \bar{X}_i	—	—	292	
有证标准物质标准值	—	—	296±26	
相对误差RE %	—	—	-1.4	

表2-6-19 GSS-5 标准样品测试数据（电热板法）

验证单位：重庆市环境监测中心

测试日期：2013.7.5

平行样编号	样品量 (g)	GSS-5测定值 (μg/L)	GSS-5测定值 (mg/kg)	备注
1	0.0999	111	278	
2	0.1003	110	274	
3	0.1003	123	307	
4	0.0998	119	298	
5	0.1003	117	292	
6	0.0999	113	283	

平均值 \bar{X}_i	---	---	289	
有证标准物质标准值	---	---	296±26	
相对误差RE %	---	---	-2.4	

表2-6-20 GSS-5 标准样品测试数据（电热板法）

验证单位：广州市环境监测中心站

测试日期：2013. 8. 14

平行样编号	样品量 (g)	GSS-5测定值 (μg/L)	GSS-5测定值 (mg/kg)	备注
1	0.1063	122	287	
2	0.1042	113	271	
3	0.1039	115	277	
4	0.1057	119	281	
5	0.1062	123	290	
6	0.1047	114	272	
平均值 \bar{X}_i	---	---	280	
有证标准物质标准值	---	---	296±26	
相对误差RE %	---	---	-5.4	

表2-6-21 GSS-5 标准样品测试数据（微波法）

验证单位：广东省环境监测中心

测试日期：2013. 7. 5

平行样编号	样品量 (g)	GSS-5测定值 (μg/L)	GSS-5测定值 (mg/kg)	备注
1	0.1021	126	309	
2	0.1009	122	302	
3	0.1049	124	296	
4	0.1050	120	286	
5	0.1063	123	289	
6	0.1020	126	309	
平均值 \bar{X}_i	---	---	298	
有证标准物质标准值	---	---	296±26	
相对误差RE %	---	---	0.68	

表2-6-22 GSS-5 标准样品测试数据（微波法）

验证单位：四川省环境监测总站

测试日期：2013. 7. 11

平行样编号	样品量 (g)	GSS-5测定值 (μg/L)	GSS-5测定值 (mg/kg)	备注
1	0.1032	121	293	
2	0.1022	120	294	
3	0.1068	127	297	
4	0.1044	123	295	
5	0.1008	119	295	
6	0.101	115	285	

平均值 \bar{X}_i	---	---	293	
有证标准物质标准值	---	---	296±26	
相对误差RE %	---	---	-1.0	

表2-6-23 GSS-5 标准样品测试数据（微波法）

验证单位：河南省环境监测中心

测试日期：2013.7.10

平行样编号	样品量 (g)	GSS-5测定值 (μg/L)	GSS-5测定值 (mg/kg)	备注
1	0.1018	24.8	305	样品测定前稀释5倍
2	0.1019	23.4	287	
3	0.0998	22.0	276	
4	0.1037	22.8	275	
5	0.1052	24.0	285	
6	0.1035	22.8	275	
平均值 \bar{X}_i	---	---	284	
有证标准物质标准值	---	---	296±26	
相对误差RE %	---	---	-4.0	

表2-6-24 GSS-5 标准样品测试数据（微波法）

验证单位：南昌市环境监测站

测试日期：2013.7.9

平行样编号	样品量 (g)	GSS-5测定值 (μg/L)	GSS-5测定值 (mg/kg)	备注
1	0.1170	137	293	
2	0.1047	126	301	
3	0.1132	132	292	
4	0.1043	114	273	
5	0.1054	130	308	
6	0.1067	120	281	
平均值 \bar{X}_i	---	---	291	
有证标准物质标准值	---	---	296±26	
相对误差RE %	---	---	-1.7	

表2-6-25 GSS-5 标准样品测试数据（微波法）

验证单位：辽宁省环境监测实验中心

测试日期：2013.7.19

平行样编号	样品量 (g)	GSS-5测定值 (μg/L)	GSS-5测定值 (mg/kg)	备注
1	0.1026	24.5	298	样品测定前稀释5倍
2	0.1087	23.7	273	
3	0.1004	22.9	285	
4	0.1062	24.6	290	
5	0.1015	22.7	280	
6	0.1008	23.1	286	

平均值 \bar{X}_i	---	---	285	
有证标准物质标准值	---	---	296±26	
相对误差RE %	---	---	-3.7	

表2-6-26 GSS-5 标准样品测试数据（微波法）

验证单位：广州市环境监测中心站

测试日期：2013. 8. 14

平行样编号	样品量 (g)	GSS-5测定值 (μg/L)	GSS-5测定值 (mg/kg)	备注
1	0.1037	121	292	
2	0.1065	131	308	
3	0.1005	114	284	
4	0.1026	119	290	
5	0.1049	123	293	
6	0.1053	129	306	
平均值 \bar{X}_i	---	---	296	
有证标准物质标准值	---	---	296±26	
相对误差RE %	---	---	0	

2.6.2 加标回收试验

各验证单位对统一样品E进行全消解方法准确度加标回收验证，全消解方法精密度数据作为加标前实测值填入表2-6-27至表2-6-39中。电热板法全消解准确度加标回收验证数据见表2-6-27至表2-6-33；微波法全消解准确度加标回收验证数据见表2-6-34至表2-6-39。

表2-6-27 固体废物钡全消解加标测试数据（电热板法）

验证单位：广东省环境监测中心

测试日期：2013. 7. 5

平行样编号	样品E稀释5倍测定值 (μg/L)	加标后测定值 (μg/L)
1	9.14	19.2
2	8.78	17.7
3	9.24	18.0
4	9.55	19.9
5	9.91	18.8
6	8.26	18.7
平均值	9.15	18.7
加标量 (μg/L)	10	
加标回收率 (%)	95.5	

表2-6-28 固体废物钡全消解加标测试数据（电热板法）

验证单位：四川省环境监测总站

测试日期：2013. 7. 11

平行样编号	样品E稀释5倍测定值 (μg/L)	加标后测定值 (μg/L)
-------	-------------------	---------------

1	9.12	20.1
2	9.14	19.8
3	9.28	20.2
4	9.16	20.4
5	9.04	19.6
6	8.98	19.7
平均值	9.12	20.0
加标量 (µg/L)	10	
加标回收率 (%)	109	

表2-6-29 固体废物钡全消解加标测试数据 (电热板法)

验证单位: 河南省环境监测中心

测试日期: 2013.7.16

平行样编号	样品E稀释5倍测定值 (µg/L)	加标后测定值 (µg/L)
1	11.2	19.4
2	8.80	17.8
3	9.40	16.7
4	9.50	17.5
5	10.7	19.2
6	8.80	17.7
平均值	9.73	18.0
加标量 (µg/L)	10	
加标回收率 (%)	82.7	

表2-6-30 固体废物钡全消解加标测试数据 (电热板法)

验证单位: 南昌市环境监测站

测试日期: 2013.7.8

平行样编号	样品E稀释5倍测定值 (µg/L)	加标后测定值 (µg/L)
1	8.46	174
2	10.0	198
3	9.96	167
4	8.76	177
5	10.4	173
6	10.3	185
平均值	9.65	179
加标量 (µg/L)	200	
加标回收率 (%)	84.7	

表2-6-31 固体废物钡全消解加标测试数据 (电热板法)

验证单位: 辽宁省环境监测实验中心

测试日期: 2013.7.15

平行样编号	样品E稀释5倍测定值 (µg/L)	加标后测定值 (µg/L)
1	9.13	25.4
2	8.82	27.1
3	9.55	27.3

4	8.87	27.8
5	9.73	28.1
6	9.49	27.7
平均值	9.26	27.2
加标量 (μg/L)	20	
加标回收率 (%)	90.2	

表2-6-32 固体废物钡全消解加标测试数据 (电热板法)

验证单位: 重庆市环境监测中心

测试日期: 2013. 7. 5

平行样编号	样品E稀释5倍测定值 (μg/L)	加标后测定值 (μg/L)
1	9.52	17.9
2	8.72	16.9
3	8.42	17.4
4	8.76	17.4
5	8.38	17.5
6	8.98	17.4
平均值	8.80	17.4
加标量 (μg/L)	10	
加标回收率 (%)	86.0	

表2-6-33 固体废物钡全消解加标测试数据 (电热板法)

验证单位: 广州市环境监测中心站

测试日期: 2013. 8. 14

平行样编号	样品E稀释5倍测定值 (μg/L)	加标后测定值 (μg/L)
1	9.24	19.26
2	9.06	19.02
3	9.18	19.45
4	9.42	18.75
5	9.36	18.92
6	9.06	19.17
平均值	9.22	19.1
加标量 (μg/L)	10	
加标回收率 (%)	98.8	

表2-6-34 固体废物钡全消解加标测试数据 (微波法)

验证单位: 广东省环境监测中心

测试日期: 2013. 7. 5

平行样编号	样品E稀释5倍测定值 (μg/L)	加标后测定值 (μg/L)
1	9.63	19.6
2	9.12	18.4
3	8.88	18.1
4	9.10	19.5
5	9.01	18.6

6	8.99	18.9
平均值	9.12	18.8
加标量 (µg/L)	10	
加标回收率 (%)	96.8	

表2-6-35 固体废物钡全消解加标测试数据 (微波法)

验证单位: 四川省环境监测总站

测试日期: 2013.7.11

平行样编号	样品E稀释5倍测定值 (µg/L)	加标后测定值 (µg/L)
1	9.32	20.3
2	9.34	20.1
3	9.42	19.2
4	9.36	20.1
5	9.14	20.2
6	9.18	20.1
平均值	9.29	20.0
加标量 (µg/L)	10	
加标回收率 (%)	107	

表2-6-36 固体废物钡全消解加标测试数据 (微波法)

验证单位: 河南省环境监测中心

测试日期: 2013.7.16

平行样编号	样品E稀释5倍测定值 (µg/L)	加标后测定值 (µg/L)
1	11.1	19.4
2	9.00	16.8
3	9.70	17.1
4	9.80	17.5
5	11.7	20.8
6	10.3	19.2
平均值	10.3	18.5
加标量 (µg/L)	10	
加标回收率 (%)	82.0	

表2-6-37 固体废物钡全消解加标测试数据 (微波法)

验证单位: 南昌市环境监测站

测试日期: 2013.7.9

平行样编号	样品E稀释5倍测定值 (µg/L)	加标后测定值 (µg/L)
1	9.04	195
2	9.08	178
3	10.6	174
4	9.38	162
5	11.5	179
6	9.46	176

平均值	9.84	177
加标量 (µg/L)	200	
加标回收率 (%)	83.6	

表2-6-38 固体废物钡全消解加标测试数据 (微波法)

验证单位: 辽宁省环境监测实验中心

测试日期: 2013.7.16

平行样编号	样品E稀释5倍测定值 (µg/L)	加标后测定值 (µg/L)
1	9.69	27.1
2	10.6	28.9
3	10.5	29.5
4	10.5	27.6
5	9.04	26.4
6	8.93	25.9
平均值	9.88	27.6
加标量 (µg/L)	20	
加标回收率 (%)	88.6	

表2-6-39 固体废物钡全消解加标测试数据 (微波法)

验证单位: 广州市环境监测中心站

测试日期: 2013.8.14

平行样编号	样品E稀释5倍测定值 (µg/L)	加标后测定值 (µg/L)
1	9.44	19.87
2	9.58	19.96
3	9.72	19.42
4	9.84	18.96
5	9.52	20.13
6	9.70	20.52
平均值	9.63	19.8
加标量 (µg/L)	10	
加标回收率 (%)	102	

3. 方法验证数据汇总

3.1 方法检出限、测定下限汇总

表3-1-1 浸出液方法检出限、测定下限 (电热板法)

实验室编号	试样 (µg/L)	
	检出限	测定下限
1	1.7	6.8
2	3.1	12
3	1.1	4.4
4	3.5	14
5	4.1	16

6	0.91	3.6
7	1.1	4.4
最大值	4.1	16

表3-1-2 浸出液方法检出限、测定下限（微波法）

实验室编号	试样（ $\mu\text{g/L}$ ）	
	检出限	测定下限
1	1.9	7.6
2	2.7	11
3	2.4	9.6
4	2.5	10
5	3.5	14
7	0.44	1.8
最大值	3.5	14

结论：浸出液电热板法检出限为4.1 $\mu\text{g/L}$ ，测定下限为16 $\mu\text{g/L}$ 。浸出液微波法检出限为3.5 $\mu\text{g/L}$ ，测定下限为14 $\mu\text{g/L}$ 。

表3-1-3 全消解方法检出限、测定下限（电热板法）

实验室编号	试样（ mg/kg ）	
	检出限	测定下限
1	2.7	11
2	0.47	1.9
3	9.1	36
4	0.75	3.0
5	6.3	25
6	2.7	11
7	0.63	2.5
最大值	9.1	36

表3-1-4 全消解方法检出限、测定下限（微波法）

实验室编号	试样（ mg/kg ）	
	检出限	测定下限
1	0.82	3.3
2	0.50	2.0
3	5.7	23
4	0.79	3.2
5	6.0	24
7	0.63	2.5
最大值	6.0	24

结论：当称取0.1 g样品消解定容至250 ml时，全消解电热板法检出限为9.1 mg/kg ，测定下限为36 mg/kg 。全消解微波法检出限为6.0 mg/kg ，测定下限为24 mg/kg 。

3.2方法精密度汇总

表3-2-1 浸出液方法精密度（电热板法）

实验室编号	样品 D（土壤）（ $\mu\text{g/L}$ ）		
	平均值	S	RSD（%）
1	422	9.6	2.3
2	536	18	3.4
3	570	75	13
4	391	27	6.9
5	536	18	3.4
6	518	4.5	0.87
7	437	10	2.3
X	487		
S'	69		
RSD'（%）	14		
重复性限 r	90		
再现性限 R	210		

表3-2-2 浸出液方法精密度（微波法）

实验室编号	样品 D（土壤）（ $\mu\text{g/L}$ ）		
	平均值	S	RSD（%）
1	439	9.9	2.3
2	484	19	3.9
3	447	13	2.9
4	499	26	5.2
5	532	37	7.0
7	454	7.3	1.6
X	476		
S'	36		
RSD'（%）	8		
重复性限 r	60		
再现性限 R	114		

结论：浸出液电热板法实验室内相对标准偏差为0.87%~13%；实验室间相对标准偏差为14%，重复性限为90 $\mu\text{g/L}$ ，再现性限为210 $\mu\text{g/L}$ 。浸出液微波法实验室内相对标准偏差为1.6%~7.0%；实验室间相对标准偏差为8%，重复性限为60 $\mu\text{g/L}$ ，再现性限为114 $\mu\text{g/L}$ 。

表3-2-3 全消解方法精密度（电热板法）

实验室编号	样品 E（土壤）（ mg/kg ）		
	平均值	S	RSD（%）
1	108	5.8	5.4
2	108	1.6	1.5
3	116	10	8.6
4	115	9.1	7.9
5	116	4.8	4.1

6	110	5.2	4.7
7	108	1.9	1.8
X	112		
S'	3.7		
RSD' (%)	3.3		
重复性限 r	17.5		
再现性限 R	19		

表3-2-4 全消解方法精密度（微波法）

实验室编号	样品 E (土壤) (mg/kg)		
	平均值	S	RSD (%)
1	110	3.8	3.5
2	108	3.5	3.2
3	119	7.8	6.6
4	116	9.7	8.4
5	123	9.2	7.5
7	109	3.2	2.9
X	114		
S'	6.1		
RSD' (%)	5.4		
重复性限 r	17.6		
再现性限 R	123		

结论：全消解电热板法实验室内相对标准偏差为1.5%~8.6%；实验室间相对标准偏差为3.3%，重复性限为17.5 mg/kg，再现性限为19 mg/kg。全消解微波法实验室内相对标准偏差为2.9%~8.4%；实验室间相对标准偏差为5.4%，重复性限为17.6 mg/kg，再现性限为123 mg/kg。

3.3 方法准确度汇总

3.3.1 标准样品

表 3-3-1 GSS-4 标准样品测试数据（全消解电热板法）

实验室编号 平行样编号	标准样品 GSS-4 (土壤) (mg/kg)						
	1	2	3	4	5	6	7
1	204	198	224	211	198	204	204
2	220	194	195	223	199	210	205
3	211	199	197	228	203	226	206
4	212	196	203	198	211	208	211
5	208	196	227	209	231	202	202
6	202	199	206	231	226	196	199
平均值	210	196	209	217	211	208	204
有证标准物质标准值	213±20	213±20	213±20	213±20	213±20	213±20	213±20
相对误差 RE _i (%)	-1.4	-8.0	-1.9	1.9	-0.9	-2.3	-4.2
$\overline{RE}(\%)$	-2.4						
$S_{RE}(\%)$	3.1						

表 3-3-2 GSS-4 标准样品测试数据（全消解微波法）

实验室编号 平行样编号	标准样品 GSS-4（土壤）（mg/kg）						
	1	2	3	4	5	6	7
1	222	204	196	212	205		215
2	217	194	232	225	196		215
3	224	194	193	221	207		212
4	219	205	208	207	224		218
5	223	203	195	202	212		217
6	203	199	214	230	194		210
平均值	218	199	206	216	206		214
有证标准物质标准值	213±20	213±20	213±20	213±20	213±20		213±20
相对误差 RE _i (%)	2.3	-6.6	-3.3	1.4	-3.3		0.47
$\overline{RE}(\%)$	-1.5						
$S_{\overline{RE}}(\%)$	3.4						

表 3-3-3 GSS-5 标准样品测试数据（全消解电热板法）

实验室编号 平行样编号	样品 GSS-5（土壤）（mg/kg）						
	1	2	3	4	5	6	7
1	268	308	296	309	295	278	287
2	286	305	290	272	272	275	271
3	288	308	281	285	293	308	277
4	290	301	274	284	288	298	281
5	262	296	288	273	305	292	290
6	283	292	310	285	297	282	272
平均值	280	299	290	285	292	289	280
有证标准物质标准值	296±26	296±26	296±26	296±26	296±26	296±26	296±26
相对误差 RE _i (%)	-5.4	1.0	-2.0	-3.7	-1.4	-2.4	-5.4
$\overline{RE}(\%)$	-2.8						
$S_{\overline{RE}}(\%)$	2.3						

表 3-3-4 GSS-5 标准样品测试数据（全消解微波法）

实验室编号 平行样编号	样品 GSS-5（土壤）（mg/kg）						
	1	2	3	4	5	6	7
1	305	295	305	293	298		292
2	295	296	287	301	273		308
3	281	300	276	292	285		284
4	293	297	275	273	290		290
5	297	298	259	308	280		293
6	292	287	275	281	286		306
平均值	298	293	284	291	285		296
有证标准物质标准值	296±26	296±26	296±26	296±26	296±26		296±26

相对误差 RE _i (%)	0.68	1.0	-5.4	1.7	-3.7		0
\overline{RE} (%)	-0.95						
S _{RE} (%)	2.9						

结论：测定标准样品 GSS-4、GSS-5，全消解电热板法相对误差分别为-8.0%~1.9%、-5.4%~1.0%；相对误差最终值分别为-2.4%±6.2%、-2.8%±4.6%。全消解微波法相对误差分别为-6.6%~2.3%、-5.4%~1.7%；相对误差最终值分别为-1.5%±6.8%、-0.95%±5.8%。

3.3.2 加标回收率

表3-3-5 浸出液方法加标回收（电热板法）

实验室编号	样品 D		
	加标前 (µg/L)	加标后 (µg/L)	回收率 (%)
1	16.9	36.6	98.5
2	21.1	43.2	110
3	20.2	38.4	91.0
4	31.3	46.9	78.0
5	21.4	41.0	98.0
6	20.7	39.3	93.0
7	17.5	37.5	100
平均值	---	---	95.5
标准偏差 S (%)	---	---	9.8

表3-3-6 浸出液方法加标回收（微波法）

实验室编号	样品 D		
	加标前 (µg/L)	加标后 (µg/L)	回收率 (%)
1	17.5	37.0	97.5
2	19.1	39.2	100
3	18.6	37.4	94.0
4	39.9	55.7	79.0
5	8.51	28.2	98.4
7	18.1	38.3	101
平均值	---	---	95.0
标准偏差 S (%)	---	---	8.2

结论：对浸出液统一实际样品进行加标测定，电热板法加标回收率为78.0%~110%；加标回收率最终值为95.5%±19.6%。微波法加标回收率为79.0%~101%；加标回收率最终值为95.0%±16.4%。

表3-3-7 全消解方法加标回收（电热板法）

实验室编号	样品 E		
	加标前 (µg/L)	加标后 (µg/L)	回收率 (%)
1	9.15	18.7	95.5
2	9.12	20.0	109
3	9.73	18.0	82.7

5	9.26	27.2	90.2
6	8.80	17.4	86.0
7	9.22	19.1	98.8
平均值	——	——	93.7
标准偏差 S (%)	——	——	9.5

表3-3-8 全消解方法加标回收（微波法）

实验室编号	样品 E		
	加标前 (μg/L)	加标后 (μg/L)	回收率 (%)
1	9.12	18.8	96.8
2	9.29	20.0	107
3	10.3	18.5	82.0
5	9.88	27.6	88.6
7	9.63	19.8	102
平均值	9.64	——	95.3
标准偏差 S	——	——	10.1

结论：对全消解统一实际样品进行加标测定，电热板法加标回收率为82.7%~109%；加标回收率最终值为93.7%±19.0%。微波法加标回收率为82.0%~107%；加标回收率最终值为95.3%±20.2%。

4. 方法验证结论

七家实验室对石墨炉原子吸收法测定固体废物中钡进行方法验证，除重庆市站因微波消解仪故障未参与微波消解法相关验证外，其他实验室未报告异常值情况。

七家实验室检出限、精密度、准确度验证结果如下：

(1) 检出限：浸出液电热板法检出限为 4.1 μg/L，测定下限为 16 μg/L；浸出液微波法检出限为 3.5 μg/L，测定下限为 14 μg/L。

当称取 0.1 g 样品消解定容至 250 ml 时，全消解电热板法检出限为 9.1 mg/kg，测定下限为 36 mg/kg；全消解微波法检出限为 6.0 mg/kg，测定下限为 24 mg/kg。

(2) 精密度：七家实验室对统一样品进行测定。

浸出液电热板法实验室内相对标准偏差为0.87%~13%；实验室间相对标准偏差为14%，重复性限为 90 μg/L，再现性限为210 μg/L。浸出液微波法实验室内相对标准偏差为1.6%~7.0%；实验室间相对标准偏差为8%，重复性限为60 μg/L，再现性限为114 μg/L。

全消解电热板法实验室内相对标准偏差为 1.5%~8.6%；实验室间相对标准偏差为 3.3%，重复性限为 17.5 mg/kg，再现性限为 19 mg/kg。全消解微波法实验室内相对标准偏差为 2.9%~8.4%；实验室间相对标准偏差为 5.4%，重复性限为 17.6 mg/kg，再现性限为 123 mg/kg。

(3) 准确度：七家实验室对标准样品 GSS-4、GSS-5 进行全消解测定，对统一样品 D（浸出）、样品 E（全消解）进行加标回收测定。

测定标准样品 GSS-4、GSS-5，全消解电热板法相对误差分别为-8.0%~1.9%、-5.4%~1.0%；相对

误差最终值分别为 $-2.4\% \pm 6.2\%$ 、 $-2.8\% \pm 4.6\%$ 。全消解微波法相对误差分别为 $-6.6\% \sim 2.3\%$ 、 $-5.4\% \sim 1.7\%$ ；相对误差最终值分别为 $-1.5\% \pm 6.8\%$ 、 $-0.95\% \pm 5.8\%$ 。

对浸出液统一样品进行加标测定，浸出液电热板法加标回收率为 $78.0\% \sim 110\%$ ；加标回收率最终值为 $95.5\% \pm 19.6\%$ 。浸出液微波法加标回收率为 $79.0\% \sim 101\%$ ；加标回收率最终值为 $95.0\% \pm 16.4\%$ 。

对全消解统一样品进行加标测定，全消解电热板法加标回收率为 $82.7\% \sim 109\%$ ；加标回收率最终值为 $93.7\% \pm 19.0\%$ 。全消解微波法加标回收率为 $82.0\% \sim 107\%$ ；加标回收率最终值为 $95.3\% \pm 20.2\%$ 。

浸出液及全消解的方法检出限、精密度和准确度统计结果能满足方法特征指标的要求。