

---

附件 3

《空气和废气 颗粒物中金属元素的测定 电感耦合等离子体  
质谱法》（征求意见稿）编制说明

《空气和废气 颗粒物中金属元素的测定 电感耦合等离子体质谱法》

标准编制组

2013 年 6 月

---

项目名称：空气和废气 颗粒物中金属元素的测定 电感耦合等离子体质谱法

项目统一编号：880

承担单位：上海市环境监测中心

编制组主要成员：王向明、王燕萍、宋钊、居力、马微、陈丰、刘芳、邓继、黄文

标准所技术管理承办人：戴天有

标准所技术管理负责人：王宗爽

标准处项目负责人：雷晶

---

# 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	金属元素的理化性质与环境危害.....	2
2.2	相关环保标准和环保工作的需要.....	5
2.3	颗粒物中金属元素分析方法的最新研究进展.....	5
3	国内外相关分析方法研究.....	6
3.1	主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究.....	6
3.2	国内相关分析方法研究.....	8
4	标准制修订的基本原则和技术路线.....	9
4.1	标准制修订的基本原则.....	9
4.2	标准的适用范围和主要技术内容.....	10
4.3	标准制修订的技术路线.....	10
5	方法研究报告.....	12
5.1	方法研究的目标.....	12
5.2	规范性引用文件.....	12
5.3	方法原理.....	12
5.4	试剂和材料.....	12
5.5	仪器和设备.....	14
5.6	样品.....	15
5.7	实验部分.....	16
5.8	结果计算与表示.....	26
5.9	检出限的测定.....	26
5.10	方法的精密度.....	29
5.11	方法的准确度.....	29
5.12	实际样品的测定.....	29
6	方法验证.....	36
6.1	方法验证方案.....	36
6.2	方法验证过程.....	36
6.3	方法验证结论.....	37
7	参考文献.....	37
	附件一 方法验证报告.....	39

---

# 《空气和废气 颗粒物中金属元素的测定 电感耦合等离子体质谱法》编制说明

## 1 项目背景

### 1.1 任务来源

(1) 2009 年，国家环境保护总局发布了《关于开展 2009 年度国家环境保护标准修订项目工作的通知》（环办函[2009(221)]），向上海市环境监测中心下达了标准编制任务，由上海市环境监测中心承担《空气和废气 颗粒物中金属元素的测定 电感耦合等离子体质谱法》。本标准修订任务列入 2009 年度国家环境保护标准制修订项目，项目同一编号为 880。

(2) 本标准制修订任务的承担单位为上海市环境监测中心。

### 1.2 工作过程

#### (1) 成立标准编制小组，查询资料，完成开题报告

任务下达后，上海市环境监测中心成立了标准编制组。根据国家环境保护部颁布的《环境监测分析方法标准制修订技术导则》（HJ/T168-2010）相关要求，标准编制组成员即时查阅国内外相关资料，拟定标准方法制修订的基本原则和技术路线；开展实验测试工作，确定了标准方法的各项特征参数。此次开展《空气和废气 颗粒物中金属元素的测定 电感耦合等离子体质谱法》方法以 EPA Method IO-3.1 及 EPA Method IO-3.5 为基础，对方法主要研究内容包括样品预处理方法、方法的精密度、准确度及检出限等技术参数进行了细致的研究和探讨，形成了方法标准草案，同时编写了开题论证报告。

#### (2) 组织专家论证，确定标准制定的技术路线和制定原则

2010 年 5 月组织专家开题论证，确定了标准制定的技术路线。开题论证委员会听取了标准主编单位所作的标准开题论证报告和标准初稿内容介绍，经质询、讨论，形成以下论证意见：1) 标准主编单位提供的材料齐全、内容详实完整、格式规范；2) 标准主编单位对国内外相关标准及文献进行了充分调研；3) 本标准适用范围、主要内容及编制标准的技术路线的合理可行。论证委员会通过了该标准的开题论证，提出了一些具体修改意见和建议。建议将《空气和废气 气相和颗粒物中金属元素的测定 电感耦合等离子体质谱法》更名为《空气和废气 颗粒物中金属元素的测定 电感耦合等离子体质谱法》。

---

### **(3) 研究建立标准方法，进行标准方法论证及验证工作**

2010年5月到2010年9月标准编制组按照计划任务书的要求，结合开题论证意见以及其它制定标准的要求，研究并建立标准方法。2010年10月到2011年11月组织了4家有资质的实验室进行方法验证，进行验证试验。2011年12月，进行了数据的汇总和数据的整理分析工作，并编写完成了《空气和废气 颗粒物中金属元素的测定 电感耦合等离子体质谱法》方法验证报告。

### **(4) 编制标准征求意见稿和编制说明**

2012年1月至2013年5月，编写并多次修改《空气和废气 颗粒物中金属元素的测定 电感耦合等离子体质谱法》的标准征求意见稿和编制说明。

## **2 标准制订的必要性分析**

### **2.1 金属元素的理化性质与环境危害**

从20世纪30年代以来，工业迅速发展，大量的污染物进入环境，引起环境质量恶化。尤其是金属污染，十分严重。金属污染对人体健康的危害是多方面、多层次的，其毒理作用表现为造成生殖障碍，影响胎儿正常发育，威胁儿童和成人身体健康等，具体见表一。

由于金属污染的范围广，持续时间长，又不易在生物物质循环和能量交换中分解，因此已经成为威胁人类发展的重大环境问题。

表一 各金属元素的理化性质与环境危害

元素名称	原子序数	原子量	简介
铟(Sb)	51	121	银白色天然金属，会刺激人的眼、鼻、喉咙及皮肤，持续接触可破坏心脏及肝脏功能，吸入高含量的铟会导致铟中毒，症状包括呕吐、头痛、呼吸困难，严重者可能死亡。国际氧化铟工业协会早年运行的试验表明，老鼠若长时间暴露在含铟高浓度空气中，肺部会产生炎症，近而染上肺癌。
铝(Al)	13	26.9	银白色的轻金属，有较好的导电性和导热性。许多科学家经过研究发现，老年性痴呆症与铝有密切关系。同时还发现，铝对人体的脑、心、肝、肾的功能和免疫功能都有损害。
砷(As)	33	74.9	属于类金属，俗名砒。元素砷不溶于水和强酸，几乎没有毒性，但暴露在空气中极易被氧化成剧毒的三氧化二砷砒霜，砷化物被认为是环境污染的重要毒物之一，国际癌症研究机构（IARC）已确认砷是人类致癌物和神经毒物。
钡(Ba)	56	137	银白色金属，略具光泽。可溶性钡盐是有毒的。
铍(Be)	4	9.01	一种轻金属，地壳中含量稀少，约为百万分之一。铍主要以粉尘或烟雾形式经呼吸道吸入，在血液中铍大部分与血清无机阴离子结合，主要以氢氧化铁的形式运送到全身各个器官。铍可引起肺炎、肺水肿、接触性皮炎；国际癌症研究机构将铍确定为 2 级致癌物质。
镉(Cd)	48	112	在自然界中常与锌、铜、锰等矿并存，地壳中含量为 5ppm。金属镉毒性极小，主要是其化合物毒性大，尤其是镉的氧化物。镉中毒一般称为“痛痛病”，亦称骨痛病，主要受损于骨骼，痛痛病被日本政府称为第一号公害病，国际癌症研究机构将它定为 3 级致癌危险物质。
铬(Cr)	24	52.0	一种铜灰色耐腐蚀的硬金属，其无机化合物以二、三、六价铬形式存在。铬是人体必需微量元素之一，三价铬对生物体具有有益的作用，但超量时会给人体健康带来危害，尤其六价铬在体内可引起铬中毒。国际癌症研究机构和美国政府工业卫生专家协会都已确定铬具有致癌性，并将铬定为 1 级致癌性物质。
钴(Co)	27	58.9	常温下不和水作用，在潮湿的空气中很稳定。高于 300℃时，钴在空气中开始氧化。赤热的钴能分解水放出氢。氢还原法制备的细金属钴粉在空气中能自燃生成氧化钴。含钴高温合金在 900~1000℃下仍有很高的强度和抗蠕变性能。
铜(Cu)	29	63.5	呈紫红色光泽的金属。铜是人体健康不可缺少的微量营养素，对于血液、中枢神经和免疫系统，头发、皮肤和骨骼组织以及脑子和肝、心等内脏的发育和功能有重要影响。但过多的铜进入体内可出现恶心、呕吐、上腹疼痛、急性溶血和肾小管变形等中毒现象。
铅(Pb)	82	207	银灰色的软金属，环境污染主要是铅的化合物。铅中毒主要症状为食欲不振、口内有金属味、肾绞痛、失眠、头痛等，由于铅对神经系统的作用，可使大脑兴奋与抑制过程发生紊乱，同时还能引起慢性中毒性肾炎、肾萎缩、心肌损伤心衰。四乙基铅主要是加入汽油中作为抗暴剂，是汽车尾气排放的重要空气污染源，它可通过汽油的高度挥发经呼吸道到肺内吸收，侵犯中枢神经系统，严重者造成患者精神分裂症、运动失调、肢体震颤，植物神经紊乱，出现“三低体征”（血压、体温、脉率降低）乃至心脏功能障碍而虚脱死亡。铅被国际癌症研究机构列为 3 级致癌危险性物质。
锰(Mn)	25	54.9	银白色金属，质坚而脆。长期接触锰可引起类似帕金森综合征或 Wilson 病那样的神经症状。

钼(Mo)	40	91.2	银白色金属。对眼睛、皮肤有刺激作用。部分接触者出现尘肺病变，有自觉呼吸困难、全身疲倦、头晕、胸痛、咳嗽等。
镍(Ni)	28	58.7	银白色硬金属，其化合物有氧化镍、氢氧化镍、硫酸镍、羰基镍等，其中羰基镍毒性最大。它们以蒸汽形式迅速经呼吸道吸收，主要表现为急性中毒，如头痛头晕、恶心呕吐、胸痛、呼吸困难、紫钳及肺水肿等。国际癌症研究机构把镍的致癌危险性定为3级。
硒(Se)	34	78.8	被科学家称之为人体微量元素中的“抗癌之王”，具有抗氧化、增强免疫力、防止糖尿病、防止白内障、防止心脑血管疾病、防止克山病、大骨节病、关节炎、防治肝病、保护肝脏等作用，但硒过量会导致指甲变厚、毛发脱落、肢端麻木、偏瘫等。
银(Ag)	47	108	有良好的柔韧性和延展性，延展性仅次于金，能压成薄片，拉成细丝。
铊(Tl)	81	204	一种稀少而分布广泛的金属元素，外表与锡相似。铊为强烈的神经毒物，对肝、肾有损害作用。吸入、口服可引起急性中毒；可经皮肤吸收。
钍(Th)	90	232	一种放射性的四价金属元素，以化合物的形式存在于矿物内(例如独居石和钍石)。
铀(U)	92	238	致密而有延展性的银白色放射性金属。铀在接近绝对零度时有超导性，有延展性。铀的化学性质活泼，易与绝大多数非金属反应，能与多种金属形成合金。铀最初只用做玻璃着色或陶瓷釉料，1938年发现铀核裂变后，开始成为主要的核原料。
钒(V)	23	50.9	一种银灰色的金属。钒是正常生长必需的矿物质，有助于防止胆固醇蓄积、降低过高的血糖、防止龋齿、帮助制造红血球等作用。钒在体内不易蓄积，因而由食物摄入引起的中毒十分罕见，但每天摄入10mg以上或每克食物中含钒10-20微克，可发生中毒。通常可出现生长缓慢、腹泻、摄入量减少和死亡。
锌(Zn)	30	58.7	一种蓝白色金属。锌的粉尘对眼有刺激性，口服刺激胃肠道，长期反复接触对皮肤有刺激性。
铋(Bi)	83	209	为灰白色并带有粉红色的脆性金属。常温时，在空气中稳定；赤热时，即燃烧，发出淡蓝色的火焰，生成三氧化二铋。加热时能与溴、碘化合；铋粉在氯气内着火。溶于王水和浓硝酸，不溶于非氧化性酸。硝酸铋对眼睛、皮肤、粘膜和上呼吸道有刺激性。
锶(Sr)	38	87.6	属于碱土族，一种银白色、软而且有延展性和韧性的金属元素，仅以组合物的形式、尤其是作为菱锶矿和天青石而存在。它的化合物燃烧时发出红色火焰，用于制造焰火等，亦可入药。在动物实验中，急性锶中毒的症状是共济失调，肌肉异常软弱无力，甚至转为肌肉抽搐以致死亡。
锡(Sn)	50	119	一种银白色金属，锡有三种同素异形体，即灰锡( $\alpha$ -锡)、白锡( $\beta$ -锡)和脆锡( $\gamma$ -锡)。常见的是白锡，在13.2-161℃温度间稳定。低于13.2℃，白锡开始转变为粉状的灰锡，其转变速度随温度的下降而加快。当冷至-30℃时，达到最大的转变速度。当温度高于161℃时，白锡转为脆锡，直至达到熔点(231.9℃)全部呈液态。锡在常温下对许多气体和弱酸或弱碱的耐腐蚀能力较强。有机锡化合物会引起急性中毒。
锂(Li)	3	6.94	一种软的一价碱金属族元素，呈银白色，它是已知最轻的金属。长期接触会对皮肤粘膜造成一定的危害。

## 2.2 相关环保标准和环保工作的需要

在我国现行环境质量和排放标准中,涉及颗粒物中金属元素监测排放的相关数据见表二。

表二 相关标准中金属元素排放限值

标准名称	金属元素	排放限值
《环境空气质量标准》(GB3095-1996)	铅	季平均为 1.50mg/m <sup>3</sup> 、年平均为 1.00 mg/m <sup>3</sup> 。
《环境空气质量标准》(GB3095-2012)	铅	年平均为 0.5 μg/m <sup>3</sup> 。
	砷	年平均为 0.006 μg/m <sup>3</sup> 。
	铬	年平均为 0.000 025 μg/m <sup>3</sup> 。
	镉	年平均为 0.005 μg/m <sup>3</sup> 。
	汞	年平均为 0.05 μg/m <sup>3</sup> 。
《大气污染物综合排放标准》(GB16297-1996)	铅、镉、铍、镍、锡及其化合物	现有污染源中最高允许排放浓度分别为 0.90mg/m <sup>3</sup> 、1.0mg/m <sup>3</sup> 、0.015mg/m <sup>3</sup> 、5.0mg/m <sup>3</sup> 、10mg/m <sup>3</sup> , 无组织排放监控浓度限值分别为 0.0075mg/m <sup>3</sup> 、0.050mg/m <sup>3</sup> 、0.0010mg/m <sup>3</sup> 、0.050mg/m <sup>3</sup> 、0.30mg/m <sup>3</sup> 。 新污染源中最高允许排放浓度分别为 0.70mg/m <sup>3</sup> 、0.85mg/m <sup>3</sup> 、0.012mg/m <sup>3</sup> 、4.3mg/m <sup>3</sup> 、8.5mg/m <sup>3</sup> , 无组织排放监控浓度限值分别为 0.0060mg/m <sup>3</sup> 、0.040mg/m <sup>3</sup> 、0.0008mg/m <sup>3</sup> 、0.040mg/m <sup>3</sup> 、0.24mg/m <sup>3</sup> 。
《工业炉窑大气污染物排放标准》(GB9078-1996)	铅、铍及其化合物	金属熔炼炉窑中铅的排放限值一级为 5mg/m <sup>3</sup> 、二级为 30mg/m <sup>3</sup> 、三级为 45mg/m <sup>3</sup> , 其它炉窑的排放限值一级为 0.5mg/m <sup>3</sup> 、二级为 0.10mg/m <sup>3</sup> 、三级为 0.20mg/m <sup>3</sup> ; 铍及其化合物的排放限值一级为 0.010mg/m <sup>3</sup> 、二级为 0.015mg/m <sup>3</sup> 、三级为 0.015mg/m <sup>3</sup> 。

## 2.3 颗粒物中金属元素分析方法的最新研究进展

目前国内外测定颗粒物中金属元素的方法主要有原子吸收光谱法(AAS)、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 (ICP-MS)、X-射线荧光光谱法、中子活化分析法以及质子诱导 X 射线发射光谱法等,国内多采用 AAS 法和 ICP-AES 法。

大气颗粒物的组成成分复杂,颗粒物中不同金属元素的浓度范围相差很大,在数十甚至数百个 ppm 至 ppt 级的范围内,由于需要控制的金属元素不断增加,而部分元素的基准浓度或控制限浓度都非常低,传统的分析方法如 ICP-AES 技术对 Se、Hg、Be、As、Pb、Tl、U 等元素往往无法满足相应的控制限浓度的要求,必须与石墨炉原子吸收 (GF-AAS) 和汞冷原子吸收 (CV-AAS) 技术结合使用才能达到大部分元素的分析要求。



---

ICP-MS 是一种多元素分析技术，具有灵敏度高、检出限低，分析过程快捷，分析取样量少等优点，它可以同时测量周期表中大多数元素，测定分析物浓度可低至纳克/升（ng/L）或万亿分之几（ppt）的水平。ICP-MS 技术的出现，有效克服了上述几种方法的缺点，在很大程度上可以取代 ICP-AES、GF-AAS 和 CV-AAS 等方法，故在国外已得到较为广泛的应用，基于该方法较其它几种方法具有明显的优越性，ICP-MS 用于测定颗粒物中的金属元素必将是未来的发展趋势。

颗粒物样品的预处理方法对测定结果有较大的影响，目前国内外相关方法主要有常压消解法、硫酸-灰化法及索氏提取法等，其中常压消解法（多为电热板消解）和高压消解法（多为微波消解）应用较为广泛。微波消解法具有仪器设备简单、操作容易、试剂用量少、精密度好、准确度高等优点，是颗粒物中金属元素测定较理想的前处理方法；电热板消解法若精心操作，防止玷污，也是简单易行的方法。

### 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

##### 3.1.1 国外相关标准分析方法的特点、应用情况

目前与颗粒物中金属元素分析方法有关的国外标准有：EPA Method IO 3.2-3.7、ISO/DIS 30011、ISO 15202-3 等，预处理方法的相关标准有 EPA Method IO-3.1 和 ISO 15202-2 等，具体见表三。

表三 国外相关标准方法

标准编号	标准名称	标准内容
Method IO-3.1	Selection, Preparation and Extraction of Filter Material	滤膜材质的选择、制备和消解方法。
Method IO-3.2	Determination of Metals in Ambient Particulate Matter Using Atomic Absorption (AA) Spectroscopy	用原子吸收光谱法测定大气颗粒物中的金属元素。
Method IO-3.3	Determination of Metals in Ambient Particulate Matter Using X-Ray Fluorescence (XRF) Spectroscopy	用 X 射线荧光光谱法测定大气颗粒物中的金属元素。
Method IO-3.4	Determination of Metals in Ambient Particulate Matter Using Inductively Coupled Plasma (ICP) Spectroscopy	用电感耦合等离子体光谱法测定大气颗粒物中的金属元素。
Method IO-3.5	Determination of Metals in Ambient Particulate Matter Using Inductively Coupled Plasma/Mass Spectrometry (ICP/MS)	用电感耦合等离子体质谱法测定大气颗粒物中的金属元素。
Method IO-3.6	Determination of Metals in Ambient Particulate Matter Using Proton Induced X-Ray Emission (PIXE) Spectroscopy	用质子诱导 X 射线发射光谱法测定大气颗粒物中的金属元素。
Method IO-3.7	Determination of Metals in Ambient Particulate Matter Using Neutron Activation Analysis (NAA) Gamma Spectrometry	用中子活化分析 $\gamma$ 光谱法测定大气颗粒物中金属元素。
ISO/DIS 30011	Workplace air – Determination of metals and metalloids in airborne particulate matter by inductively coupled plasma mass spectrometry	用电感耦合等离子体质谱法测定大气颗粒物中金属和非金属。
ISO 15202-2	Workplace air – Determination of metals and metalloids in airborne particulate matter by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry –Part 2: Sample preparation	大气颗粒物样品的预处理方法。
ISO 15202-3:	Workplace air – Determination of metals and metalloids in airborne particulate matter by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry –Part 3: Analysis	用电感耦合等离子体原子发射光谱法测定大气颗粒物中的金属和非金属。

### 3.1.2 国外相关标准分析方法的发展趋势

ICP-MS 是一种新的微量与超微量多元素同时分析的方法，具有其他方法不可比拟的优越性，必将成为未来的发展趋势。

### 3.1.3 与本方法标准的关系

本方法主要参考 EPA Method IO-3.1 和 Method IO-3.5，采用电感耦合等离子体质谱法，

制定出符合我国环境保护工作要求的标准分析方法。

### 3.2 国内相关分析方法研究

目前与颗粒物中金属元素分析方法有关的国内标准见表四。

表四-1 国内相关标准方法-现有标准

标准编号	标准名称	标准内容
GB/T 15264-94	环境空气 铅的测定 火焰原子吸收分光光度法	适用于环境空气中颗粒铅的测定。
HJ 538-2009	固定污染源废气 铅的测定 火焰原子吸收分光光度法 (暂行)	适用于固定污染源废气中铅的测定。
HJ 539-2009	环境空气 铅的测定 石墨炉原子吸收分光光度法 (暂行)	适用于环境空气中铅的测定。
HJ/T 63.1-2001	大气固定污染源 镍的测定 火焰原子吸收分光光度法	适用于大气固定污染源有组织排放中镍及其化合物的测定。
HJ/T 63.2-2001	大气固定污染源 镍的测定 石墨炉原子吸收分光光度法	适用于大气固定污染源有组织排放中镍及其化合物的测定。
HJ/T 63.3-2001	大气固定污染源 镍的测定 丁二酮肟-正丁醇萃取分光光度法	适用于大气固定污染源有组织排放中镍及其化合物的测定。
HJ/T 64.1-2001	大气固定污染源 镉的测定 火焰原子吸收分光光度法	适用于大气固定污染源有组织排放中镉及其化合物的测定。
HJ/T 64.2-2001	大气固定污染源 镉的测定 石墨炉原子吸收分光光度法	适用于大气固定污染源有组织排放中镉及其化合物的测定。
HJ/T 64.3-2001	大气固定污染源 镉的测定 对-偶氮苯重氮氨基偶氮苯磺酸分光光度法	适用于大气固定污染源有组织排放中镉及其化合物的测定。
HJ/T 65-2001	大气固定污染源 锡的测定 石墨炉原子吸收分光光度法	适用于大气固定污染源有组织排放中锡及其化合物的测定。
HJ 540-2009	环境空气和废气 砷的测定 二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法(暂行)	适用于环境空气和废气中砷的测定。
HJ 541-2009	黄磷生产废气 气态砷的测定 二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法(暂行)	适用于黄磷生产废气中气态砷的测定。
HJ 542-2009	环境空气 汞的测定 巯基棉富集-冷原子荧光分光光度法 (暂行)	适用于环境空气中汞的测定。
HJ 543-2009	固定污染源废气 汞的测定 冷原子吸收分光光度法 (暂行)	适用于固定污染源废气中汞的测定。

表四-2 国内相关标准方法—正在制修订

项目统一 编号	项目名称
879	空气和废气 气相和颗粒物中金属元素的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法
881	空气和废气 气相和颗粒物中砷、汞、镉、锡的测定 氢化物发生原子荧光光谱法或氢化物吸收原子荧光光谱法
876	空气和废气 气相和颗粒物中金属元素的测定 X 射线荧光光谱法
1207.36	固定污染源排气 铅及其化合物的测定方法 石墨炉原子吸收分光光度法（修订暂行方法）
1207.37	固定污染源排气 铅及其化合物的测定 络合滴定法（修订暂行方法）
1207.38	空气和废气 砷及其化合物的测定 二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法（修订暂行方法）
1207.39	空气和废气 汞及其化合物的测定 巯基棉富集-冷原子荧光分光光度法（修订暂行方法）

## 4 标准制修订的基本原则和技术路线

### 4.1 标准制修订的基本原则

(1) 环境监测分析方法标准的制（修）订应符合《国家环境保护标准制修订工作管理办法》；

(2) 环境监测分析方法标准的制（修）订应符合 GB/T20001.4-2001《标准编写规则 第4部分：化学分析方法》；

(3) 环境监测分析方法标准的制（修）订应符合 HJ 168-2010《环境监测分析方法标准制订导则》；

(4) 引用国外相关标准分析方法中的先进内容，结合国情，使制定后的标准方法能够满足相关环保标准和环保工作的要求，满足相关实验室的要求，确保方法标准的科学性、先

---

进性和普遍适用性。

## 4.2 标准的适用范围和主要技术内容

本标准适用于环境空气、无组织排放、污染源废气中以颗粒物形态存在的锑(Sb), 铝(Al), 砷(As), 钡(Ba), 铍(Be), 镉(Cd), 铬(Cr), 钴(Co), 铜(Cu), 铅(Pb), 锰(Mn), 钼(Mo), 镍(Ni), 硒(Se), 银(Ag), 铊(Tl), 钍(Th), 铀(U), 钒(V), 锌(Zn), 铋(Bi), 锶(Sr), 锡(Sn), 锂(Li)等金属元素的测定。

本标准的主要技术内容如下：使用石英纤维滤膜采集环境空气（无组织排放）中颗粒物，石英滤筒采集污染源废气中颗粒物。样品首先经过前处理（电热板消解或微波消解）得到待测溶液，然后用 ICP-MS 进行金属元素的定性定量测定。通过实验分析，优化测定条件，确定各项关键技术指标如仪器技术参数、方法检出限、精密度、准确度、适用范围等；通过标准参考物实验、外部实验室验证试验，确定本方法的准确性和再现性；用合理的统计检验技术确认外部实验室验证试验的准确性。

## 4.3 标准制修订的技术路线

(1) 查阅国内外关于“ICP-MS 法测定颗粒物中金属元素”的文献资料，确定本项目的研究内容、技术路线及关键环节，编写“项目研究可行性方案”。

- (2) 组织专家论证，确定技术路线，拟定实验方案；
- (3) 进行验证试验；
- (4) 编写标准的征求意见稿和编制说明；
- (5) 对征求的意见进行汇总，编制标准的送审稿和编制说明；
- (6) 送审稿经审查合格后，提交标准的报批稿和编制说明；
- (7) 报批稿经审查合格后发布。

技术路线图如图 1 所示。

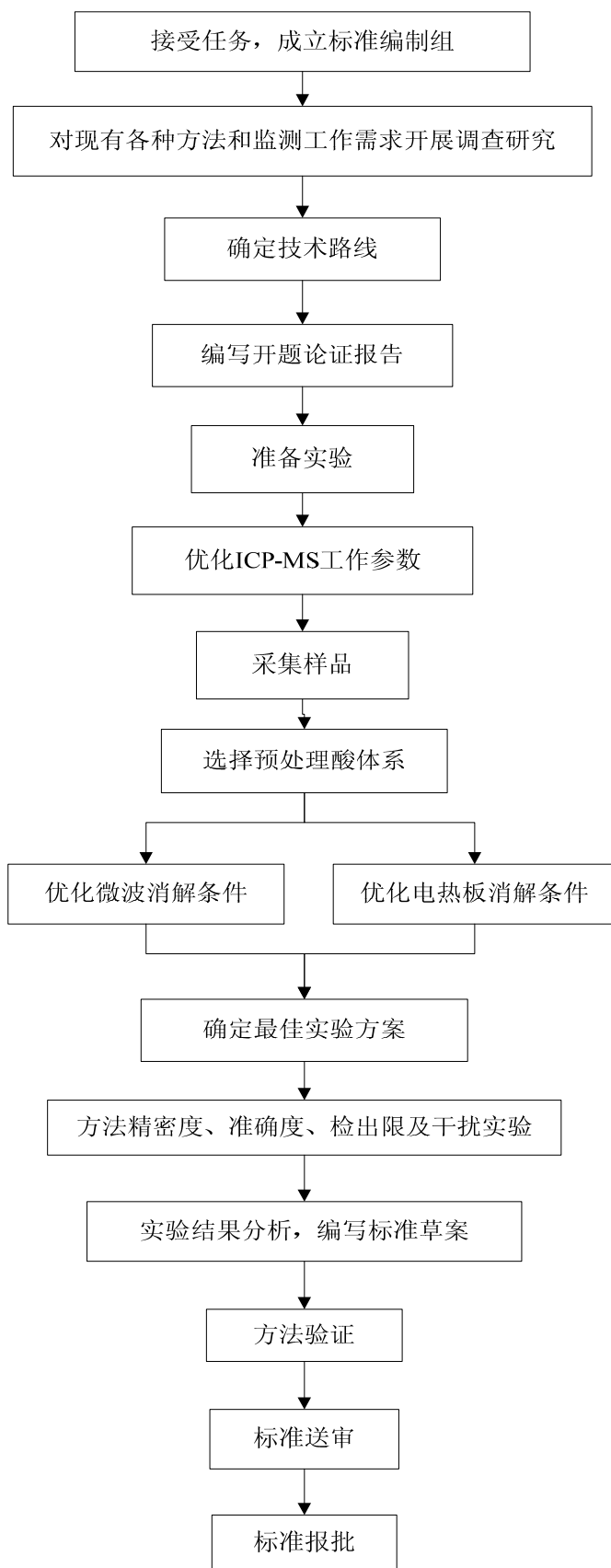


图 1 标准制订技术路线图

---

## 5 方法研究报告

### 5.1 方法研究的目标

参照 EPA Method IO-3.1 和 Method IO-3.5，对样品的预处理方法、分析测定条件进行优化完善，通过实验和验证确定方法的可行性和适用性，建立符合我国环境保护工作要求的标准分析方法。

### 5.2 规范性引用文件

本标准内容引用了下列文件或其中的条款。凡是不注明日期的引用文件，其有效版本适用于本标准。

GB/T 8170	数值修约规则与极限数值的表示和判定
GB/T 16157	固定污染源排气中颗粒物测定与气态污染物采样方法
HJ168	环境监测 分析方法标准制修订技术导则
HJ/T 48	烟尘采样器技术条件
HJ/T 55	大气污染物无组织排放监测技术导则
HJ/T 93	PM <sub>10</sub> 采样器技术要求及检测方法
HJ/T 194	环境空气质量手工监测技术规范
HJ/T 374	总悬浮颗粒物采样器技术要求及检测方法
HJ/T 397	固定源废气监测技术规范

《环境空气质量监测规范（试行）》（国家环境保护总局公告 2007 年第 4 号）

### 5.3 方法原理

本方法中，使用石英纤维滤膜采集环境空气中颗粒物、使用石英滤筒采集污染源废气中颗粒物，采集的样品经预处理（微波消解或电热板消解）成为待测溶液。然后利用电感耦合等离子体质谱仪（ICP-MS）测定待测溶液中各金属元素的浓度，通过计算得出空气和废气颗粒物中各金属元素的浓度。

### 5.4 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准的优级纯化学试剂，所用试剂对被测元素的影响应小至忽略不计。实验用水为超纯水，比电阻 $\geq 18\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ 。

5.4.1 硝酸（HNO<sub>3</sub>）： $\rho=1.42\text{g/mL}$ 。

---

优级纯，必要时经亚沸蒸馏。

5.4.2 盐酸 (HCl):  $\rho=1.19\text{g/mL}$ 。

优级纯，必要时经亚沸蒸馏。

5.4.3 硝酸-盐酸混合溶液 (5.55% HNO<sub>3</sub> /16.75%HCl)

于约 500mL 试剂水中加入 55.5mL 硝酸 (5.1) 及 167.5mL (5.2) 盐酸，再用试剂水稀释至 1L。

5.4.4 硝酸溶液: 1+1。

于 400mL 试剂水中加入 500mL 硝酸 (5.1)，稀释至 1L。

5.4.5 硝酸溶液: 1+9。

于 400mL 试剂水中加入 100mL 硝酸 (5.1)，稀释至 1L。

5.4.6 盐酸溶液: 1+1。

于 400mL 试剂水中加入 500mL 盐酸 (5.2)，稀释至 1L。

5.4.7 盐酸溶液: 1+4。

于 400mL 试剂水中加入 200mL 盐酸 (5.2)，稀释至 1L。

5.4.8 标准溶液

(1) 单元素标准储备溶液:  $\rho=1.00\text{mg/mL}$ 。

可自行以高纯度的金属 (纯度大于 99.99%) 或金属盐类 (基准或高纯试剂) 配制成 1.00mg/mL 的标准储备溶液，溶液酸度保持在 1.0% (v/v) 以上。也可购买有证标准溶液。

(2) 多元素标准储备溶液:  $\rho=100\text{mg/L}$ 。

可通过单元素标准储备溶液配制，也可购买有证标准溶液。

(3) 多元素标准使用溶液

每 14 天或使用前配制，其浓度建议为  $\rho=200\mu\text{g/L}$ 。

(4) 内标储备溶液

内标元素应根据分析元素同位素的质量数大小来选择，一般选用在其质量数 $\pm 50\text{amu}$  范围内可用的内标元素。建议使用的内标元素有 <sup>45</sup>Sc、<sup>89</sup>Y、<sup>115</sup>In、<sup>159</sup>Tb 等。可购买有证标准溶液，也可用高纯度的金属 (纯度大于 99.99%) 或相应的金属盐类 (基准或高纯试剂) 进行配制。配制浓度为 100.0  $\mu\text{g/l}$ ，介质为 1%硝酸。

(5) 质谱仪调谐溶液:  $\rho=100\mu\text{g/L}$ 。

该溶液需含有足以覆盖全质谱范围的元素离子，包括 Li、Be、Mg、Co、In、Tl 及 Pb 等。可购买有证标准溶液，也可用高纯度的金属 (纯度大于 99.99%) 或相应的金属盐类 (基



---

准或高纯试剂)进行配制。

#### 5.4.9 洗涤空白溶液

一般为 2.0% (v/v) 的硝酸溶液, 主要用于冲洗仪器系统中可能来自于前一次测定的残留物。

#### 5.4.10 石英滤膜、滤筒

环境空气(无组织排放)样品使用的石英纤维滤膜对粒径大于 0.3 $\mu\text{m}$  颗粒物的阻留效率不低于 99%。

污染源废气样品使用的石英纤维滤筒对粒径大于 0.3 $\mu\text{m}$  颗粒物的阻留效率不低于 99.9%。

5.4.11 颗粒物参考物质: NIST-1648A, LGC Standards。

5.4.12 质控滤膜: NAMI(1)B-3。

5.4.13 飞灰: 由国家环境分析测试中心提供。

5.4.14 氩气, 钢瓶气, 纯度不低于 99.99%。

## 5.5 仪器和设备

### 5.5.1 切割器

(1) PM<sub>100</sub>切割器: 切割粒径Da<sub>50</sub>=(100±0.5) $\mu\text{m}$ , 其他性能和技术指标应符合HJ/T 374 的规定。

(2) PM<sub>10</sub>切割器: 切割粒径Da<sub>50</sub>=(10±0.5) $\mu\text{m}$ ; 捕集效率的几何标准差为 $\sigma_g=(1.5\pm 0.1)\mu\text{m}$ 。其他性能和技术指标应符合HJ/T 93 的规定。

(3) PM<sub>2.5</sub>切割器: 切割粒径Da<sub>50</sub>=(2.5±0.2) $\mu\text{m}$ ; 捕集效率的几何标准差为 $\sigma_g=(1.2\pm 0.1)\mu\text{m}$ 。其他性能和技术指标应符合HJ/T 93 的规定。

### 5.5.2 颗粒物采样器

#### (1) 环境空气(无组织排放)采样设备

大流量采样器: 采样器采样口的抽气速度为0.3m/s, 采样流量(工作点流量)为1.05m<sup>3</sup>/min。

中流量采样器: 采样器采样口的抽气速度为0.3m/s, 采样流量(工作点流量)为100L/min。

大流量及中流量采样器的其他性能和技术指标应符合HJ/T 374 的规定。

#### (2) 污染源废气采样设备

---

烟尘采样器：采样流量为5~80L/min，其他性能和技术指标应符合HJ/T 48 的规定。

5.5.3 电感耦合等离子体质谱仪及其相应的设备。仪器工作环境和对电源的要求应根据仪器说明书规定执行。

5.5.4 微波消解装置（ETHOS One, Milestone）

(1) 微波炉：具有程式化功率设定功能，可提供至 600W 的输出功率。

(2) 微波消解容器：PFA Teflon 或同级材质。

(3) 旋转盘：在微波消解过程中必须使用旋转盘，以确保样品接受微波的均匀性。

5.5.5 电热板：EH20A, LabTech。

5.5.6 陶瓷剪刀。

5.5.7 聚四氟乙烯烧杯、容量瓶。

5.5.8 聚乙烯或聚丙烯瓶。

5.5.9 A 级玻璃量器。

5.5.10 一般实验室常用仪器设备。

## 5.6 样品

### 5.6.1 采集与保存

#### 5.6.1.1 样品的采集

##### (1) 环境空气样品

环境空气中样品采集按照《环境空气质量监测规范（试行）》中相关要求设置监测点位。

采样之前对现场进行调查，原则上采样点应位于开阔地带，距可能扰动空气流的障碍物至少2m以上；采样器应安装在距离地面1.5m 以上的位置；采样时间应尽量避开大风或下雨天气。其它要求按照HJ/T 194 中颗粒物采样的要求执行。

使用大流量采样器采集滤膜样品至少150m<sup>3</sup>（标准状态），使用中流量采样器采集滤膜样品至少10m<sup>3</sup>（标准状态），当重金属浓度较低或采集PM<sub>10</sub>（PM<sub>2.5</sub>）样品时，可适当增加采气体积，采样时应详细记录采样环境条件。

##### (2) 无组织排放样品

环境空气中样品采集按照HJ/T57中相关要求设置监测点位，其他同环境空气样品采集要求。

##### (3) 污染源废气样品

采样之前进行必要的资料收集或现场调查，按GB/T 16157 中采样位置与采样点确认采

---

样现场管道开孔条件、平台位置等符合污染源废气采样基本要求。现场连接采样系统后检查系统气密性，随后按GB/T 16157 中颗粒物采样方法采集样品。

使用烟尘采样器采集滤筒样品至少600L（标准状态干排气），当重金属浓度较低时可适当延长采样时间。

如管道内烟气温度高于需采集的相关金属元素熔点，应采取降温措施，使进入滤筒前的烟气温度低于相关金属元素的熔点。

#### (4) 现场空白样品

每 10 个样品应有一个现场空白样品，该空白样品不需抽引空气或污染源废气通过空白滤膜（筒），但要经过和真实样品一样的处理及运送操作。样品运送途中应避免污染及损失。

#### 5.6.1.2 样品的保存

滤膜样品采集后将有尘面两次向内对折，放入样品盒或纸袋中保存；滤筒样品采集后将封口向内折叠，竖直放回原采样套筒中密闭保存。

分析前样品保存在 15~30℃ 的环境下，样品保存最长期限为 180 天。

## 5.7 实验部分

### 5.7.1 滤膜（筒）的选择

参照 EPA Method IO-3.1 和 Method IO-3.5 对不同材质的空白滤膜（筒）进行本底测定，综合考虑本底测定值与价格两个因素，最后选定进口玻璃纤维滤膜（筒）进行方法试验，

### 5.7.2 样品预处理

考虑到不同实验室样品预处理设施条件的不同情况，选取了目前使用十分广泛的微波消解方法和电热板消解方法进行了系统研究。关于开题会中提及的密封罐消解方法，由于经费原因未进一步开展。配置一系列合适浓度的标准溶液，优化 ICP-MS 的各项参数。选用 TSP 大流量采样器，选择玻璃纤维滤膜采集颗粒物中的金属元素进行实验。本阶段重点在于样品预处理条件的优化实验。

#### 5.7.2.1 酸体系的选择

目前国内外用于滤膜（滤筒）样品预处理的酸体系主要包括 HNO<sub>3</sub>、HCl、HClO<sub>4</sub>、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、HF 等。考虑到与环境条件的相似性、与 ICP-MS 仪器条件的兼容性和可操作性，本标准制定过程中参考美国 EPA Method 3.1 方法中采用的 5.55% HNO<sub>3</sub> /16.75% HCl 体系。

#### 5.7.2.2 微波消解

##### (1) 微波功率校正

根据 EPA 方法 IO-3.5, 微波炉应定期进行功率校正, 以确保微波炉在正常状态下使用。

通过 1kg 水在固定微波场中加热一段时间后上升的温度来推估。通过这项测定, 可得到样品在消解过程中实际吸收功率和微波设定功率间的关系。校正模式(线性或非线性)取决于制造商提供的电子系统, 若微波消解装置使用线性电路系统, 则校正曲线可用三点校正的方式进行, 否则, 就使用多点校正。

注: 若微波消解装置具有温度回馈控制系统, 原则上可不需进行校正。但鉴于功率校正能够提供微波消解装置长期使用后功率的变化情况, 故可用于监测微波功率的稳定性, 因此建议仍宜定期进行此项校正。

校正方法如下:

- 1) 取一厚壁微波可穿透烧杯(Teflon 或 PE 材质), 加入 1kg (1000g±0.1g) 室温下(23°C ±2°C) 的去离子水。
- 2) 精确测量并记录水的初始温度(Ti) 到 0.1°C 以内, 起始温度应介于 22°C~26°C。
- 3) 将烧杯置于微波炉中以全功率(100%校正点) 运行 2 分钟。
- 4) 将烧杯移出微波炉, 精确测量并记录运行结束后 30 秒内的最高温度(Tf) 到 0.1°C。此步骤须在持续搅拌中完成(电子搅拌器使用大搅拌子更好)。
- 5) 依此类推, 每个校正点(如 100%、50%或多点) 需分别用内含室温蒸馏水的干净烧杯进行测量。
- 6) 按下式计算微波功率

$$\text{Power} = \frac{K \times C_p \times M \times T}{t}$$

$$\frac{K \times C_p \times M}{t} = 34.87$$

$$\text{Power} = 34.87 \times T$$

式中: 功率(Power) = 样品吸收之表观功率, 瓦特 (W=joule·s<sup>-2</sup>)

K = 热化学卡 · 秒<sup>-1</sup> (cal·s<sup>-1</sup>) 转换位瓦特 (W) 的单位转换系数=4.184

Cp = 热容量或比热 (cal·g<sup>-1</sup>·°C<sup>-1</sup>=1.0, 针对水)

M = 样品的质量, 克 (g)

T = Tf - Ti, °C

t = 时间, 秒

- 7) 推导校正范围的线性部分方程式, 用以确定任意设定标度相对应的瓦特数。再由实际功率瓦特数定出所使用微波炉的适当设定。每一台微波炉都有其自身(%功率) 设定, 对应于实际传送到样品的功率(瓦特)。

8) 每台微波炉都应执行初始多点功率校正。如具线性关系，应定期以例行三点校正确认方式检核其校正。当使用单一输出功率进行消化时则可使用单点确认。如果微波射源的任何部分经维护或更换，则整体的校正必须重新进行。

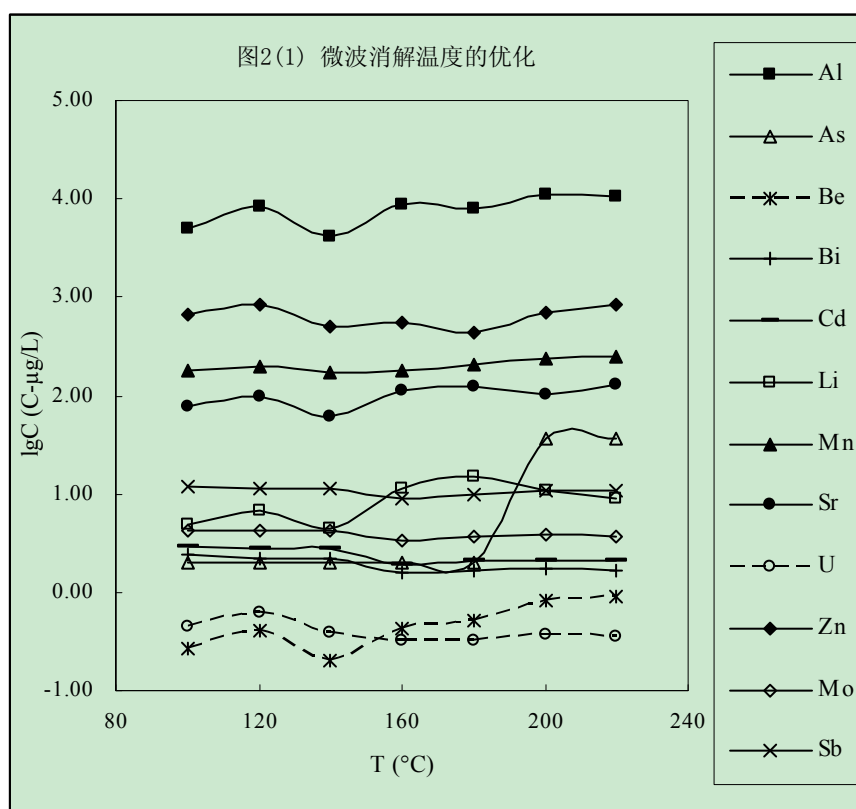
## (2) 微波消解条件的优化

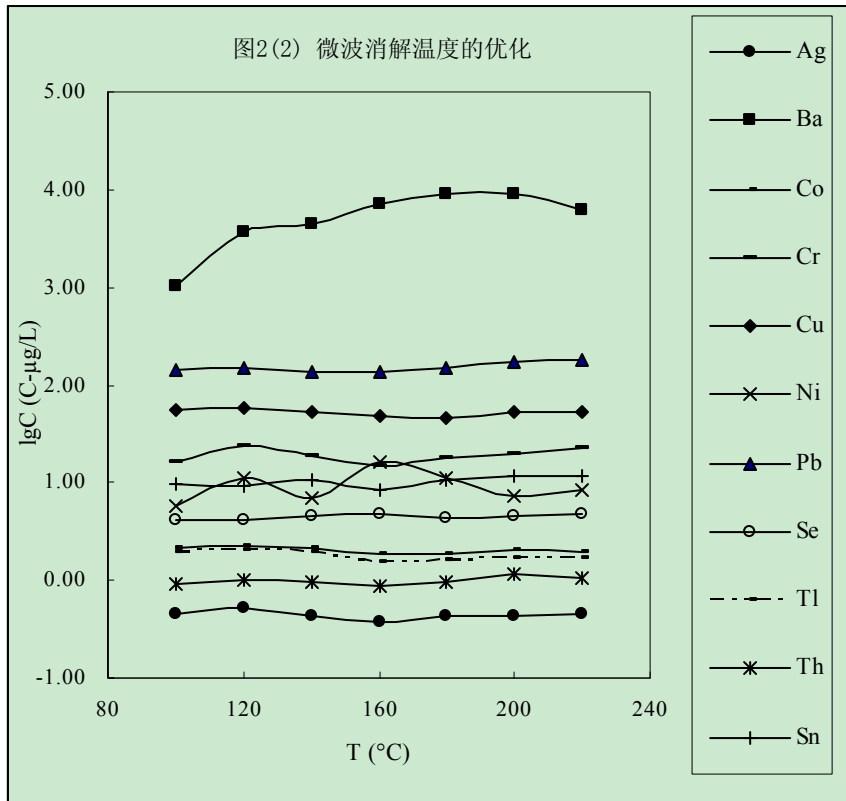
基本操作步骤：取一大张 TSP 样品滤膜和一大张空白滤膜，均分成八等份，取八分之一滤膜用陶瓷剪刀剪成小块置于消解罐中，加入 10.0mL 硝酸-盐酸混合溶液（5.4.3），使滤膜浸没其中，加盖，置于消解罐组件中并旋紧，放到微波转盘架上。设定好温度和时间，进行消解。消解结束后，取出消解罐组件，冷却。取出消解罐，以试剂水淋洗内壁，加入约 10mL 试剂水，静置一段时间进行浸提，过滤，定容至 50.0mL，用 ICP-MS 进行测定。

### ★ 消解温度的优化选择

在其它消解条件（消解时间预设 15min、浸提时间预设 0.5h）不变的情况下，改变消解温度，依次为：100，120，140，160，180，200，220°C，测定不同消解温度条件下颗粒物中各金属元素的含量，结果见图 2(1)、2(2)。由于样品中 V 未检出，故未在图中统计。

由图中可以看出，部分元素的含量随着消解温度的升高而增加（特别是 As），当消解温度达到 200°C 时，其中大部分元素含量趋于稳定；另外一部分元素含量基本不受温度影响。综合考虑各元素，最后选定消解温度为 200°C。

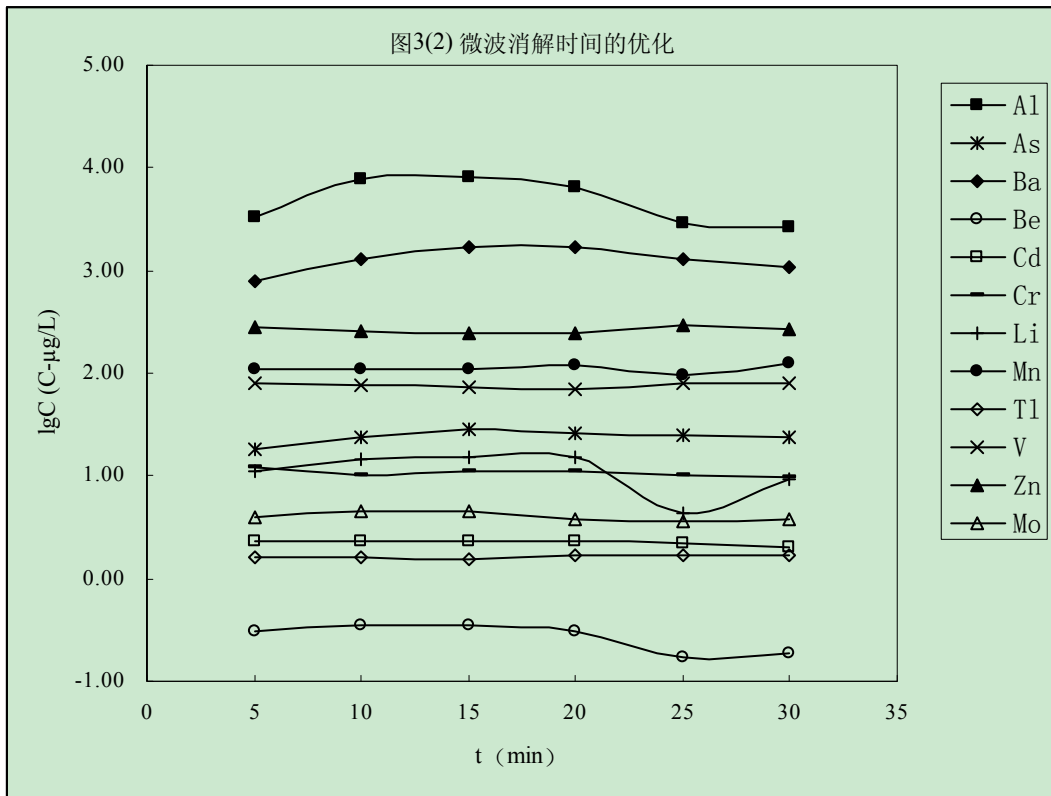
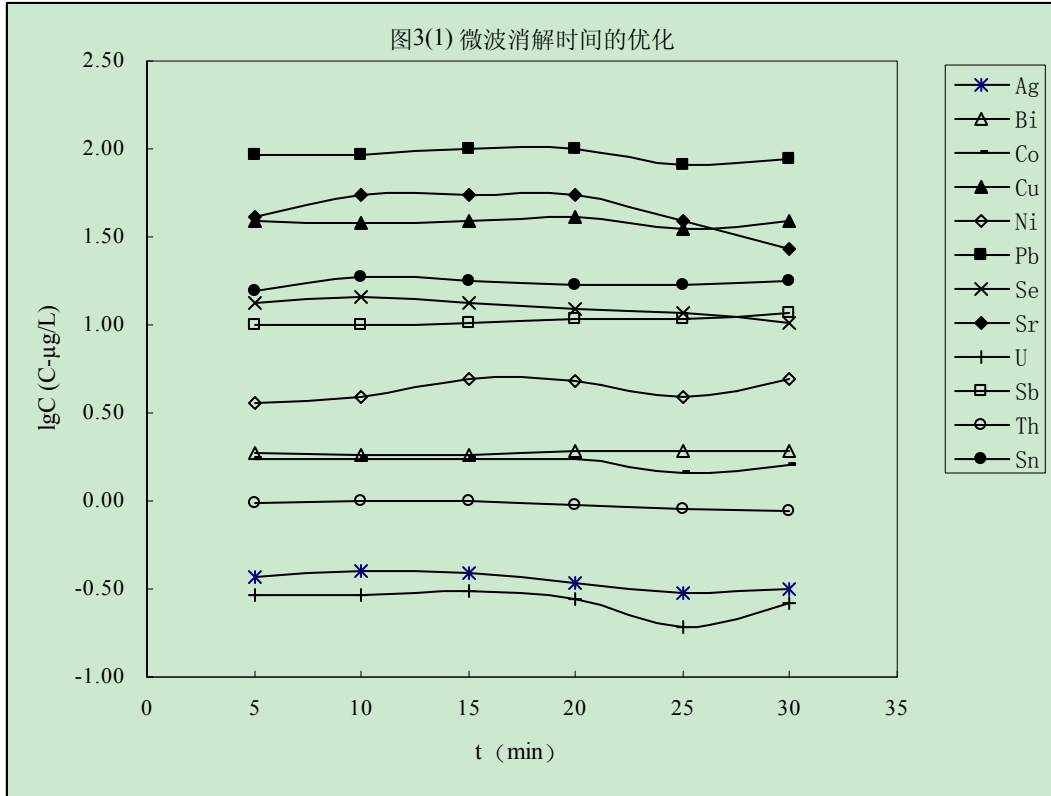




★ 消解时间的优化选择

在其它消解条件（消解温度为 200℃、浸提时间预设设为 0.5h）不变的情况下，改变消解时间，依次为：5，10，15，20，25，30min，测定不同消解时间条件下颗粒物中各金属元素的含量，结果见图 3(1)、3(2)。

由图中可以看出，大部分元素的含量在消解时间为 15-20min 时达到最高值，考虑到能源消耗的问题，因此选定消解时间为 15min。

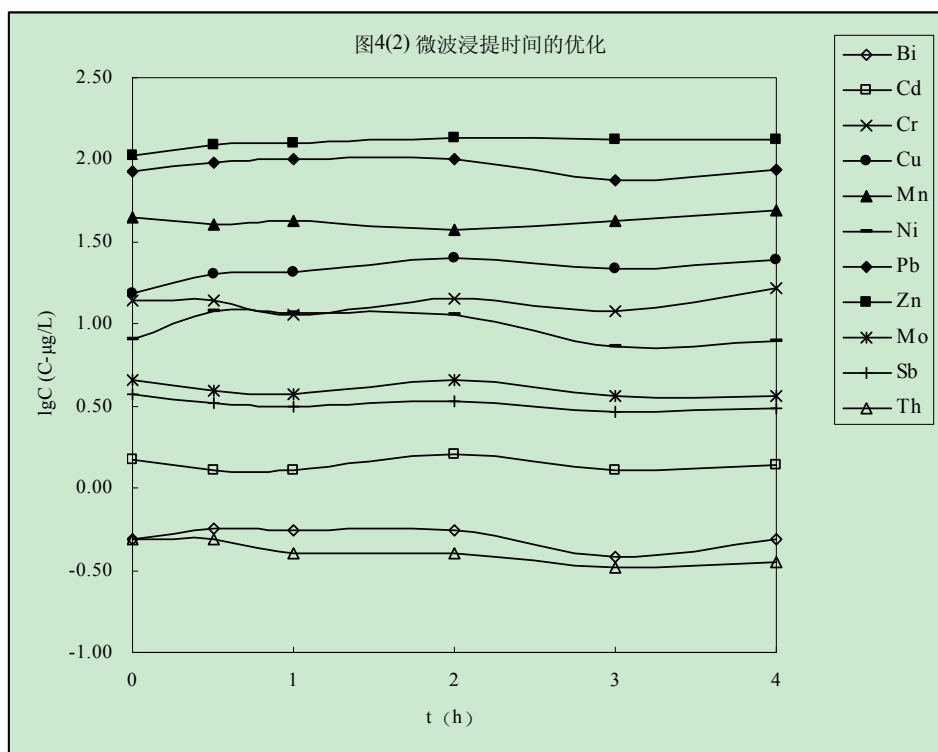
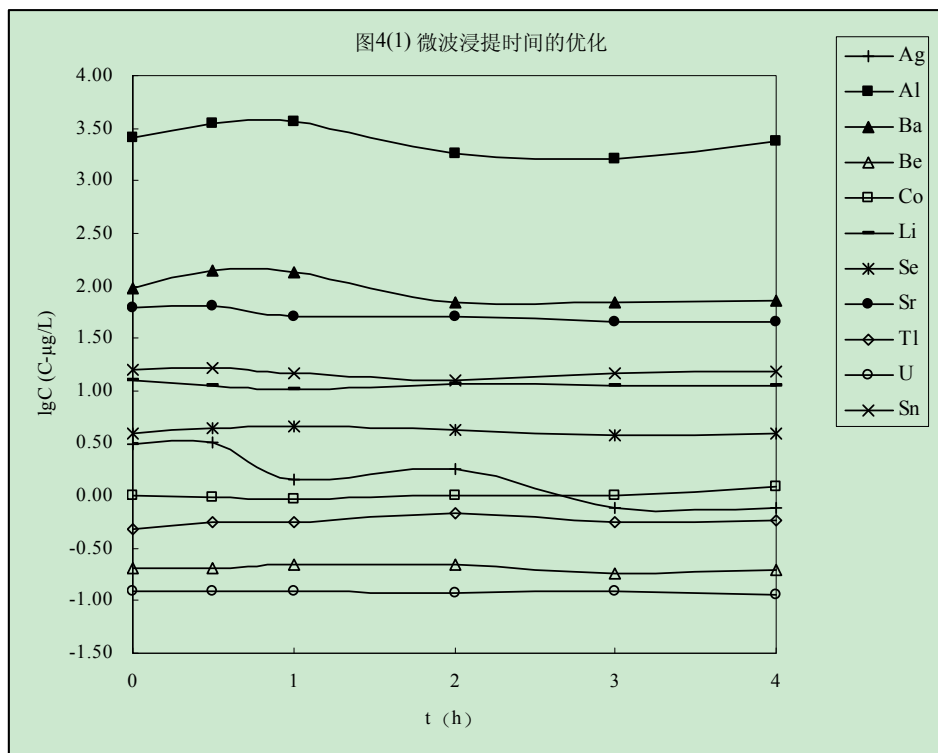


★ 浸提时间的优化选择

在其它消解条件（消解温度为 200℃、消解时间为 15min）不变的情况下，改变浸提时

间, 依次为: 0h、0.5h、1.0h、2.0h、3.0h、4.0h, 测定不同浸提时间条件下颗粒物中各金属元素的含量, 结果见图 4(1)、4(2)。由于样品中 As、V 未检出, 故未在图中统计。

由图中可以看出, 大部分元素的含量在浸提时间为 0.5h 时达到最高值, 因此选定浸提时间为 0.5h。





---

综上所述，最后确定了微波消解步骤为：

取适量滤膜或滤筒样品（大张滤膜可取 1/8，小张圆滤膜取整张，滤筒取整个），用陶瓷剪刀剪成小块置于消解罐中，加入 10.0mL 硝酸-盐酸混合溶液（5.4.3），使滤膜（筒）浸没其中，加盖，置于消解罐组件中并旋紧，放到微波转盘架上。设定消解温度为 200℃、消解持续时间为 15 分钟，开始消解。消解结束后，取出消解罐组件，冷却。取出消解罐，以试剂水淋洗内壁，加入约 10mL 试剂水，静置半小时进行浸提，过滤，定容至 50.0mL，待测。

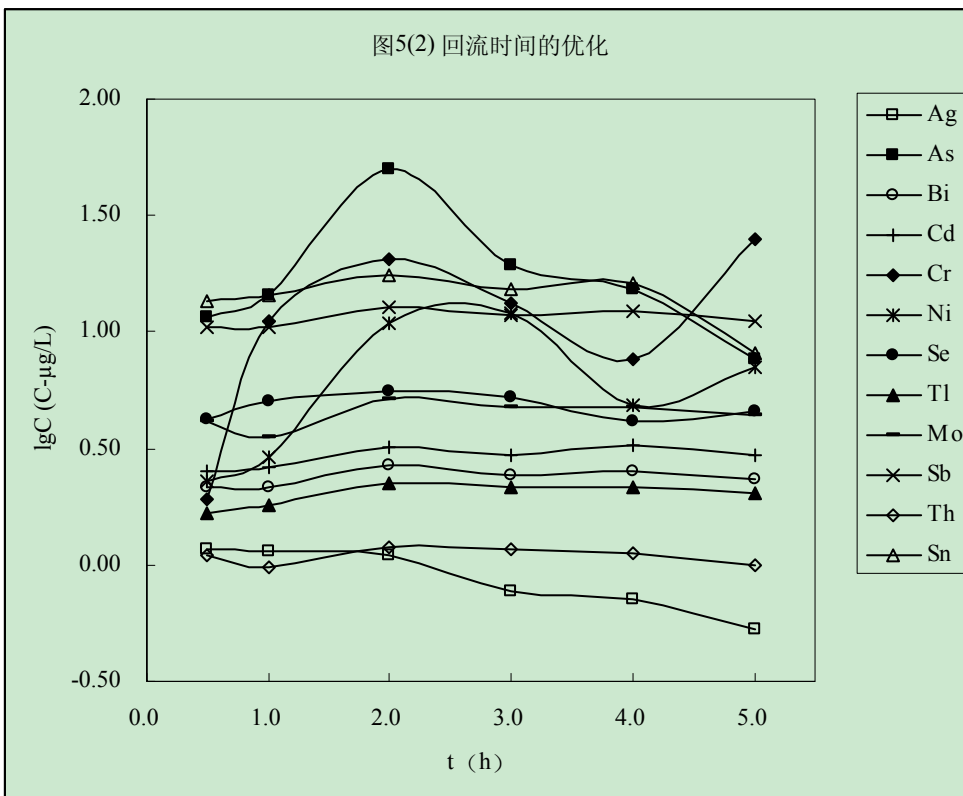
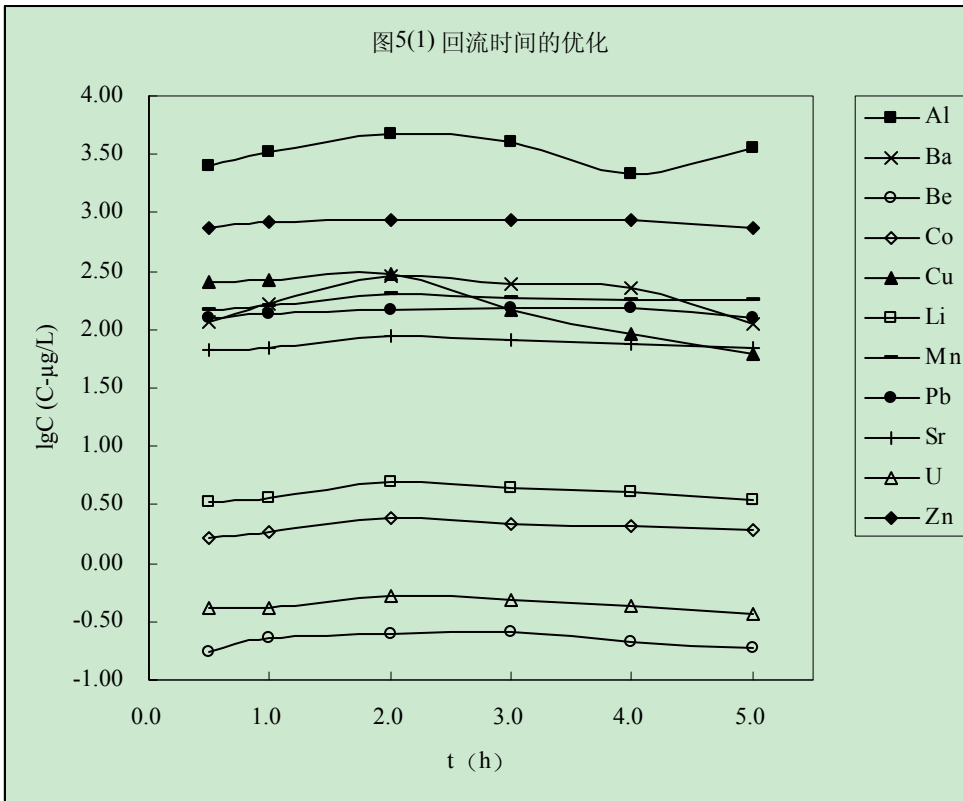
#### 5.7.2.3 电热板消解

基本操作步骤：取一大张 TSP 样品滤膜和一大张空白滤膜，均分成八等份，取八分之一滤膜用陶瓷剪刀剪成小块置于 Teflon 烧杯中，加入 10.0mL 硝酸-盐酸混合溶液（5.4.3），使滤膜浸没其中，盖上表面皿，加热回流一定时间，然后冷却。以试剂水淋洗烧杯内壁，加入约 10mL 试剂水，静置一段时间进行浸提，过滤，定容至 50.0mL，用 ICP-MS 进行测定。

##### ★ 回流时间的优化选择

在其它消解条件（浸提时间预设为 0.5h）不变的情况下，改变回流时间，依次为：0.5h、1.0h、2.0h、3.0h、4.0h、5.0h，测定不同回流时间条件下颗粒物中各金属元素的含量，结果见图 5(1)、5(2)。

由图中可以看出，几乎所有元素的含量均在回流时间为 2.0h 是达到最高峰，因此选定回流时间为 2h。

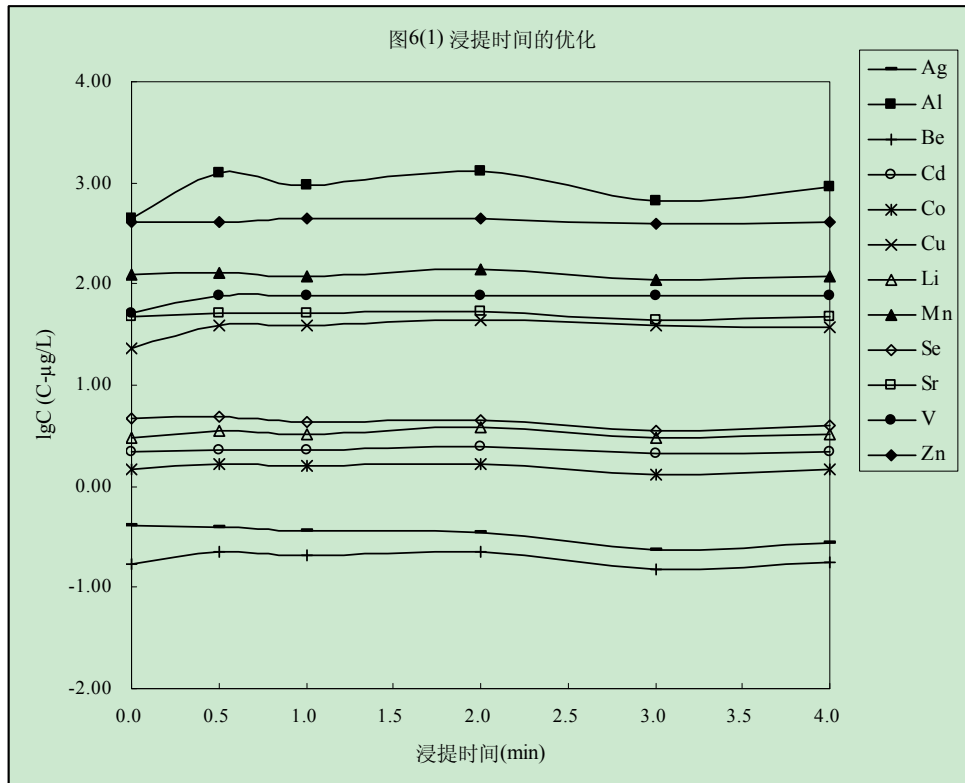


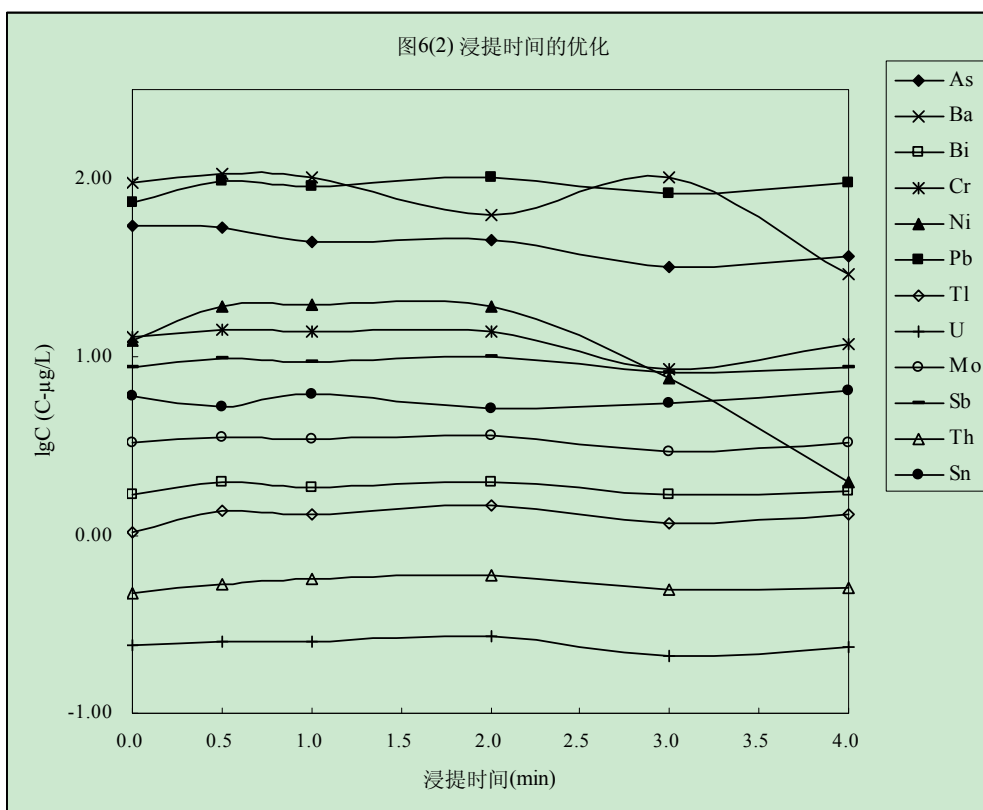
★ 浸提时间的优化选择

在其它消解条件（回流时间为 2.0h）不变的情况下，改变浸提时间，依次为：0h、0.5h、

1.0h、2.0h、3.0h、4.0h，测定不同浸提时间条件下颗粒物中各金属元素的含量，结果见图6(1)、6(2)。

由图中可以看出，若不进行浸提，大部分金属元素含量较低；进行浸提后含量明显增加；从0.5h开始，随着浸提时间的加长，部分元素含量基本保持稳定，部分元素含量又呈下降趋势。综合考虑各因素，最后选定浸提时间为0.5小时。





综上所述，最后确定了电热板消解步骤为：取适量滤膜或滤筒样品（大张滤膜可取 1/8，小张圆滤膜取整张，滤筒取整个），用陶瓷剪刀剪成小块置于 Teflon 烧杯中，加入 10.0mL 硝酸-盐酸混合溶液（5.4.3），使滤膜（筒）浸没其中，盖上表面皿，加热回流 2.0 小时，然后冷却。以试剂水淋洗烧杯内壁，加入约 10mL 试剂水，静置 0.5 小时进行浸提，过滤，定容至 50.0mL，待测。

### 5.7.3 ICP-MS 分析测定

#### 5.7.3.1 仪器调谐

点燃等离子体后，仪器需预热稳定 30 分钟。在此期间，可用质谱仪调谐溶液进行质量校正和分辨率查验。需测定质谱仪调谐溶液至少 4 次以上，并确认所测定的调校溶液中所含元素信号强度的相对标准偏差 $\leq 5\%$ 。必须针对待测元素所涵盖的质量数范围进行质量校正和分辨率查验，如质量校正结果与真实值差异超过 0.1amu 以上，则必须依照仪器使用说明书将质量校正至正确值；分析信号的分辨率在 5%波峰高度时的宽度约为 0.75amu。

#### 5.7.3.2 校准曲线的绘制

在聚四氟乙烯容量瓶中依次配置一系列待测元素标准溶液，浓度为 0、0.100、0.500、1.00、5.00、10.0、50.0、100.0  $\mu\text{g/l}$ ，介质为 1%硝酸。内标溶液可直接加入各样品中，也可

在样品雾化之前以另一蠕动泵加入从而与样品充分混合。用 ICP-MS 进行测定，绘制校准曲线。校准曲线的浓度范围可根据测量需要进行调整。然后以第二来源标准品配置接近校准曲线中点浓度的标准溶液，并进行分析确认，其相对误差值一般在±10%范围内时，若超出范围需重新绘制校准曲线。

### 5.7.3.3 测定

分析每个样品前，先用洗涤空白溶液冲洗系统直到信号降至最低（通常约 30 秒），待分析信号稳定后（通常约 30 秒）才可开始收集数据。测定样品过程中，必须对可能会遭到质谱性基质干扰的元素进行检验，以确认是否有干扰发生；必须对所有可能影响数据准确性的质量进行监控，该质量同位素建议详见附录 A 中表 A-2。附录 A 中表 A-5 所列是数据修正的校正方程，分析仪器需保留相关的校正记录以确保数据的准确性。若样品中待测元素浓度超出校准曲线范围，需经稀释后重新测定。

### 5.7.3.4 空白实验

用试剂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。

## 5.8 结果计算与表示

- (1) 各元素推荐的校正方程见附录 A 中表 A-5。
- (2) 颗粒物中金属元素的浓度按下式计算：

$$C = (\rho \times V \times 10^{-3} \times n - F_m) / V_{std}$$

式中：C—颗粒物中金属元素的质量浓度， $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ；

$\rho$ —试样中金属元素的浓度， $\mu\text{g}/\text{L}$ ；

V—样品消解后的试样体积，mL；

n—滤纸切割的份数。若为小张圆滤膜或滤筒，消解时取整张，则 n=1；若为大张滤膜，消解时取八分之一，则 n=8；

$F_m$ —空白滤膜（滤筒）的平均金属浓度， $\mu\text{g}$ 。对大批量滤膜（滤筒），可任意选择 20-30 张进行测定以计算平均浓度；而小批量滤膜（滤筒），可选择较少数量（5%）进行测定

$V_{std}$ —标准状态下（273K，101 325Pa）采样体积， $\text{m}^3$ 。对污染源废气样品， $V_{std}$  为标准状态下干气的采样体积（ $\text{m}^3$ ）。

- (3) 若原试样经稀释处理，则测定结果必须乘以稀释倍数，最终结果保留三位有效数字。

## 5.9 检出限的测定

分别以电热板消解法和微波消解法进行全程空白试验，测定全程空白中金属元素的含量，平行测定 7 次，计算各金属元素的检出限；对全程空白中未检出的金属元素，对浓度为

估计方法检出限的 2~5 倍的空白加标样品进行测定，平行测定 7 次，按照 HJ168 相关计算方法计算检出限。结果见表五。

表五-1 各金属元素的检出限

元素	推荐分析质量	检出限 (µg/L)	
		电热板消解法	微波消解法
锑(Sb)	121	0.200	0.100
铝(Al)	27	25.0	20.0
砷(As)	75	2.00	2.00
钡(Ba)	137	1.10	1.00
铍(Be)	9	0.100	0.100
镉(Cd)	111	0.100	0.100
铬(Cr)	52	3.00	2.00
钴(Co)	59	0.100	0.100
铜(Cu)	63	2.10	2.00
铅(Pb)	206,207,208	1.80	1.80
锰(Mn)	55	0.800	0.500
钼(Mo)	98	0.100	0.100
镍(Ni)	60	1.50	1.20
硒(Se)	82	2.50	2.00
银(Ag)	107	0.250	0.250
铊(Tl)	205	0.090	0.090
钍(Th)	232	0.090	0.090
铀(U)	238	0.030	0.025
钒(V)	51	0.400	0.400
锌(Zn)	66	10.0	10.0
铋(Bi)	209	0.060	0.060
锶(Sr)	88	0.500	0.500
锡(Sn)	118,120	3.50	3.20
锂(Li)	7	0.120	0.120

本标准方法检出限值数值均显著低于相关标准规定的标准限值（见表五-2）。

表五-2 本标准各金属元素的检出限与相关排放标准限值的比较

标准名称	金属元素	标准限值	本标准检出限	
			空气 (150m <sup>3</sup> )	废气 (600L)
《环境空气质量标准》 (GB3095-1996)	铅	季平均: 1.50mg/m <sup>3</sup> ; 年平均: 1.00 mg/m <sup>3</sup>	0.6 ng/m <sup>3</sup>	0.2µg/m <sup>3</sup>
《环境空气质量标准》	铅	年平均为 0.5 µg/m <sup>3</sup> 。	0.6 ng/m <sup>3</sup>	

(GB3095-2012)	砷	年平均为 0.006 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。	0.7 $\text{ng}/\text{m}^3$	
	铬	$\text{Cr}^{6+}$ 年平均为 0.000 025 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。	总铬 1.0 $\text{ng}/\text{m}^3$	
	镉	年平均为 0.005 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。	0.03 $\text{ng}/\text{m}^3$	
	汞	年平均为 0.05 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。	本标准不测汞	
《大气污染物综合排放标准》 (GB16297-1996)	铅 (现有污染源/ 新污染源)	最高允许排放浓度: 0.90 $\text{mg}/\text{m}^3$ / 0.70 $\text{mg}/\text{m}^3$	0.6 $\text{ng}/\text{m}^3$	0.2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
		无组织排放监控浓度限值: 0.0075 $\text{mg}/\text{m}^3$ /0.0060 $\text{mg}/\text{m}^3$		
	镉 (现有污染源/ 新污染源)	最高允许排放浓度: 1.0 $\text{mg}/\text{m}^3$ /0.85 $\text{mg}/\text{m}^3$	0.03 $\text{ng}/\text{m}^3$	0.008 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
		无组织排放监控浓度限值: 0.050 $\text{mg}/\text{m}^3$ /0.040 $\text{mg}/\text{m}^3$		
	铍 (现有污染源/ 新污染源)	最高允许排放浓度: 0.015 $\text{mg}/\text{m}^3$ /0.012 $\text{mg}/\text{m}^3$	0.03 $\text{ng}/\text{m}^3$	0.008 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
		无组织排放监控浓度限值: 0.0010 $\text{mg}/\text{m}^3$ /0.0008 $\text{mg}/\text{m}^3$		
镍 (现有污染源/ 新污染源)	最高允许排放浓度: 5.0 $\text{mg}/\text{m}^3$ /4.3 $\text{mg}/\text{m}^3$	0.5 $\text{ng}/\text{m}^3$	0.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	
	无组织排放监控浓度限值: 0.050 $\text{mg}/\text{m}^3$ /0.040 $\text{mg}/\text{m}^3$			
锡 (现有污染源/ 新污染源)	最高允许排放浓度: 10 $\text{mg}/\text{m}^3$ /8.5 $\text{mg}/\text{m}^3$	1 $\text{ng}/\text{m}^3$	0.3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	
	无组织排放监控浓度限值: 0.30 $\text{mg}/\text{m}^3$ /0.24 $\text{mg}/\text{m}^3$			
《工业炉窑大气污染物排放标准》 (GB9078-1996)	铅	排放限值一级为 5 $\text{mg}/\text{m}^3$ 、二级为 30 $\text{mg}/\text{m}^3$ 、三级为 45 $\text{mg}/\text{m}^3$ ；其它炉窑的排放限值一级为 0.5 $\text{mg}/\text{m}^3$ 、二级为 0.10 $\text{mg}/\text{m}^3$ 、三级为 0.20 $\text{mg}/\text{m}^3$ ；	0.6 $\text{ng}/\text{m}^3$	0.2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
	铍	排放限值一级为 0.010 $\text{mg}/\text{m}^3$ 、二级为 0.015 $\text{mg}/\text{m}^3$ 、三级为 0.015 $\text{mg}/\text{m}^3$ 。	0.03 $\text{ng}/\text{m}^3$	0.008 $\mu\text{g}/\text{m}^3$

---

## 5.10 方法的精密度

### 5.10.1 颗粒物参考物质模拟样品

准确称取 30mg 颗粒物参考物质置于 1/8 空白滤膜中制成模拟样品，共制备 12 个模拟样品。分别用微波消解法和电热板消解法进行预处理，然后测定其中金属元素的浓度，各平行测定 6 次，所得结果见表六。由表中结果可知，微波消解法的相对标准偏差在 1.29%~6.49% 之间，电热板消解法的相对标准偏差在 1.70%~10.3% 之间，精密度良好。

### 5.10.2 飞灰模拟样品

准确称取 30mg 飞灰置于空白滤筒中制成飞灰模拟样品，共制备 12 个模拟样品。分别用微波消解法和电热板消解法进行预处理，然后测定其中金属元素的浓度，各平行测定 6 次，所得结果见表七。由表中结果可知，微波消解法的相对标准偏差在 0.841%~8.39% 之间，电热板消解法的相对标准偏差在 0.690%~11.5% 之间，精密度良好。

### 5.10.3 实际滤膜样品

取一实际滤膜样品，均分成 12 份。分别用微波消解法和电热板消解法进行预处理，然后测定其中金属元素的浓度，所得结果见表八。由表中结果可知，微波消解法的相对标准偏差在 0.863%~5.68% 之间，电热板消解法的相对标准偏差在 0.914%~10.9% 之间，精密度良好。

## 5.11 方法的准确度

### 5.11.1 质控滤膜

取质控滤膜 2 张，分别用微波消解法和电热板消解法进行预处理，然后测定其中金属元素的浓度，所得结果见表九。由表中结果可知：各元素的相对误差在 -10.4%~18.5%（微波消解法）、-17.5%~9.24%（电热板消解法）之间，准确度良好。

### 5.11.2 颗粒物参考物质

将 5.10.1 所得的数据与各元素的参考值进行比较计算，所得结果见表十。由表中结果可知：各元素的相对误差在 -11.5%~12.7%（微波消解法）、-19.5%~6.71%（电热板消解法）之间，准确度良好。

## 5.12 实际样品的测定

将本方法应用于环境空气实际样品（包括 PM<sub>2.5</sub>、PM<sub>10</sub>、TSP）和污染源实际样品的测定，结果见表十一。

注：实际样品测定时所用预处理方法为微波消解法。



表六 精密度测定结果—颗粒物参考物质模拟样品

微波消解法		Sb	Al	As	Ba	Be	Cd	Cr	Co	Cu	Pb	Mn	Mo	Ni	Se	Ag	Tl	Th	U	V	Zn	Bi	Sr	Sn	Li
测定结果 (mg/kg)	1	38.0	34479	105	1002	1.41	71.6	377	19.1	557	5908	733	15.1	74.5	24.1	4.88	1.52	5.32	4.88	103	4533	4.32	221	98.2	35.1
	2	42.2	36521	113	1081	1.43	75.6	360	21.3	550	5612	754	16.8	70.1	23.9	4.92	1.63	5.01	5.21	120	4621	4.71	250	103	37.8
	3	41.4	35549	106	1181	1.39	72.0	380	20.0	567	5833	769	15.7	75.5	24.3	5.22	1.77	5.62	4.73	115	4511	4.55	241	97.5	34.5
	4	39.0	35451	112	1033	1.49	75.2	373	20.4	549	6003	779	16.2	75.9	24.8	5.01	1.72	5.20	5.31	119	4721	4.49	232	104	38.2
	5	40.0	33100	107	1002	1.35	74.1	382	19.5	561	5788	751	15.3	75.9	23.5	4.92	1.54	5.40	4.92	124	4571	4.41	221	105	36.1
	6	40.4	37900	111	1101	1.50	73.1	379	20.9	563	5821	782	17.0	74.1	22.9	5.19	1.67	5.37	5.03	118	4688	4.62	215	97.8	36.8
平均值 $\bar{X}$ (mg/kg)		40.2	35500	109	1067	1.43	73.6	375	20.2	558	5828	761	16.0	74.3	23.9	5.02	1.64	5.32	5.01	117	4608	4.52	230	101	36.4
标准偏差 S(mg/kg)		1.54	1650	3.41	69.2	0.058	1.65	8.04	0.834	7.22	131	18.8	0.783	2.20	0.659	0.147	0.099	0.205	0.216	7.23	84.5	0.141	13.5	3.44	1.47
相对标准偏差 RSD (%)		3.82	4.65	3.12	6.49	4.07	2.24	2.14	4.13	1.29	2.24	2.47	4.89	2.96	2.75	2.93	6.01	3.85	4.31	6.21	1.83	3.13	5.87	3.41	4.03
电热板消解法		Sb	Al	As	Ba	Be	Cd	Cr	Co	Cu	Pb	Mn	Mo	Ni	Se	Ag	Tl	Th	U	V	Zn	Bi	Sr	Sn	Li
测定结果 (mg/kg)	1	39.3	32456	103	999	1.21	69.5	327	18.1	527	5710	703	14.3	69.5	22.1	4.56	1.33	5.02	4.68	93.1	4258	4.01	203	100	34.9
	2	38.7	34256	99.2	988	1.25	73.4	310	20.3	521	5432	714	12.7	65.1	21.0	4.53	1.43	4.71	5.01	116	4411	4.42	220	95.6	37.8
	3	37.5	34589	101	1005	1.19	70.1	330	19.1	547	5588	739	15.1	70.5	22.4	5.02	1.57	5.32	4.63	105	4156	4.25	215	97.8	32.1
	4	41.6	31589	105	1011	1.20	73.2	313	18.9	529	5904	751	15.7	70.9	22.7	4.98	1.52	4.98	5.11	109	4501	4.19	209	99.1	30.5
	5	35.4	35422	98.4	975	1.45	72.1	332	18.5	531	5648	764	16.2	71.2	21.6	4.82	1.44	5.10	4.87	114	4521	4.03	225	108	31.3
	6	40.9	33000	97.6	1023	1.30	75.1	329	19.9	543	5721	760	14.7	69.1	19.8	4.91	1.57	5.07	5.19	108	4488	4.32	198	112	28.4
平均值 $\bar{X}$ (mg/kg)		38.9	33552	101	1000	1.27	72.2	324	19.1	533	5667	739	14.8	69.4	21.6	4.80	1.48	5.03	4.92	108	4389	4.20	212	102	32.5
标准偏差 S(mg/kg)		2.27	1444	2.86	17.0	0.099	2.12	9.48	0.833	9.96	157	25.0	1.23	2.25	1.07	0.212	0.094	0.198	0.229	8.13	150	0.161	10.3	6.43	3.35
相对标准偏差 RSD (%)		5.83	4.30	2.84	1.70	7.78	2.94	2.93	4.36	1.87	2.76	3.39	8.30	3.24	4.94	4.40	6.38	3.93	4.65	7.56	3.41	3.84	4.85	6.30	10.3

表七 精密度测定结果—飞灰模拟样品

微波消解法		Sb	Al	As	Ba	Be	Cd	Cr	Co	Cu	Pb	Mn	Mo	Ni	Se	Ag	Tl	Th	U	V	Zn	Bi	Sr	Sn	Li
测定结果 (mg/kg)	1	135	6733	18.1	1800	0.114	28.1	93.0	3.77	1092	973	120	7.75	71.0	6.92	61.3	0.313	0.852	0.352	1.98	15533	68.2	74.5	599	49.4
	2	132	6912	17.2	1878	0.125	25.3	105	3.55	1126	993	130	7.31	75.0	7.53	56.0	0.325	0.815	0.349	2.02	15469	64.5	71.9	567	50.1
	3	113	6781	18.2	1837	0.118	25.4	97.0	4.01	1015	978	121	6.92	72.0	6.89	62.8	0.388	0.795	0.349	2.04	16879	64.9	70.1	563	50.4
	4	140	6423	20.0	1937	0.113	26.0	103	3.76	1237	987	125	8.33	73.0	7.25	57.9	0.335	0.801	0.377	2.13	15495	63.3	72.3	588	46.2
	5	122	6675	17.9	1777	0.120	26.1	108	3.99	1075	992	139	7.76	74.0	7.11	57.0	0.375	0.843	0.333	2.11	15489	65.1	78.1	573	48.3
	6	140	6817	19.1	1841	0.119	24.8	105	3.75	1059	991	124	7.79	75.0	7.23	54.1	0.349	0.887	0.365	2.00	14952	64.9	75.6	586	44.8
平均值 $\bar{X}$ (mg/kg)		130	6724	18.4	1845	0.118	26.0	102	3.81	1101	986	127	7.64	73.3	7.16	58.2	0.348	0.832	0.354	2.05	15636	65.2	73.8	579	48.2
标准偏差 S(mg/kg)		10.8	168	0.987	57.1	0.004	1.16	5.67	0.172	76.2	8.29	7.06	0.480	1.63	0.238	3.28	0.029	0.035	0.015	0.061	647	1.63	2.89	13.9	2.26
相对标准偏差 RSD (%)		8.27	2.49	5.36	3.09	3.69	4.46	5.57	4.51	6.92	0.841	5.58	6.28	2.23	3.32	5.65	8.39	4.22	4.27	2.96	4.14	2.50	3.92	2.40	4.68
电热板消解法		Sb	Al	As	Ba	Be	Cd	Cr	Co	Cu	Pb	Mn	Mo	Ni	Se	Ag	Tl	Th	U	V	Zn	Bi	Sr	Sn	Li
测定结果 (mg/kg)	1	115	6333	16.1	1600	0.104	25.3	90.3	3.57	1009	943	100	110	70.0	6.72	59.5	0.293	0.832	0.332	1.88	15033	65.2	71.5	589	48.4
	2	112	6512	15.2	1687	0.116	22.4	102	3.25	1012	953	113	125	74.0	7.23	54.8	0.305	0.795	0.329	1.92	15069	61.5	64.8	557	49.1
	3	93.7	6381	16.4	1637	0.104	22.2	87.0	3.87	915	937	121	113	71.3	6.69	60.9	0.358	0.777	0.327	1.95	16379	61.9	67.1	553	49.4
	4	130	6132	18.1	1773	0.103	23.0	100	3.46	1205	934	105	118	71.0	7.05	55.1	0.325	0.781	0.357	2.03	15000	60.3	69.3	578	45.2
	5	102	6257	14.8	1675	0.115	23.1	105	3.49	1103	942	119	120	72.0	7.00	55.0	0.345	0.823	0.313	1.91	14989	62.1	75.1	573	47.1
	6	120	6417	17.3	1577	0.107	21.5	105	3.85	1008	941	104	129	73.2	7.03	51.4	0.349	0.867	0.345	2.00	14452	61.9	72.6	576	43.2
平均值 $\bar{X}$ (mg/kg)		112	6339	16.3	1658	0.108	22.9	98.2	3.58	1042	942	110	119	71.9	6.95	56.1	0.329	0.813	0.334	1.95	15154	62.2	70.1	571	47.1
标准偏差 S(mg/kg)		12.9	132	1.25	70.3	0.006	1.30	7.72	0.240	99.6	6.50	8.62	7.14	1.48	0.209	3.48	0.026	0.035	0.015	0.057	643	1.63	3.77	13.6	2.44
相对标准偏差 RSD (%)		11.5	2.09	7.63	4.24	5.40	5.69	7.86	6.71	9.55	0.690	7.81	5.99	2.05	3.00	6.20	7.90	4.27	4.58	2.93	4.24	2.62	5.38	2.38	5.19

表八 精密度测定结果—实际滤膜样品

微波消解法		Sb	Al	As	Ba	Be	Cd	Cr	Co	Cu	Pb	Mn	Mo	Ni	Se	Ag	Tl	Th	U	V	Zn	Bi	Sr	Sn	Li
测定结果 ( $\mu\text{g}$ )	1	0.216	2613	2.12	775	ND	0.353	5.88	0.305	7.30	17.8	20.1	0.533	1.75	1.28	0.128	0.122	0.224	0.092	1.07	98.7	0.257	13.5	1.46	1.88
	2	0.221	2750	1.98	764	ND	0.372	5.78	0.304	7.58	18.6	22.1	0.549	1.74	1.15	0.142	0.114	0.211	0.097	1.13	104	0.264	15.1	1.54	1.79
	3	0.219	2548	1.94	743	ND	0.329	5.91	0.303	6.95	17.4	18.9	0.537	1.65	1.18	0.141	0.114	0.218	0.092	1.04	97.5	0.261	13.7	1.48	1.74
	4	0.234	2879	2.20	729	ND	0.367	5.69	0.298	6.95	18.1	20.5	0.574	1.64	1.15	0.134	0.110	0.205	0.103	1.19	105	0.263	14.8	1.54	1.86
	5	0.227	2660	2.03	764	ND	0.336	5.93	0.302	6.97	17.9	19.8	0.512	1.68	1.16	0.139	0.122	0.204	0.092	1.10	96.3	0.259	13.9	1.46	1.72
	6	0.231	2897	1.92	783	ND	0.364	5.82	0.300	7.43	17.8	21.5	0.546	1.73	1.26	0.131	0.127	0.204	0.100	1.17	99.9	0.270	14.7	1.56	1.86
平均值 $\bar{X}$ ( $\mu\text{g}$ )		0.225	2725	2.03	760	ND	0.354	5.84	0.302	7.20	17.9	20.5	0.542	1.70	1.20	0.136	0.118	0.211	0.096	1.12	100	0.262	14.3	1.51	1.81
标准偏差 S ( $\mu\text{g}$ )		0.007	143	0.109	20.2	/	0.018	0.090	0.003	0.278	0.398	1.16	0.020	0.048	0.058	0.006	0.006	0.008	0.005	0.058	3.53	0.005	0.665	0.046	0.068
相对标准偏差 RSD(%)		3.17	5.24	5.38	2.66	/	4.97	1.55	0.863	3.86	2.22	5.68	3.78	2.82	4.86	4.20	5.47	3.98	4.97	5.18	3.52	1.73	4.65	3.05	3.77
电热板消解法		Sb	Al	As	Ba	Be	Cd	Cr	Co	Cu	Pb	Mn	Mo	Ni	Se	Ag	Tl	Th	U	V	Zn	Bi	Sr	Sn	Li
测定结果 ( $\mu\text{g}$ )	1	0.206	2313	2.02	735	ND	0.333	5.78	0.295	7.00	16.4	19.1	0.513	1.69	1.38	0.118	0.112	0.204	0.082	0.971	93.7	0.237	13.0	1.26	1.68
	2	0.211	2450	1.88	724	ND	0.359	5.67	0.294	7.28	17.9	18.2	0.539	1.64	1.25	0.142	0.104	0.201	0.089	0.931	99.0	0.234	14.7	1.34	1.49
	3	0.209	2248	1.84	703	ND	0.309	5.89	0.290	6.65	16.0	20.1	0.507	1.55	1.08	0.131	0.109	0.190	0.102	0.958	92.5	0.231	11.7	1.18	1.34
	4	0.225	2697	2.10	689	ND	0.357	5.49	0.288	6.60	17.1	20.5	0.554	1.54	1.05	0.124	0.110	0.200	0.103	1.03	100	0.233	12.8	1.50	1.82
	5	0.217	2460	1.93	744	ND	0.312	5.83	0.292	6.67	16.9	18.7	0.502	1.58	1.16	0.129	0.132	0.214	0.095	1.05	91.3	0.229	11.9	1.40	1.72
	6	0.221	2697	1.72	773	ND	0.324	5.71	0.290	7.33	16.8	19.5	0.526	1.73	1.26	0.121	0.126	0.194	0.097	1.17	94.9	0.240	12.5	1.57	1.71
平均值 $\bar{X}$ ( $\mu\text{g}$ )		0.215	2478	1.92	728	ND	0.332	5.73	0.292	6.92	16.9	19.4	0.524	1.62	1.20	0.128	0.116	0.201	0.095	1.02	95.2	0.234	12.8	1.38	1.63
标准偏差 S ( $\mu\text{g}$ )		0.007	188	0.134	30.0	/	0.022	0.141	0.003	0.329	0.647	0.862	0.020	0.078	0.124	0.009	0.011	0.008	0.008	0.087	3.53	0.004	1.07	0.146	0.177
相对标准偏差 RSD(%)		3.44	7.60	7.02	4.12	/	6.52	2.46	0.914	4.76	3.84	4.45	3.84	4.80	10.4	6.74	6.74	4.16	8.47	8.52	3.71	3.71	8.40	10.6	10.9

表九 准确度测定结果—质控滤膜

元素名称	Sb	Al	As	Ba	Be	Cd	Cr	Co	Cu	Pb	Mn	Mo	Ni	Tl	V	Zn	Sr	Sn
质控滤膜含量参考值 ( $\mu\text{g}$ )	18.4	110	3.76	18.4	0.730	7.35	23.5	18.3	36.9	18.2	73.6	15.9	29.7	1.28	7.61	111	17.3	18.6
测定均值 $\bar{X}$ ( $\mu\text{g}$ ) (微波消解法)	19.9	98.6	3.70	17.9	0.865	7.65	24.0	18.2	40.1	18.8	72.9	15.1	29.1	1.22	7.80	124	17.4	19.7
相对误差 RE(%) (微波消解法)	7.88	-10.4	-1.71	-2.72	18.5	4.01	1.91	-0.546	8.63	3.30	-0.951	-5.03	-2.02	-5.08	2.50	11.8	0.578	5.73
测定均值 $\bar{X}$ ( $\mu\text{g}$ ) (电热板消解法)	20.1	90.7	3.40	16.5	0.796	7.03	22.0	16.7	39.7	17.3	67.1	13.9	26.8	1.12	7.18	114	16.0	18.1
相对误差 RE(%) (电热板消解法)	9.24	-17.5	-9.57	-10.5	8.99	-4.31	-6.24	-8.50	7.59	-4.97	-8.87	-12.6	-9.86	-12.7	-5.70	2.86	-7.47	-2.72

表十 准确度测定结果—颗粒物参考物质

平行号	Sb	Al	As	Cd	Cr	Co	Cu	Pb	Mn	Ni	V	Zn	Sr
颗粒物参考物质含量参考值 (mg/kg)	45.4	34200	115	75.0	402	17.93	610	6550	790	81.1	127	4800	215
测定均值 $\bar{X}$ (mg/kg) (微波消解法)	40.2	35500	109	73.6	375	20.2	558	5828	761	74.3	117	4608	230
相对误差 RE(%) (微波消解法)	-11.5	3.80	-5.22	-1.87	-6.67	12.7	-8.55	-11.0	-3.63	-8.34	-8.27	-4.01	6.98
测定均值 $\bar{X}$ (mg/kg) (电热板消解法)	38.9	33552	101	72.2	324	19.1	533	5667	739	69.4	108	4389	212
相对误差 RE(%) (电热板消解法)	-14.3	-1.89	-12.4	-3.69	-19.5	6.71	-12.6	-13.5	-6.52	-14.4	-15.3	-8.56	-1.55

表十一 实际样品测定结果

( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	Sb	Al	As	Ba	Be	Cd	Cr	Co	Cu	Pb	Mn	Mo
PM2.5	ND	0.097	ND	ND	ND	ND	ND	0.003	ND	0.009	0.055	ND
PM10	0.002	2.04	0.169	ND	ND	$6.86 \times 10^{-4}$	0.068	ND	0.029	0.022	0.027	ND
TSP	0.007	5.98	0.208	0.478	ND	$7.28 \times 10^{-4}$	0.035	0.002	0.057	0.040	0.110	ND
污染源	ND	ND	7.11	15.5	ND	ND	15.2	0.504	4.00	ND	18.6	ND
( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	Ni	Se	Ag	Tl	Th	U	V	Zn	Bi	Sr	Sn	Li
PM2.5	0.538	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.034	$1.71 \times 10^{-4}$	ND	ND	ND
PM10	0.135	ND	ND	$1.44 \times 10^{-4}$	ND	ND	0.297	0.082	$3.20 \times 10^{-4}$	ND	ND	ND
TSP	0.023	ND	ND	$1.78 \times 10^{-4}$	ND	$8.06 \times 10^{-5}$	0.316	0.213	$8.13 \times 10^{-4}$	0.259	ND	ND
污染源	7.14	ND	ND	ND	ND	ND	29.5	49.7	ND	ND	0.780	ND

## 6 方法验证

### 6.1 方法验证方案

#### 6.1.1 验证单位及人员情况

有四家单位参加了方法验证工作，参与方法验证的实验室、验证人员的基本情况见表十二。

表十二 参加验证的人员情况登记表

编号	单位	姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	从事相关分析年限
1	宁波市环境监测中心	樊颖果	女	34	高级工程师	环境监测	13
		赵倩	女	30	工程师	分析化学	6
2	浙江省环境监测中心	季海冰	女	34	高级工程师	分析化学	9
3	国家环境分析测试中心	任立军	男	32	工程师	分析化学	9
		李玉武	男	55	研究员	分析化学	25
		狄一安	女	50	高级工程师	分析化学	20
4	上海市宝山区环境监测站	严静芬	女	35	工程师	环境监测	15

#### 6.1.2 方法验证方案

鉴于实际颗粒物样品平行样难以采集的问题，根据开题论证会专家的意见，组织4家有资质的实验室按照《环境检测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ/T168)的规定，进行验证。

### 6.2 方法验证过程

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

#### 6.2.1 方法检出限、测定下限验证

4个验证实验室按照《空气和废气 颗粒物中金属元素的测定 电感耦合等离子体质谱法》中样品分析的全部步骤，对全程空白进行测定，平行测定7次，按HJ 168中检出限计算公式得出方法检出限。对全程空白中未检出的金属元素，对浓度为估计方法检出限的2~5倍的空白加标样品进行测定，平行测定7次，按照HJ 168相关计算方法计算检出限。最终方法的检出限为各实验室所得检出限数据的最高值。测定下限为检出限值的4倍。

---

### 6.2.2 精密度验证

4 个实验室分别对颗粒物参考物质模拟样品、飞灰模拟样品和实际滤膜样品进行了测定,并对各样品中各金属元素含量、实验室内相对标准偏差、实验室间相对标准偏差、重复性限、再现性限等各项参数进行了计算。

### 6.2.3 准确度验证

4 个实验室分别对质控滤膜、颗粒物参考物质进行了测定,并分别计算了相应的相对误差和相对误差最终值。

## 6.3 方法验证结论

本标准制定的《方法验证总报告》见附一。

四家实验室验证结果表明,方法精密度和准确度统计结果能满足方法特性指标要求。

## 7 参考文献

- 1) GB3095-1996 环境空气质量标准
- 2) GB 16297-1996 大气污染物综合排放标准
- 3) GB9078-1996 工业炉窑大气污染物排放标准
- 4) 北京、上海等地的大气污染物排放或控制地方标准
- 5) EPA Method IO-3.1: Selection, Preparation and Extraction of Filter Material
- 6) EPA Method IO-3.2: Determination of Metals in Ambient Particulate Matter Using Atomic Absorption (AA) Spectroscopy
- 7) EPA Method IO-3.3: Determination of Metals in Ambient Particulate Matter Using X-Ray Fluorescence (XRF) Spectroscopy
- 8) EPA Method IO-3.4: Determination of Metals in Ambient Particulate Matter Using Inductively Coupled Plasma (ICP) Spectroscopy
- 9) EPA Method IO-3.5: Determination of Metals in Ambient Particulate Matter Using Inductively Coupled Plasma/Mass Spectrometry (ICP/MS)
- 10) EPA Method IO-3.6: Determination of Metals in Ambient Particulate Matter Using Proton Induced X-Ray Emission (PIXE) Spectroscopy
- 11) EPA Method IO-3.7: Determination of Metals in Ambient Particulate Matter Using Neutron Activation Analysis (NAA) Gamma Spectrometry
- 12) ISO/DIS 30011: Workplace air – Determination of metals and metalloids in airborne particulate matter by inductively coupled plasma mass spectrometry
- 13) ISO 15202-2: Workplace air – Determination of metals and metalloids in airborne particulate matter by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry –Part 2: Sample preparation
- 14) ISO 15202-3: Workplace air – Determination of metals and metalloids in airborne particulate matter by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry –Part 3: Analysis



- 
- 15) GB/T 15264-94 环境空气 铅的测定 火焰原子吸收分光光度法
  - 16) HJ/T 63.1-2001 大气固定污染源 镍的测定 火焰原子吸收分光光度法
  - 17) HJ/T 63.2-2001 大气固定污染源 镍的测定 石墨炉原子吸收分光光度法
  - 18) HJ/T 64.1-2001 大气固定污染源 镉的测定 火焰原子吸收分光光度法
  - 19) HJ/T 64.2-2001 大气固定污染源 镉的测定 石墨炉原子吸收分光光度法
  - 20) HJ/T 65-2001 大气固定污染源 锡的测定 石墨炉原子吸收分光光度法
  - 21) 空气和废气监测分析方法（中国环境科学出版社），第四版
  - 22) 环境空气监测质量保证手册，中国环境科学出版社出版
  - 23) 与目标化合物相关的其它在用的国家或行业方法标准
  - 24) 国家环境保护标准制修订工作管理办法
  - 25) GB/T20001.4-2001 标准编写规则 第4部分：化学分析方法
  - 26) HJ 168-2010 环境监测分析方法标准制订导则
  - 27) HJ/T 48 烟尘采样器技术条件
  - 28) HJ/T 55 大气污染物无组织排放监测技术导则
  - 29) HJ/T 93 PM10 采样器技术要求及检测方法
  - 30) HJ/T 194 环境空气质量手工监测技术规范
  - 31) HJ/T 374 总悬浮颗粒物采样器技术要求及检测方法
  - 32) HJ/T 397 固定源废气监测技术规范
  - 33) 《环境空气质量监测规范（试行）》（国家环境保护总局公告 2007 年第 4 号）

附件一

# 方法验证报告

方法名称： 空气和废气 颗粒物中金属元素的测定  
电感耦合等离子体质谱法

项目承担单位： 上海市环境监测中心

验证单位： 宁波市环境监测中心、浙江省环境监测中心、国家环境分析测试  
中心、上海市宝山区环境监测站

项目负责人及职称： 王向明 高工

通讯地址： 上海市南丹路 1 号 电话： 021-24011500

报告编写人及职称： 王燕萍 工程师

报告日期： 2012 年 2 月 20 日

## 1 原始测试数据

### 1.1 实验室基本情况

表1-1 参加验证的人员情况登记表

编号	单位	姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	从事相关分析年限
1	宁波市环境监测中心	樊颖果	女	34	高级工程师	环境监测 分析化学	13
		赵倩	女	30	工程师		6
2	浙江省环境监测中心	季海冰	女	34	高级工程师	分析化学	9
3	国家环境分析测试中心	任立军	男	32	工程师	分析化学	9
		李玉武	男	55	研究员	分析化学	25
		狄一安	女	50	高级工程师	分析化学	20
4	上海市宝山区环境监测站	严静芬	女	35	工程师	环境监测	15

表1-2 使用仪器情况登记表

验证实验室	仪器名称	规格型号	仪器出厂编号	性能状况	备注
宁波市环境监测中心	微波消解仪	ETHOS1	130643	正常	
	ICP-MS	Agilent7500ce	JP51202022	正常	
浙江省环境监测中心	ICP-MS	X Seires II	X0726	正常	
国家环境分析测试中心	ICP-MS	安捷伦7700x	JP10400628	正常	
上海市宝山区环境监测站	微波消解仪	X-press	MD9858	正常	
	ICP-MS	DRC-e	LR81426	正常	

## 1.2. 方法检出限、测定下限测试数据

表1-1 检出限、测定下限测试数据表

验证单位：宁波市环境监测中心

平行样品编号	Sb	Al	As	Ba	Be	Cd	Cr	Co	Cu	Pb	Mn	Mo	Ni	Se	Ag	Tl	Th	U	V	Zn	Bi	Sr	Sn	Li	备注	
测定结果 ( $\mu\text{g/L}$ )	1	0.526	16.6	1.90	1.30	0.115	0.130	6.02	0.101	3.27	4.15	0.658	0.145	0.688	3.47	0.081	0.181	0.242	0.118	0.434	6.45	0.189	0.809	0.802	0.276	
	2	0.534	13.9	1.57	1.18	0.112	0.104	6.48	0.114	2.69	4.31	0.467	0.121	0.597	3.05	0.084	0.116	0.264	0.120	0.494	4.02	0.147	0.462	0.562	0.288	
	3	0.368	11.8	1.93	1.70	0.125	0.106	6.35	0.086	2.39	3.69	0.558	0.132	0.424	3.43	0.102	0.112	0.231	0.114	0.463	4.31	0.188	0.430	0.464	0.224	
	4	0.516	17.0	2.06	1.34	0.115	0.101	6.26	0.080	3.36	4.26	0.675	0.138	0.735	3.99	0.100	0.122	0.207	0.108	0.456	6.41	0.135	0.662	0.527	0.266	
	5	0.527	14.4	1.52	1.19	0.132	0.106	6.53	0.110	2.71	4.32	0.481	0.119	0.377	2.79	0.058	0.107	0.213	0.105	0.546	4.06	0.143	0.446	0.436	0.272	
	6	0.366	11.8	2.02	1.65	0.118	0.102	6.32	0.081	2.36	3.64	0.557	0.126	0.412	3.59	0.069	0.107	0.225	0.104	0.457	4.23	0.163	0.427	0.401	0.206	
	7	0.384	13.2	1.29	1.64	0.117	0.111	6.85	0.054	1.46	4.22	0.352	0.117	0.378	2.12	0.082	0.111	0.279	0.120	0.292	4.44	0.173	0.452	0.573	0.246	
平均值 $\bar{x}_i$ ( $\mu\text{g/L}$ )	0.460	14.1	1.75	1.43	0.119	0.109	6.40	0.089	2.60	4.09	0.535	0.128	0.516	3.20	0.082	0.122	0.237	0.113	0.449	4.84	0.163	0.527	0.538	0.254		
标准偏差 $S_i$ ( $\mu\text{g/L}$ )	0.082	2.11	0.295	0.229	0.007	0.010	0.258	0.021	0.639	0.293	0.113	0.010	0.154	0.611	0.016	0.027	0.026	0.007	0.078	1.09	0.022	0.149	0.133	0.030		
$t$ 值	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	
检出限 ( $\mu\text{g/L}$ )	0.258	6.64	0.928	0.719	0.022	0.032	0.810	0.065	2.01	0.922	0.356	0.033	0.483	1.92	0.049	0.083	0.083	0.022	0.246	3.43	0.068	0.469	0.418	0.094		
测定下限 ( $\mu\text{g/L}$ )	1.03	26.6	3.71	2.88	0.089	0.127	3.24	0.261	8.03	3.69	1.42	0.132	1.93	7.69	0.197	0.333	0.331	0.087	0.984	13.7	0.273	1.88	1.67	0.375		
注： $i$ 为实验室编号；Be、Cd、Mo、Tl、U 的检出限为测定浓度为 $0.1\mu\text{g/L}$ 的空白加标样品而得，其余元素的检出限为测定实验室全程空白而得。																										

表1-2 检出限、测定下限测试数据表

验证单位：浙江省环境监测中心

平行样品编号	Sb	Al	As	Ba	Be	Cd	Cr	Co	Cu	Pb	Mn	Mo	Ni	Se	Ag	Tl	Th	U	V	Zn	Bi	Sr	Sn	Li	备注	
测定结果 ( $\mu\text{g/L}$ )	1	0.364	55.2	2.24	2.54	0.037	0.130	11.2	0.123	2.01	2.90	0.780	0.022	2.68	4.74	0.217	0.048	0.084	0.049	0.334	17.6	0.028	0.331	5.10	0.202	
	2	0.364	62.6	2.45	2.43	0.043	0.173	10.8	0.133	1.84	2.42	0.970	0.028	2.54	3.74	0.342	0.044	0.064	0.049	0.456	22.6	0.022	0.31	3.68	0.169	
	3	0.310	50.4	3.00	1.99	0.042	0.133	12.6	0.120	1.73	2.30	0.470	0.022	2.94	2.58	0.442	0.043	0.045	0.049	0.502	17.1	0.026	0.381	3.14	0.237	
	4	0.309	48.6	3.10	1.97	0.041	0.178	12.8	0.098	1.68	2.44	0.520	0.023	2.76	3.20	0.374	0.042	0.070	0.055	0.551	13.9	0.016	0.241	3.03	0.222	
	5	0.365	66.4	2.84	1.61	0.046	0.188	12.3	0.095	1.38	1.88	0.710	0.027	2.81	3.07	0.400	0.043	0.053	0.048	0.257	16.9	0.027	0.317	6.48	0.140	
	6	0.278	45.1	3.74	1.74	0.040	0.113	10.5	0.060	1.40	1.52	0.720	0.028	1.71	3.06	0.314	0.042	0.045	0.044	0.283	12.3	0.016	0.212	4.63	0.114	
	7	0.231	57.5	3.30	2.08	0.039	0.165	12.4	0.072	1.37	3.04	0.470	0.022	2.69	2.80	0.279	0.040	0.045	0.043	0.314	16.9	0.023	0.184	4.41	0.126	
平均值 $\bar{x}_i$ ( $\mu\text{g/L}$ )	0.317	55.1	2.96	2.05	0.041	0.154	11.8	0.100	1.63	2.36	0.660	0.025	2.59	3.31	0.338	0.043	0.058	0.048	0.385	16.8	0.023	0.282	4.35	0.173		
标准偏差 $S_i$ ( $\mu\text{g/L}$ )	0.051	7.68	0.500	0.338	0.003	0.029	0.940	0.027	0.253	0.533	0.186	0.003	0.407	0.725	0.076	0.002	0.015	0.004	0.116	3.24	0.005	0.071	1.21	0.049		
$t$ 值	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	
检出限 ( $\mu\text{g/L}$ )	0.161	24.1	1.59	1.06	0.009	0.090	2.95	0.085	0.795	1.68	0.586	0.009	1.28	2.28	0.240	0.008	0.048	0.012	0.365	10.2	0.016	0.224	3.81	0.153		
测定下限 ( $\mu\text{g/L}$ )	0.644	96.6	6.35	4.25	0.037	0.360	11.8	0.342	3.18	6.70	2.34	0.037	5.12	9.12	0.956	0.031	0.191	0.049	1.46	40.8	0.062	0.895	15.3	0.610		

注： $i$ 为实验室编号；Be、Tl、U的检出限为测定浓度为0.04 $\mu\text{g/L}$ 的空白加标样品而得，其余元素的检出限为测定实验室全程空白而得。

表1-3 检出限、测定下限测试数据表

验证单位：国家环境分析测试中心

平行样品编号	Sb	Al	As	Ba	Be	Cd	Cr	Co	Cu	Pb	Mn	Mo	Ni	Se	Ag	Tl	Th	U	V	Zn	Bi	Sr	Sn	Li	备注	
测定结果 ( $\mu\text{g/L}$ )	1	0.023	2.81	0.045	0.153	0.086	0.021	0.106	0.059	0.345	0.100	0.231	0.170	0.190	0.953	0.031	0.021	0.018	0.016	0.104	0.779	0.017	0.104	0.093	0.123	
	2	0.026	2.51	0.037	0.113	0.100	0.022	0.117	0.046	0.484	0.103	0.236	0.130	0.220	1.17	0.030	0.020	0.025	0.017	0.111	0.833	0.020	0.099	0.103	0.154	
	3	0.016	2.45	0.053	0.155	0.113	0.022	0.108	0.056	0.287	0.094	0.210	0.150	0.220	0.744	0.044	0.022	0.024	0.017	0.100	0.826	0.013	0.102	0.107	0.169	
	4	0.013	2.13	0.052	0.138	0.086	0.023	0.114	0.056	0.506	0.090	0.206	0.120	0.210	1.39	0.030	0.022	0.025	0.016	0.111	0.905	0.014	0.103	0.111	0.106	
	5	0.020	3.10	0.055	0.140	0.110	0.026	0.120	0.057	0.409	0.095	0.222	0.090	0.240	0.847	0.029	0.019	0.030	0.017	0.103	0.886	0.016	0.090	0.096	0.176	
	6	0.026	2.12	0.045	0.155	0.087	0.023	0.108	0.045	0.423	0.105	0.212	0.110	0.210	0.785	0.032	0.023	0.029	0.017	0.110	0.792	0.009	0.085	0.097	0.123	
	7	0.023	3.84	0.052	0.117	0.100	0.027	0.122	0.054	0.502	0.099	0.216	0.130	0.220	1.06	0.034	0.023	0.030	0.018	0.113	0.815	0.014	0.108	0.100	0.154	
平均值 $\bar{x}_i$ ( $\mu\text{g/L}$ )	0.021	2.71	0.048	0.139	0.097	0.023	0.114	0.053	0.422	0.098	0.219	0.129	0.216	0.992	0.033	0.021	0.026	0.017	0.107	0.834	0.015	0.099	0.101	0.144		
标准偏差 $S_i$ ( $\mu\text{g/L}$ )	0.005	0.610	0.006	0.016	0.011	0.002	0.006	0.005	0.083	0.005	0.010	0.026	0.015	0.232	0.005	0.002	0.004	0.001	0.005	0.046	0.003	0.008	0.006	0.026		
$t$ 值	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	
检出限 ( $\mu\text{g/L}$ )	0.015	1.92	0.020	0.052	0.036	0.008	0.020	0.017	0.262	0.015	0.033	0.082	0.048	0.728	0.015	0.005	0.014	0.002	0.016	0.146	0.010	0.026	0.018	0.082		
测定下限 ( $\mu\text{g/L}$ )	0.060	7.68	0.080	0.208	0.144	0.032	0.080	0.068	1.05	0.060	0.132	0.328	0.192	2.91	0.060	0.020	0.056	0.008	0.064	0.584	0.040	0.104	0.072	0.328		
注： $i$ 为实验室编号；Be 的检出限为测定浓度为 $0.1\mu\text{g/L}$ 的空白加标样品而得，Cd、Tl、U 的检出限为测定浓度为 $0.02\mu\text{g/L}$ 的空白加标样品而得，其余元素的检出限为测定实验室全程空白而得。																										

表1-4 检出限、测定下限测试数据表

验证单位：上海市宝山区环境监测站

平行样品编号	Sb	Al	As	Ba	Be	Cd	Cr	Co	Cu	Pb	Mn	Mo	Ni	Se	Ag	Tl	Th	U	V	Zn	Bi	Sr	Sn	Li	备注	
测定结果 ( $\mu\text{g/L}$ )	1	0.248	12.9	0.538	1.20	0.053	0.123	1.22	0.041	0.239	0.839	0.615	0.015	0.118	0.035	0.051	0.010	0.045	0.054	0.310	4.06	0.132	0.190	0.269	0.140	
	2	0.252	12.8	0.428	1.25	0.054	0.132	1.23	0.029	0.238	0.832	0.605	0.015	0.109	0.044	0.050	0.009	0.052	0.057	0.323	4.13	0.121	0.196	0.252	0.110	
	3	0.243	16.2	0.668	1.27	0.048	0.135	1.41	0.034	0.267	0.832	0.714	0.012	0.127	0.038	0.047	0.007	0.051	0.062	0.565	4.45	0.111	0.208	0.206	0.140	
	4	0.253	13.3	0.473	1.26	0.046	0.139	1.24	0.031	0.247	0.822	0.622	0.014	0.115	0.038	0.051	0.008	0.045	0.057	0.463	4.07	0.121	0.195	0.239	0.102	
	5	0.249	15.5	0.583	1.25	0.053	0.135	1.37	0.035	0.258	0.814	0.606	0.014	0.126	0.037	0.048	0.008	0.055	0.073	0.662	4.00	0.124	0.192	0.191	0.099	
	6	0.252	13.2	0.446	1.25	0.048	0.135	1.23	0.045	0.240	0.802	0.747	0.012	0.111	0.043	0.048	0.007	0.058	0.078	0.435	4.03	0.120	0.191	0.214	0.096	
	7	0.250	12.6	0.444	1.24	0.048	0.128	1.20	0.035	0.242	0.828	0.703	0.013	0.125	0.034	0.048	0.008	0.038	0.067	0.507	4.15	0.110	0.190	0.224	0.092	
平均值 $\bar{x}_i$ ( $\mu\text{g/L}$ )	0.250	13.8	0.511	1.25	0.050	0.132	1.27	0.036	0.247	0.824	0.659	0.014	0.119	0.038	0.049	0.008	0.049	0.064	0.462	4.13	0.120	0.195	0.228	0.111		
标准偏差 $S_i$ ( $\mu\text{g/L}$ )	0.003	1.44	0.089	0.022	0.003	0.005	0.083	0.006	0.011	0.013	0.060	0.001	0.007	0.004	0.002	0.001	0.007	0.009	0.127	0.152	0.008	0.006	0.027	0.020		
$t$ 值	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	
检出限 ( $\mu\text{g/L}$ )	0.011	4.54	0.280	0.070	0.010	0.017	0.260	0.017	0.035	0.040	0.189	0.004	0.023	0.012	0.005	0.003	0.022	0.028	0.399	0.477	0.024	0.020	0.086	0.064		
测定下限 ( $\mu\text{g/L}$ )	0.044	18.2	1.12	0.280	0.040	0.068	1.04	0.068	0.140	0.160	0.756	0.016	0.092	0.048	0.020	0.012	0.088	0.112	1.60	1.91	0.096	0.080	0.344	0.256		
注： $i$ 为实验室编号；Be、U 的检出限为测定浓度为 $0.05\mu\text{g/L}$ 的空白加标样品而得，其余元素的检出限为测定实验室全程空白而得。																										

### 1.3 方法精密度测试结果

#### 1.3.1 颗粒物参考物质模拟样品测试结果

表 1-5 精密度测试数据-颗粒物参考物质模拟样品

验证单位：宁波市环境监测中心

平行号	Sb	Al	As	Ba	Be	Cd	Cr	Co	Cu	Pb	Mn	Mo	Ni	Se	Ag	Tl	Th	U	V	Zn	Bi	Sr	Sn	Li	备注	
测定结果 (mg/kg)	1	40.4	29558	103	950	1.29	70.6	390	15.1	615	5572	751	16.6	78.3	24.9	4.65	1.73	5.44	4.60	115	4442	4.58	220	98.1	35.3	
	2	46.4	30858	108	912	1.40	69.5	378	14.9	597	5875	771	16.5	79.0	26.7	4.84	1.77	5.50	4.83	105	4733	4.48	205	95.1	36.7	
	3	43.8	32875	116	992	1.37	70.8	391	14.7	612	5863	782	16.8	81.6	25.9	5.15	1.85	5.72	5.09	111	4862	4.62	219	99.1	37.3	
	4	43.5	34758	107	882	1.25	73.5	370	14.6	610	5775	755	15.8	79.6	23.7	4.68	1.82	5.87	5.18	109	4675	4.76	189	100	37.0	
	5	46.0	36108	109	948	1.52	70.4	359	14.9	589	5650	766	16.5	79.9	23.5	4.79	1.85	5.11	5.38	108	4735	4.47	182	101	35.3	
	6	46.9	34192	112	960	1.31	70.2	385	14.8	555	5608	767	16.2	80.6	24.9	4.84	1.90	5.11	5.45	108	4752	4.88	195	102	34.7	
平均值 $\bar{x}_i$ (mg/kg)	44.5	33058	109	941	1.36	70.8	379	14.8	596	5724	765	16.4	79.8	24.9	4.83	1.82	5.46	5.09	109	4700	4.63	202	99.2	36.1		
标准偏差 $S_i$ (mg/kg)	2.45	2474	4.45	38.5	0.097	1.38	12.5	0.175	22.6	132	11.2	0.352	1.17	1.24	0.178	0.061	0.311	0.325	3.39	140	0.161	15.7	2.44	1.08		
相对标准偏差 $RSD_i$ (%)	5.50	7.48	4.07	4.09	7.13	1.95	3.30	1.18	3.78	2.30	1.46	2.15	1.46	4.96	3.70	3.37	5.69	6.40	3.10	2.99	3.48	7.81	2.46	3.01		
注 1：测定结果为扣除空白滤膜数据后的值。																										
注 2： $i$ 为实验室编号。																										



表 1-6 精密度测试数据-颗粒物参考物质模拟样品

验证单位：浙江省环境监测中心

平行号	Sb	Al	As	Ba	Be	Cd	Cr	Co	Cu	Pb	Mn	Mo	Ni	Se	Ag	Tl	Th	U	V	Zn	Bi	Sr	Sn	Li	备注	
测定 结果 (mg/kg)	1	35.5	26767	97.1	806	1.67	68.8	322	14.2	521	6037	649	14.1	67.5	24.7	6.17	1.54	4.45	4.94	132	4158	5.10	195	89.2	35.1	
	2	38.0	28683	101	934	1.72	64.0	341	15.3	522	5850	654	14.2	77.8	22.2	6.07	1.59	4.89	5.27	140	4050	4.72	212	99.8	36.1	
	3	41.8	28133	99.1	750	1.50	67.2	356	14.7	522	6390	674	13.6	72.9	24.7	5.73	1.60	4.49	4.96	137	4172	5.07	207	91.8	32.1	
	4	35.8	28117	101	904	1.72	67.2	337	14.3	526	6179	652	14.6	68.9	22.2	5.43	1.58	4.01	4.90	129	4168	4.62	210	97.7	32.1	
	5	39.6	26900	98.6	780	1.64	64.2	319	14.6	532	6282	667	14.2	64.5	24.5	6.25	1.53	4.63	4.64	119	4185	5.28	190	104	34.9	
	6	34.0	26833	96.8	794	1.77	68.3	301	14.9	537	6127	674	14.2	64.9	21.7	5.30	1.56	4.74	4.93	132	4108	5.03	227	101	35.4	
- 平均值 $\bar{x}_i$ (mg/kg)	37.5	27572	98.9	828	1.67	66.6	329	14.7	527	6144	662	14.2	69.4	23.3	5.83	1.57	4.54	4.94	131	4140	4.97	207	97.3	34.3		
标准偏差 $S_i$ (mg/kg)	2.91	836	1.80	73.5	0.095	2.05	19.3	0.416	6.50	189	11.4	0.321	5.12	1.44	0.400	0.028	0.303	0.200	7.34	51.5	0.250	13.2	5.74	1.74		
相对标准偏差 $RSD_i$ (%)	7.76	3.03	1.82	8.88	5.67	3.07	5.87	2.83	1.23	3.08	1.72	2.27	7.38	6.16	6.87	1.79	6.68	4.04	5.58	1.24	5.02	6.37	5.90	5.07		

注 1: 测定结果为扣除空白滤膜数据后的值。

注 2:  $i$  为实验室编号。

表 1-7 精密度测试数据-颗粒物参考物质模拟样品

验证单位：国家环境分析测试中心

平行号	Sb	Al	As	Ba	Be	Cd	Cr	Co	Cu	Pb	Mn	Mo	Ni	Se	Ag	Tl	Th	U	V	Zn	Bi	Sr	Sn	Li	备注	
测定结果 (mg/kg)	1	38.8	27454	116	895	1.30	66.3	279	16.7	523	4867	801	16.3	84.1	27.9	4.91	1.52	4.64	5.52	125	4115	4.40	241	100	31.2	
	2	35.6	31313	128	987	1.38	66.2	311	18.5	589	5079	922	17.8	82.0	32.0	4.68	1.69	4.96	6.27	143	4477	4.89	191	103	35.9	
	3	35.6	31148	125	1009	1.36	64.7	305	17.9	576	4849	878	16.4	76.1	29.1	5.24	1.67	4.80	5.80	140	4355	4.73	225	105	33.8	
	4	34.8	27096	117	830	1.37	69.5	302	17.0	513	5021	821	15.6	76.3	26.4	4.40	1.57	4.45	5.44	128	4079	4.27	230	95.9	32.6	
	5	39.1	27987	109	872	1.30	68.8	322	15.5	480	5012	748	14.3	76.1	25.6	4.83	1.48	4.14	5.10	118	3756	3.77	236	93.7	29.4	
	6	35.4	26538	123	1018	1.22	69.8	279	17.3	543	4799	856	16.6	75.6	28.5	4.73	1.64	4.42	5.61	134	4221	4.47	225	89.4	33.8	
平均值 $\bar{x}_i$ (mg/kg)	36.6	28590	120	935	1.32	67.6	300	17.2	538	4938	838	16.2	78.4	28.3	4.80	1.59	4.57	5.62	131	4167	4.42	225	97.9	32.8		
标准偏差 $S_i$ (mg/kg)	1.90	2100	7.15	79.5	0.060	2.07	17.4	1.04	40.7	114	61.3	1.18	3.69	2.24	0.276	0.085	0.296	0.391	9.41	251	0.392	17.8	5.90	2.30		
相对标准偏差 $RSD_i$ (%)	5.20	7.35	5.96	8.50	4.53	3.07	5.80	6.05	7.56	2.30	7.31	7.27	4.71	7.94	5.75	5.35	6.48	6.95	7.18	6.01	8.86	7.90	6.02	7.01		
注 1：测定结果为扣除空白滤膜数据后的值。																										
注 2： $i$ 为实验室编号。																										

表 1-8 精密度测试数据-颗粒物参考物质模拟样品

验证单位：上海市宝山区环境监测站

平行号	Sb	Al	As	Ba	Be	Cd	Cr	Co	Cu	Pb	Mn	Mo	Ni	Se	Ag	Tl	Th	U	V	Zn	Bi	Sr	Sn	Li	备注	
测定结果 (mg/kg)	1	41.3	34042	101	838	1.35	63.1	358	15.8	534	5719	662	16.4	63.7	26.7	5.42	1.88	6.00	5.17	114	3950	4.30	200	119	39.8	
	2	46.8	37708	98.4	804	1.50	62.6	337	15.5	569	5252	680	16.1	65.8	25.4	5.65	1.72	5.15	5.10	114	3795	4.61	222	124	40.6	
	3	44.3	29875	98.6	871	1.38	62.7	347	15.7	497	5269	672	15.9	73.7	26.8	5.47	1.68	5.73	4.83	117	3745	4.58	218	116	40.1	
	4	44.5	27042	88.1	850	1.30	61.7	353	16.8	531	5335	668	15.1	66.0	24.2	5.40	1.70	5.67	4.53	113	4016	4.18	215	121	40.5	
	5	40.7	28875	92.1	875	1.42	50.1	350	17.5	513	5252	672	14.6	68.2	24.8	5.33	1.90	5.28	4.90	108	3908	4.12	190	111	35.2	
	6	44.2	34708	99.1	833	1.38	57.9	342	16.8	506	5835	667	14.3	71.0	24.5	5.07	1.85	5.50	4.55	111	3841	4.32	177	121	34.7	
平均值 $\bar{x}_i$ (mg/kg)	43.6	32042	96.2	845	1.39	59.7	348	16.3	525	5444	670	15.4	68.1	25.4	5.39	1.79	5.56	4.85	113	3876	4.35	204	119	38.5		
标准偏差 $S_i$ (mg/kg)	2.26	4073	4.93	26.4	0.068	5.07	7.86	0.814	25.9	263	6.08	0.858	3.71	1.12	0.190	0.099	0.311	0.268	2.89	101	0.203	17.8	4.59	2.76		
相对标准偏差 RSD <sub>i</sub> (%)	5.19	12.7	5.13	3.12	4.87	8.49	2.26	4.98	4.92	4.82	0.907	5.57	5.45	4.41	3.53	5.53	5.60	5.54	2.56	2.61	4.66	8.73	3.87	7.16		
注 1：测定结果为扣除空白滤膜数据后的值。																										
注 2： <i>i</i> 为实验室编号。																										

1.3.2 飞灰模拟样品测试结果

表 1-9 精密度测试数据-飞灰模拟样品

验证单位：宁波市环境监测中心

平行号	Sb	Al	As	Ba	Be	Cd	Cr	Co	Cu	Pb	Mn	Mo	Ni	Se	Ag	Tl	Th	U	V	Zn	Bi	Sr	Sn	Li	备注	
测定结果 (mg/kg)	1	132	6803	19.7	1910	0.118	28.5	92.5	3.68	1192	925	124	7.70	70.9	7.10	59.7	0.343	0.890	0.362	2.05	15545	70.7	74.4	607	50.4	
	2	122	7021	17.1	1780	0.110	24.8	106	3.61	1226	993	127	7.30	77.5	7.50	55.5	0.358	0.800	0.367	2.02	15645	64.5	72.0	564	49.1	
	3	133	6870	19.2	1937	0.119	26.8	98.0	4.25	1157	1000	128	6.90	73.9	6.90	62.4	0.401	0.720	0.357	2.04	16795	65.4	68.9	561	50.4	
	4	130	6327	21.2	1793	0.118	25.8	104	3.56	1249	960	130	8.30	72.6	7.10	55.7	0.355	0.820	0.391	2.14	15912	63.3	72.3	589	44.5	
	5	132	6875	19.2	1977	0.121	26.3	110	4.09	1157	860	131	7.70	76.1	7.00	57.0	0.382	0.850	0.333	2.13	15645	68.7	77.2	563	47.2	
	6	130	6781	18.9	1814	0.121	24.9	103	3.83	1195	996	124	7.80	71.8	7.00	54.1	0.329	0.920	0.375	2.03	14095	70.4	75.6	586	45.6	
平均值 $\bar{x}_i$ (mg/kg)	130	6779	19.2	1869	0.118	26.2	102	3.83	1196	956	127	7.62	73.8	7.10	57.4	0.361	0.833	0.364	2.07	15606	67.2	73.4	578	47.9		
标准偏差 $S_i$ (mg/kg)	4.02	237	1.32	83.3	0.004	1.38	6.15	0.277	36.8	54.9	2.94	0.475	2.56	0.210	3.09	0.026	0.071	0.019	0.053	871	3.18	2.96	18.6	2.50		
相对标准偏差 RSD <sub>i</sub> (%)	3.10	3.50	6.88	4.46	3.45	5.26	6.02	7.24	3.08	5.75	2.31	6.24	3.47	2.95	5.39	7.25	8.51	5.31	2.55	5.58	4.73	4.03	3.22	5.22		
注 1：测定结果为扣除空白滤筒数据后的值。																										
注 2： <i>i</i> 为实验室编号。																										

表 1-10 精密度测试数据-飞灰模拟样品

验证单位：浙江省环境监测中心

平行号	Sb	Al	As	Ba	Be	Cd	Cr	Co	Cu	Pb	Mn	Mo	Ni	Se	Ag	Tl	Th	U	V	Zn	Bi	Sr	Sn	Li	备注	
测定结果 (mg/kg)	1	142	6690	24.5	2043	0.107	31.8	103	3.09	1179	1014	137	7.67	71.2	6.36	51.0	0.402	0.785	0.337	2.16	15971	77.7	80.8	593	49.4	
	2	130	6033	23.8	1758	0.108	28.0	116	3.37	1264	951	133	7.44	67.4	7.12	45.2	0.405	0.878	0.335	2.40	16288	71.0	70.0	612	45.1	
	3	144	6235	23.5	2051	0.109	30.3	116	3.33	1089	1116	135	7.05	69.4	6.61	46.0	0.392	0.873	0.375	2.28	17594	70.8	83.3	587	46.1	
	4	147	5963	20.2	1783	0.107	27.8	115	3.17	1170	987	127	7.24	78.7	6.55	45.5	0.365	0.893	0.353	2.07	16558	71.3	74.7	578	50.8	
	5	153	5918	21.8	2084	0.110	34.7	103	3.49	1185	1189	133	7.08	64.2	7.01	50.5	0.338	0.883	0.387	1.98	16704	65.5	84.8	577	46.3	
	6	150	6628	24.0	2093	0.110	32.8	116	3.25	1177	1112	135	7.37	68.9	6.20	51.2	0.368	0.760	0.400	2.13	15191	67.8	82.0	558	52.3	
平均值 $\bar{x}_i$ (mg/kg)	144	6245	23.0	1969	0.108	30.9	111	3.28	1177	1062	133	7.31	69.9	6.64	48.2	0.378	0.845	0.365	2.17	16384	70.7	79.3	584	48.3		
标准偏差 $S_i$ (mg/kg)	8.07	339	1.64	155	0.002	2.73	6.60	0.144	55.6	91.4	3.44	0.237	4.89	0.360	2.94	0.026	0.057	0.027	0.150	800	4.12	5.72	18.1	2.92		
相对标准偏差 $RSD_i$ (%)	5.59	5.44	7.13	7.87	1.48	8.83	5.93	4.39	4.72	8.61	2.58	3.24	6.99	5.42	6.10	6.86	6.78	7.40	6.92	4.88	5.83	7.21	3.10	6.03		

注 1：测定结果为扣除空白滤筒数据后的值。

注 2： $i$  为实验室编号。

表 1-11 精密度测试数据-飞灰模拟样品

验证单位：国家环境分析测试中心

平行号	Sb	Al	As	Ba	Be	Cd	Cr	Co	Cu	Pb	Mn	Mo	Ni	Se	Ag	Tl	Th	U	V	Zn	Bi	Sr	Sn	Li	备注	
测定结果 (mg/kg)	1	119	6734	19.5	1595	0.104	28.5	90.3	3.01	1052	1002	133	6.47	63.8	6.15	44.2	0.328	0.690	0.346	2.62	15949	62.3	70.1	538	40.0	
	2	115	6419	18.5	1669	0.107	27.4	101	2.90	1045	980	134	7.16	64.1	5.81	52.8	0.334	0.690	0.353	2.64	15426	60.9	68.3	518	47.0	
	3	130	7001	21.4	1538	0.116	25.3	103	3.31	1137	1092	139	5.63	70.2	5.96	47.6	0.344	0.778	0.288	2.40	17162	68.1	77.0	521	42.6	
	4	131	6891	21.1	1537	0.115	27.2	113	3.18	1135	1089	142	6.29	68.9	6.39	47.3	0.302	0.787	0.354	2.12	17284	68.6	78.6	525	41.2	
	5	124	6674	20.3	1640	0.106	27.6	98.6	2.92	1071	1045	135	6.73	66.8	6.70	50.2	0.326	0.749	0.315	2.27	16242	65.8	73.5	536	38.9	
	6	111	6200	18.4	1648	0.111	24.3	93.0	2.98	951	956	131	5.99	63.1	6.12	55.9	0.296	0.648	0.291	2.20	14788	59.9	66.1	519	42.8	
平均值 $\bar{x}_i$ (mg/kg)	121	6653	19.9	1605	0.110	26.7	100	3.05	1065	1028	136	6.38	66.2	6.19	49.7	0.322	0.724	0.325	2.38	16142	64.3	72.3	526	42.1		
标准偏差 $S_i$ (mg/kg)	7.89	298	1.29	57.1	0.005	1.57	8.04	0.161	68.5	57.0	4.08	0.542	2.96	0.318	4.21	0.019	0.056	0.031	0.219	973	3.75	4.95	8.75	2.82		
相对标准偏差 $RSD_i$ (%)	6.49	4.48	6.50	3.56	4.51	5.89	8.06	5.27	6.44	5.54	3.01	8.50	4.47	5.14	8.48	5.82	7.69	9.44	9.22	6.03	5.83	6.85	1.66	6.70		
注 1：测定结果为扣除空白滤筒数据后的值。																										
注 2： $i$ 为实验室编号。																										

表 1-12 精密度测试数据-飞灰模拟样品

验证单位：上海市宝山区环境监测站

平行号	Sb	Al	As	Ba	Be	Cd	Cr	Co	Cu	Pb	Mn	Mo	Ni	Se	Ag	Tl	Th	U	V	Zn	Bi	Sr	Sn	Li	备注	
测定结果 (mg/kg)	1	114	6287	18.7	1800	0.116	34.3	112	3.13	953	900	127	5.80	64.8	5.80	50.9	0.350	0.730	0.320	2.10	15541	69.1	75.4	473	43.4	
	2	150	7486	19.5	1934	0.118	31.8	100	3.23	1143	1067	134	7.00	74.2	6.24	58.0	0.380	0.870	0.370	1.82	16275	70.5	70.8	603	52.3	
	3	132	7920	20.8	1944	0.119	30.7	120	3.47	1149	1053	128	6.13	81.8	5.84	57.4	0.370	0.820	0.340	2.00	16174	71.1	73.8	597	49.0	
	4	127	6054	22.0	1874	0.120	32.1	123	3.53	976	970	139	6.70	69.2	5.60	50.2	0.400	0.720	0.340	2.17	14208	69.8	73.1	570	42.0	
	5	130	6954	21.8	1767	0.117	32.2	111	3.23	989	1003	131	5.63	68.8	5.96	51.0	0.370	0.740	0.350	2.11	14241	63.8	61.8	563	42.1	
	6	142	6786	21.0	1667	0.126	32.2	107	3.27	999	983	127	6.17	68.8	5.84	50.8	0.360	0.770	0.290	2.20	15474	65.5	71.4	599	41.7	
平均值 $\bar{x}_i$ (mg/kg)	133	6915	20.6	1831	0.119	32.2	112	3.31	1035	996	131	6.24	71.3	5.88	53.1	0.372	0.775	0.335	2.07	15319	68.3	71.1	568	45.1		
标准偏差 $S_i$ (mg/kg)	12.5	706	1.30	107	0.004	1.17	8.62	0.154	87.5	60.7	4.66	0.523	5.96	0.212	3.62	0.017	0.059	0.027	0.138	907	2.95	4.83	49.2	4.47		
相对标准偏差 RSD <sub>i</sub> (%)	9.40	10.2	6.31	5.84	3.01	3.63	7.69	4.66	8.45	6.09	3.56	8.38	8.37	3.60	6.82	4.63	7.60	8.17	6.66	5.92	4.33	6.79	8.66	9.93		
注 1：测定结果为扣除空白滤筒数据后的值。																										
注 2： <i>i</i> 为实验室编号。																										

1.3.3 实际滤膜样品测试结果

表 1-13 精密度测试数据-实际滤膜样品

验证单位：宁波市环境监测中心

平行号	Sb	Al	As	Ba	Be	Cd	Cr	Co	Cu	Pb	Mn	Mo	Ni	Se	Ag	Tl	Th	U	V	Zn	Bi	Sr	Sn	Li	备注	
测定结果 ( $\mu\text{g}$ )	1	1.05	2511	1.93	831	nd	0.351	6.00	0.298	6.99	17.9	19.5	0.522	1.67	1.21	0.141	0.105	0.219	0.090	1.08	96.4	0.259	13.6	1.45	1.87	
	2	1.08	2880	1.84	911	nd	0.370	6.54	0.304	7.60	18.5	21.6	0.569	1.74	1.03	0.142	0.114	0.204	0.100	1.19	108	0.264	14.8	1.54	1.81	
	3	1.03	2540	1.95	837	nd	0.327	6.09	0.302	7.03	17.5	19.9	0.526	1.65	1.18	0.141	0.104	0.218	0.092	1.04	97.5	0.263	13.7	1.46	1.87	
	4	1.06	2961	1.81	929	nd	0.365	6.55	0.304	7.65	18.4	21.8	0.575	1.74	1.15	0.134	0.110	0.200	0.099	1.26	105	0.263	14.8	1.54	1.86	
	5	1.08	2660	1.96	867	nd	0.334	6.00	0.305	6.95	17.4	19.8	0.510	1.76	1.16	0.139	0.102	0.204	0.092	1.10	96.3	0.262	13.5	1.46	1.88	
	6	1.15	2897	1.88	898	nd	0.362	6.56	0.305	7.58	18.4	21.5	0.555	1.73	1.26	0.131	0.114	0.204	0.100	1.22	102	0.260	14.7	1.56	1.86	
平均值 $\bar{x}_i$ ( $\mu\text{g}$ )	1.08	2742	1.90	879	nd	0.352	6.29	0.303	7.30	18.0	20.7	0.543	1.72	1.17	0.138	0.108	0.208	0.096	1.15	101	0.262	14.2	1.50	1.86		
标准偏差 $S_i$ ( $\mu\text{g}$ )	0.041	196	0.062	40.2	/	0.018	0.287	0.003	0.341	0.488	1.05	0.027	0.044	0.077	0.004	0.005	0.008	0.005	0.087	4.93	0.002	0.643	0.048	0.025		
相对标准偏差 $RSD_i$ (%)	3.85	7.15	3.25	4.58	/	5.00	4.56	0.886	4.68	2.71	5.09	4.99	2.57	6.62	3.24	4.84	3.92	4.86	7.60	4.89	0.741	4.53	3.22	1.34		
注 1：测定结果为扣除空白滤膜数据后的值。																										
注 2： $i$ 为实验室编号。																										



表 1-14 精密度测试数据-实际滤膜样品

验证单位：浙江省环境监测中心

平行号	Sb	Al	As	Ba	Be	Cd	Cr	Co	Cu	Pb	Mn	Mo	Ni	Se	Ag	Tl	Th	U	V	Zn	Bi	Sr	Sn	Li	备注	
测定结果 ( $\mu\text{g}$ )	1	1.02	2385	1.70	1040	0.043	0.381	6.40	0.388	7.10	20.2	22.9	0.635	2.03	0.984	0.142	0.128	0.178	0.076	0.880	90.5	0.325	18.0	1.61	2.17	
	2	1.00	2300	1.80	1020	0.042	0.393	6.20	0.383	7.10	19.0	22.5	0.595	2.04	0.940	0.140	0.133	0.181	0.077	0.890	92.0	0.323	18.3	1.63	2.18	
	3	1.03	2350	1.76	1000	0.041	0.410	6.50	0.383	7.00	21.2	23.3	0.600	1.99	0.961	0.143	0.136	0.181	0.079	0.840	86.0	0.328	17.8	1.72	2.16	
	4	1.00	2380	1.84	1000	0.039	0.372	6.00	0.345	6.45	19.7	20.4	0.555	2.22	0.982	0.142	0.121	0.165	0.079	0.924	86.0	0.298	16.0	1.65	2.05	
	5	0.905	2340	1.83	1045	0.038	0.352	6.05	0.351	6.30	21.4	20.6	0.575	2.19	0.904	0.143	0.132	0.178	0.084	0.980	85.0	0.298	16.3	1.55	2.01	
	6	0.950	2295	1.85	955	0.039	0.337	6.00	0.339	6.60	18.0	20.1	0.535	2.26	0.958	0.143	0.110	0.152	0.073	0.967	87.0	0.297	15.7	1.65	2.05	
平均值 $\bar{x}_i$ ( $\mu\text{g}$ )	0.983	2342	1.80	1010	0.040	0.374	6.19	0.365	6.76	19.9	21.6	0.583	2.12	0.955	0.142	0.126	0.172	0.078	0.913	87.8	0.311	17.0	1.63	2.10		
标准偏差 $S_i$ ( $\mu\text{g}$ )	0.047	38.3	0.058	33.0	0.002	0.027	0.215	0.022	0.353	1.30	1.42	0.035	0.114	0.030	0.001	0.010	0.012	0.004	0.054	2.82	0.015	1.12	0.054	0.076		
相对标准偏差 $RSD_i$ (%)	4.77	1.64	3.20	3.27	4.92	7.12	3.48	6.02	5.22	6.53	6.55	6.09	5.39	3.12	0.762	7.75	6.71	4.72	5.89	3.22	4.90	6.61	3.33	3.62		
注 1: 测定结果为扣除空白滤膜数据后的值。																										
注 2: $i$ 为实验室编号。																										

表 1-15 精密度测试数据-实际滤膜样品

验证单位：国家环境分析测试中心

平行号	Sb	Al	As	Ba	Be	Cd	Cr	Co	Cu	Pb	Mn	Mo	Ni	Se	Ag	Tl	Th	U	V	Zn	Bi	Sr	Sn	Li	备注	
测定结果 ( $\mu\text{g}$ )	1	1.06	2709	1.61	942	0.038	0.371	5.85	0.311	6.72	18.9	17.2	0.477	1.82	1.14	0.133	0.107	0.177	0.085	0.984	84.8	0.279	14.7	1.43	1.75	
	2	1.05	2710	1.62	936	0.042	0.370	5.87	0.310	6.72	18.9	17.5	0.480	1.82	1.10	0.133	0.107	0.177	0.085	0.998	85.3	0.277	14.7	1.42	1.70	
	3	1.06	2744	1.60	954	0.039	0.366	5.84	0.313	6.72	18.9	17.4	0.478	1.81	1.03	0.135	0.107	0.176	0.085	0.903	84.7	0.277	14.9	1.44	1.73	
	4	1.05	2692	1.59	936	0.039	0.364	5.81	0.310	6.72	18.8	17.4	0.474	1.80	0.975	0.132	0.107	0.176	0.085	0.986	83.9	0.275	14.8	1.43	1.68	
	5	1.05	2692	1.57	936	0.043	0.364	5.90	0.308	6.71	18.9	17.1	0.478	1.80	1.17	0.133	0.107	0.177	0.085	0.977	83.5	0.275	14.6	1.43	1.84	
	6	1.05	2621	1.61	954	0.039	0.363	5.84	0.311	6.70	18.8	17.5	0.482	1.81	1.12	0.133	0.107	0.176	0.084	0.985	85.2	0.273	14.1	1.43	1.75	
平均值 $\bar{x}_i$ ( $\mu\text{g}$ )	1.05	2695	1.60	943	0.040	0.366	5.85	0.311	6.72	18.9	17.4	0.478	1.81	1.09	0.133	0.107	0.177	0.085	0.972	84.6	0.276	14.6	1.43	1.74		
标准偏差 $S_i$ ( $\mu\text{g}$ )	0.007	40.5	0.018	8.83	0.002	0.004	0.031	0.002	0.008	0.052	0.164	0.003	0.009	0.073	0.001	0.000	0.001	0.000	0.035	0.720	0.002	0.271	0.006	0.057		
相对标准偏差 $RSD_i$ (%)	0.707	1.50	1.12	0.937	5.00	0.989	0.523	0.529	0.125	0.274	0.947	0.568	0.494	6.71	0.738	0.138	0.310	0.481	3.55	0.852	0.760	1.85	0.399	3.27		
注 1: 测定结果为扣除空白滤膜数据后的值。																										
注 2: $i$ 为实验室编号。																										

表 1-16 精密度测试数据-实际滤膜样品

验证单位：上海市宝山区环境监测站

平行号	Sb	Al	As	Ba	Be	Cd	Cr	Co	Cu	Pb	Mn	Mo	Ni	Se	Ag	Tl	Th	U	V	Zn	Bi	Sr	Sn	Li	备注	
测定结果 ( $\mu\text{g}$ )	1	1.19	2372	1.38	1030	0.036	0.368	6.20	0.320	7.20	21.0	23.0	0.520	2.06	1.20	0.132	0.129	0.200	0.079	1.01	102	0.319	15.2	1.67	2.01	
	2	1.18	2455	1.54	1030	0.036	0.363	6.30	0.322	7.40	21.0	23.1	0.545	1.98	1.19	0.133	0.116	0.202	0.078	1.07	102	0.314	16.3	1.64	2.02	
	3	1.12	2463	1.63	1026	0.036	0.368	6.20	0.300	7.30	20.6	21.3	0.550	1.99	1.21	0.140	0.110	0.216	0.089	1.04	91.4	0.309	14.4	1.64	2.07	
	4	1.22	2822	1.54	1005	0.037	0.315	5.85	0.307	6.75	18.3	20.8	0.480	2.20	1.31	0.144	0.119	0.199	0.076	1.18	107	0.325	17.1	1.57	1.98	
	5	1.19	2688	1.58	1001	0.038	0.305	5.95	0.296	6.80	20.4	20.3	0.480	2.22	1.29	0.135	0.103	0.198	0.074	1.15	98.9	0.323	17.8	1.54	1.95	
	6	1.14	2522	1.52	988	0.038	0.305	5.85	0.292	6.65	20.4	20.5	0.520	2.12	1.29	0.142	0.116	0.219	0.089	1.17	98.1	0.307	14.4	1.64	1.88	
平均值 $\bar{x}_i$ ( $\mu\text{g}$ )	1.17	2554	1.53	1013	0.037	0.337	6.06	0.306	7.02	20.3	21.5	0.516	2.09	1.25	0.138	0.115	0.206	0.081	1.10	100	0.316	15.9	1.61	1.99		
标准偏差 $S_i$ ( $\mu\text{g}$ )	0.036	169	0.085	17.7	0.001	0.032	0.199	0.013	0.320	1.03	1.22	0.030	0.101	0.055	0.005	0.009	0.009	0.007	0.074	5.32	0.007	1.43	0.052	0.065		
相对标准偏差 $RSD_i$ (%)	3.03	6.60	5.56	1.74	2.68	9.42	3.28	4.09	4.57	5.07	5.69	5.89	4.81	4.40	3.64	7.83	4.47	8.17	6.70	5.32	2.35	9.00	3.19	3.29		
注 1: 测定结果为扣除空白滤膜数据后的值。																										
注 2: $i$ 为实验室编号。																										

## 1.4 方法准确度测试结果

### 1.4.1 质控滤膜测试结果

表 1-17 准确度测试数据-质控滤膜

验证单位：宁波市环境监测中心

平行号	Sb	Al	As	Ba	Be	Cd	Cr	Co	Cu	Pb	Mn	Mo	Ni	Tl	V	Zn	Sr	Sn	备注	
测定结果 ( $\mu\text{g}$ )	1	15.8	89.3	3.31	16.5	0.724	6.97	21.1	15.5	35.5	15.3	60.2	14.3	27.7	1.13	5.99	106	14.7	15.8	
	2	15.8	85.1	3.25	15.6	0.739	6.95	21.7	15.6	35.9	15.5	61.9	14.1	26.9	1.13	6.98	107	14.6	15.9	
	3	15.8	86.5	3.28	15.5	0.734	7.01	21.4	15.7	35.7	15.4	60.9	14.2	26.9	1.13	6.02	107	14.7	15.8	
	4	15.8	93.1	3.31	16.0	0.743	7.02	21.6	15.8	36.0	15.5	61.5	14.2	28.2	1.12	6.18	108	14.7	15.9	
	5	15.9	84.1	3.29	15.6	0.726	7.06	21.3	15.6	35.7	15.5	60.7	14.2	27.0	1.14	5.99	108	14.6	15.9	
	6	15.9	96.4	3.24	15.6	0.714	6.98	21.4	15.7	35.6	15.4	60.9	14.1	27.8	1.13	6.06	107	14.5	15.8	
平均值 $\bar{x}_i$ ( $\mu\text{g}$ )	15.8	89.1	3.28	15.8	0.730	7.00	21.4	15.7	35.7	15.4	61.0	14.2	27.4	1.13	6.20	107	14.6	15.9		
质控滤膜含量 $\mu$ ( $\mu\text{g}$ )	18.4	110	3.76	18.4	0.730	7.35	23.5	18.3	36.9	18.2	73.6	15.9	29.7	1.28	7.61	111	17.3	18.6		
相对误差 $RE_i$ (%)	-13.9	-19.0	-12.8	-14.1	0	-4.78	-8.87	-14.5	-3.16	-15.2	-17.1	-10.8	-7.69	-11.7	-18.5	-3.45	-15.4	-14.8		
注： $i$ 为实验室编号。																				

表 1-18 准确度测试数据-质控滤膜

验证单位：浙江省环境监测中心

平行号	Sb	Al	As	Ba	Be	Cd	Cr	Co	Cu	Pb	Mn	Mo	Ni	Tl	V	Zn	Sr	Sn	备注	
测定结果 ( $\mu\text{g}$ )	1	17.8	109	3.48	16.5	0.750	7.10	22.8	17.7	38.2	17.1	68.9	15.0	29.1	1.16	8.60	115	17.8	18.4	
	2	17.9	112	3.59	17.0	0.740	7.20	22.0	17.9	38.4	17.0	70.9	15.2	29.7	1.15	8.70	114	17.7	17.9	
	3	19.6	113	3.71	19.3	0.730	7.70	22.0	18.0	38.5	20.0	68.3	15.9	30.0	1.33	8.55	113	18.2	17.4	
	4	19.5	115	3.61	18.9	0.740	7.55	21.4	18.1	37.6	20.6	72.3	15.9	29.5	1.36	7.75	112	18.2	16.9	
	5	19.1	112	3.29	18.2	0.790	7.25	21.7	17.9	37.6	20.4	74.9	15.7	28.9	1.38	8.10	114	18.3	17.2	
	6	18.9	111	3.53	17.9	0.770	7.35	21.3	17.8	38.4	19.1	72.1	15.6	29.2	1.32	7.55	116	18.3	16.9	
平均值 $\bar{x}_i$ ( $\mu\text{g}$ )	18.8	112	3.54	18.0	0.753	7.36	21.9	17.9	38.1	19.0	71.2	15.6	29.4	1.28	8.21	114	18.1	17.5		
质控滤膜含量 $\mu$ ( $\mu\text{g}$ )	18.4	110	3.76	18.4	0.730	7.35	23.5	18.3	36.9	18.2	73.6	15.9	29.7	1.28	7.61	111	17.3	18.6		
相对误差 $RE_i$ (%)	2.17	1.82	-5.98	-2.36	3.20	0.113	-7.02	-2.19	3.30	4.58	-3.22	-2.20	-1.01	0.260	7.86	2.70	4.53	-6.18		
注： $i$ 为实验室编号。																				

表 1-19 准确度测试数据-质控滤膜

验证单位：国家环境分析测试中心

平行号	Sb	Al	As	Ba	Be	Cd	Cr	Co	Cu	Pb	Mn	Mo	Ni	Tl	V	Zn	Sr	Sn	备注	
测定结果 ( $\mu\text{g}$ )	1	16.2	96.2	3.50	17.2	0.874	6.74	23.4	18.7	40.4	16.8	69.6	15.2	30.1	1.21	7.73	101	15.8	16.9	
	2	16.2	93.2	3.43	17.2	0.877	6.62	24.2	18.3	39.1	16.1	67.4	15.2	29.2	1.16	7.58	99.2	15.2	16.6	
	3	15.7	92.2	3.38	16.5	0.873	6.47	23.8	17.9	38.4	16.0	65.9	14.6	28.7	1.15	7.38	96.8	15.1	15.9	
	4	16.3	91.2	3.63	16.2	0.851	6.85	23.4	17.6	38.1	16.3	65.6	14.4	28.8	1.13	7.37	99.6	15.4	16.0	
	5	16.0	92.7	3.42	16.8	0.853	6.56	24.1	18.1	39.3	16.0	66.9	15.0	29.2	1.16	7.51	98.3	15.2	16.3	
	6	16.2	96.7	3.50	17.1	0.895	6.67	24.5	18.7	40.0	16.2	68.9	15.2	30.0	1.17	7.67	101	15.6	16.6	
平均值 $\bar{x}_i$ ( $\mu\text{g}$ )	16.1	93.7	3.48	16.8	0.871	6.65	23.9	18.2	39.2	16.2	67.4	14.9	29.3	1.16	7.54	99.3	15.4	16.4		
质控滤膜含量 $\mu$ ( $\mu\text{g}$ )	18.4	110	3.76	18.4	0.730	7.35	23.5	18.3	36.9	18.2	73.6	15.9	29.7	1.28	7.61	111	17.3	18.6		
相对误差 $RE_i$ (%)	-12.5	-14.8	-7.56	-8.57	19.2	-9.50	1.70	-0.455	6.28	-10.9	-8.45	-6.08	-1.23	-9.11	-0.920	-10.5	-11.1	-11.9		
注： $i$ 为实验室编号。																				

表 1-20 准确度测试数据-质控滤膜

验证单位：上海市宝山区环境监测站

平行号	Sb	Al	As	Ba	Be	Cd	Cr	Co	Cu	Pb	Mn	Mo	Ni	Tl	V	Zn	Sr	Sn	备注	
测定结果 ( $\mu\text{g}$ )	1	17.3	113	3.42	18.2	0.740	6.89	23.9	15.9	33.8	15.4	68.4	14.7	27.8	1.06	7.25	104	16.8	17.8	
	2	16.7	130	3.85	18.1	0.890	7.14	24.1	18.8	39.6	16.5	69.9	15.3	28.3	1.09	7.30	106	18.2	17.7	
	3	17.2	127	3.41	18.2	0.740	6.94	23.0	16.4	34.4	15.8	70.9	14.8	27.9	0.980	7.15	106	17.0	17.8	
	4	16.9	129	3.95	18.6	0.920	7.19	24.0	19.5	39.7	16.7	73.4	16.0	26.6	1.15	7.05	106	18.8	18.2	
	5	17.2	131	3.50	18.2	0.800	6.94	23.0	16.6	35.1	15.7	74.4	15.0	26.8	1.12	6.95	109	17.2	17.9	
	6	16.3	127	3.80	18.5	0.770	7.34	23.9	17.1	34.7	16.9	74.4	16.0	28.5	1.10	7.85	105	18.3	18.0	
平均值 $\bar{x}_i$ ( $\mu\text{g}$ )	16.9	126	3.66	18.3	0.810	7.07	23.7	17.4	36.2	16.2	71.9	15.3	27.7	1.08	7.26	106	17.7	17.9		
质控滤膜含量 $\mu$ ( $\mu\text{g}$ )	18.4	110	3.76	18.4	0.730	7.35	23.5	18.3	36.9	18.2	73.6	15.9	29.7	1.28	7.61	111	17.3	18.6		
相对误差 $RE_i$ (%)	-7.97	14.7	-2.79	-0.543	11.0	-3.76	0.638	-5.01	-1.85	-11.2	-2.31	-3.77	-6.90	-15.4	-4.62	-4.50	2.41	-3.76		
注： $i$ 为实验室编号。																				

1.4.2 颗粒物参考物质测试结果

表 1-21 准确度测试数据-颗粒物参考物质

验证单位：宁波市环境监测中心

平行号	Sb	Al	As	Cd	Cr	Co	Cu	Pb	Mn	Ni	V	Zn	Sr	备注	
测定结果 (mg/kg)	1	40.4	29558	103	70.6	390	15.1	615	5572	751	78.3	115	4442	220	
	2	46.4	30858	108	69.5	378	14.9	597	5875	771	79.0	105	4733	205	
	3	43.8	32875	116	70.8	391	14.7	612	5863	782	81.6	111	4862	219	
	4	43.5	34758	107	73.5	370	14.6	610	5775	755	79.6	109	4675	189	
	5	46.0	36108	109	70.4	359	14.9	589	5650	766	79.9	108	4735	182	
	6	46.9	34192	112	70.2	385	14.8	555	5608	767	80.6	108	4752	195	
平均值 $\bar{x}_i$ (mg/kg)	44.5	33058	109	70.8	379	14.8	596	5724	765	79.8	109	4700	202		
颗粒物参考物质含量 $\mu$ (mg/kg)	45.4	34200	115	75.0	402	17.93	610	6550	790	81.1	127	4800	215		
相对误差 $RE_i$ (%)	-1.98	-3.34	-5.07	-5.56	-5.76	-17.3	-2.24	-12.6	-3.12	-1.56	-13.9	-2.09	-6.20		
注： $i$ 为实验室编号。															



表 1-22 准确度测试数据-颗粒物参考物质

验证单位：浙江省环境监测中心

平行号	Sb	Al	As	Cd	Cr	Co	Cu	Pb	Mn	Ni	V	Zn	Sr	备注	
测定结果 (mg/kg)	1	35.5	26767	97.1	68.8	322	14.2	521	6037	649	67.5	132	4158	195	
	2	38.0	28683	101	64.0	341	15.3	522	5850	654	77.8	140	4050	212	
	3	41.8	28133	99.1	67.2	356	14.7	522	6390	674	72.9	137	4172	207	
	4	35.8	28117	101	67.2	337	14.3	526	6179	652	68.9	129	4168	210	
	5	39.6	26900	98.6	64.2	319	14.6	532	6282	667	64.5	119	4185	190	
	6	34.0	26833	96.8	68.3	301	14.9	537	6127	674	64.9	132	4108	227	
平均值 $\bar{x}_i$ (mg/kg)	37.5	27572	98.9	66.6	329	14.7	527	6144	662	69.4	131	4140	207		
颗粒物参考物质含量 $\mu$ (mg/kg)	45.4	34200	115	75.0	402	17.93	610	6550	790	81.1	127	4800	215		
相对误差 $RE_i$ (%)	-17.5	-19.4	-14.0	-11.2	-18.1	-18.2	-13.7	-6.20	-16.2	-14.4	3.48	-13.7	-3.80		
注： $i$ 为实验室编号。															

表 1-23 准确度测试数据-颗粒物参考物质

验证单位：国家环境分析测试中心

平行号	Sb	Al	As	Cd	Cr	Co	Cu	Pb	Mn	Ni	V	Zn	Sr	备注	
测定结果 (mg/kg)	1	38.8	27454	116	66.3	279	16.7	523	4867	801	84.1	125	4115	241	
	2	35.6	31313	128	66.2	311	18.5	589	5079	922	82.0	143	4477	191	
	3	35.6	31148	125	64.7	305	17.9	576	4849	878	76.1	140	4355	225	
	4	34.8	27096	117	69.5	302	17.0	513	5021	821	76.3	128	4079	230	
	5	39.1	27987	109	68.8	322	15.5	480	5012	748	76.1	118	3756	236	
	6	35.4	26538	123	69.8	279	17.3	543	4799	856	75.6	134	4221	225	
平均值 $\bar{x}_i$ (mg/kg)	36.6	28590	120	67.6	300	17.2	538	4938	838	78.4	131	4167	225		
颗粒物参考物质含量 $\mu$ (mg/kg)	45.4	34200	115	75.0	402	17.93	610	6550	790	81.1	127	4800	215		
相对误差 $RE_i$ (%)	-19.5	-16.4	4.27	-9.92	-25.5	-4.31	-11.9	-24.6	6.06	-3.34	3.22	-13.2	4.51		
注： $i$ 为实验室编号。															

表 1-24 准确度测试数据-颗粒物参考物质

验证单位：上海市宝山区环境监测站

平行号	Sb	Al	As	Cd	Cr	Co	Cu	Pb	Mn	Ni	V	Zn	Sr	备注	
测定结果 (mg/kg)	1	41.3	34042	101	63.1	358	15.8	534	5719	662	63.7	114	3950	200	
	2	46.8	37708	98.4	62.6	337	15.5	569	5252	680	65.8	114	3795	222	
	3	44.3	29875	98.6	62.7	347	15.7	497	5269	672	73.7	117	3745	218	
	4	44.5	27042	88.1	61.7	353	16.8	531	5335	668	66.0	113	4016	215	
	5	40.7	28875	92.1	50.1	350	17.5	513	5252	672	68.2	108	3908	190	
	6	44.2	34708	99.1	57.9	342	16.8	506	5835	667	71.0	111	3841	177	
平均值 $\bar{x}_i$ (mg/kg)	43.6	32042	96.2	59.7	348	16.3	525	5444	670	68.1	113	3876	204		
颗粒物参考物质含量 $\mu$ (mg/kg)	45.4	34200	115	75.0	402	17.93	610	6550	790	81.1	127	4800	215		
相对误差 $RE_i$ (%)	-3.89	-6.31	-16.4	-20.4	-13.5	-8.85	-13.9	-16.9	-15.2	-16.1	-11.2	-19.3	-5.27		
注： $i$ 为实验室编号。															

## 2 方法验证数据汇总

### 2.1 检出限、测定下限汇总

四个验证实验室按照本方法中样品分析的全部步骤，取消解用酸 10mL，经预处理后测定其中金属元素的含量。平行测定 7 次，计算各金属元素的检出限和测定下限，结果见表 2-1。实验室编号：1-宁波市环境监测中心、2-浙江省环境监测中心、3-国家环境分析测试中心、4-上海市宝山区环境监测站。

表 2-1 各实验室检出限和测定下限数据汇总表

μg/L	实验室 1		实验室 2		实验室 3		实验室 4	
	检出限	测定下限	检出限	测定下限	检出限	测定下限	检出限	测定下限
Sb	0.3	1.2	0.2	0.8	0.02	0.08	0.01	0.04
Al	7	28	24	96	2	8	5	20
As	0.9	3.6	2	8	0.02	0.08	0.3	1.2
Ba	0.7	2.8	1	4	0.05	0.2	0.07	0.28
Be	0.02	0.08	0.009	0.036	0.04	0.16	0.01	0.04
Cd	0.03	0.12	0.09	0.36	0.008	0.032	0.02	0.08
Cr	0.8	3.2	3	12	0.02	0.08	0.3	1.2
Co	0.07	0.28	0.09	0.36	0.02	0.08	0.02	0.08
Cu	2	8	0.8	3.2	0.3	1.2	0.04	0.16
Pb	0.9	3.6	2	8	0.02	0.08	0.04	0.16
Mn	0.4	1.6	0.6	2.4	0.03	0.12	0.2	0.8
Mo	0.03	0.12	0.009	0.036	0.08	0.32	0.004	0.016
Ni	0.5	2	1	4	0.05	0.2	0.02	0.08
Se	2	8	2	8	0.7	2.8	0.01	0.04
Ag	0.05	0.2	0.2	0.8	0.02	0.08	0.005	0.02
Tl	0.08	0.32	0.008	0.032	0.005	0.02	0.003	0.012
Th	0.08	0.32	0.05	0.2	0.01	0.04	0.02	0.08
U	0.02	0.08	0.01	0.04	0.002	0.008	0.03	0.12
V	0.2	0.8	0.4	1.6	0.02	0.08	0.4	1.6
Zn	3	12	10	40	0.1	0.4	0.5	2
Bi	0.07	0.28	0.02	0.08	0.01	0.04	0.02	0.08
Sr	0.5	2	0.2	0.8	0.03	0.12	0.02	0.08
Sn	0.4	1.6	4	16	0.02	0.08	0.09	0.36
Li	0.09	0.36	0.2	0.8	0.08	0.32	0.06	0.24

### 2.2 方法精密度数据汇总

四家实验室分别对颗粒物参考物质模拟样品（样品1）、飞灰模拟样品（样品2）和实际滤膜样品（样品3）进行了测定，精密度验证结果见表2-2~表2-25。

表 2-2 Sb

	样品 1(mg/kg)			样品 2(mg/kg)			样品 3( $\mu\text{g}$ )		
	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD_i(\%)$	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD_i(\%)$	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD_i(\%)$
实验室 1	44.5	2.45	5.50	130	4.02	3.10	1.08	0.041	3.85
实验室 2	37.5	2.91	7.76	144	8.07	5.59	0.983	0.047	4.77
实验室 3	36.6	1.90	5.20	121	7.89	6.49	1.05	0.007	0.707
实验室 4	43.6	2.26	5.19	133	12.5	9.40	1.17	0.036	3.03
$\bar{\bar{x}}$	40.5			132			1.07		
$S'$	4.11			9.45			0.079		
$RSD'(\%)$	10.1			7.16			7.34		
重复性限 r	6.74			24.2			0.101		
再现性限 R	13.1			34.5			0.239		

表 2-3 Al

	样品 1(mg/kg)			样品 2(mg/kg)			样品 3( $\mu\text{g}$ )		
	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD_i(\%)$	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD_i(\%)$	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD_i(\%)$
实验室 1	3.31E+04	2.47E+03	7.48	6.78E+03	237	3.50	2.74E+03	196	7.15
实验室 2	2.76E+04	836	3.03	6.24E+03	339	5.44	2.34E+03	38.3	1.64
实验室 3	2.86E+04	2.10E+03	7.35	6.65E+03	298	4.48	2.69E+03	40.5	1.50
实验室 4	3.20E+04	4.07E+03	12.7	6.91E+03	706	10.2	2.55E+03	169	6.60
$\bar{\bar{x}}$	3.03E+04			6.65E+03			2.58E+03		
$S'$	2.65E+03			289			180		
$RSD'(\%)$	8.73			4.35			6.95		
重复性限 r	7.38E+03			1.22E+03			370		
再现性限 R	1.00E+04			1.38E+03			606		

表 2-4 As

	样品 1(mg/kg)			样品 2(mg/kg)			样品 3( $\mu\text{g}$ )		
	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD_i(\%)$	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD_i(\%)$	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD_i(\%)$
实验室 1	109	4.45	4.07	19.2	1.32	6.88	1.90	0.062	3.25
实验室 2	98.9	1.80	1.82	23.0	1.64	7.13	1.80	0.058	3.20
实验室 3	120	7.15	5.96	19.9	1.29	6.50	1.60	0.018	1.12
实验室 4	96.2	4.93	5.13	20.6	1.3	6.31	1.53	0.085	5.56
$\bar{\bar{x}}$	106			20.7			1.71		
$S'$	10.8			1.64			0.169		
$RSD'(\%)$	10.2			7.92			9.91		
重复性限 r	13.9			3.91			0.170		
再现性限 R	32.8			5.81			0.498		

表 2-5 Ba

	样品 1(mg/kg)			样品 2(mg/kg)			样品 3( $\mu\text{g}$ )		
	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD_i(\%)$	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD_i(\%)$	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD_i(\%)$
实验室 1	941	38.5	4.09	1.87E+03	83.3	4.46	879	40.2	4.58
实验室 2	828	73.5	8.88	1.97E+03	155	7.87	1.01E+03	33.0	3.27
实验室 3	935	79.5	8.50	1.60E+03	57.1	3.56	943	8.83	0.937
实验室 4	845	26.4	3.12	1.83E+03	107	5.84	1.01E+03	17.7	1.74
$\bar{\bar{x}}$	887			1.82E+03			961		
$S'$	59.0			154			63.8		
$RSD'(\%)$	6.64			8.46			6.64		
重复性限 r	165			299			77.9		
再现性限 R	224			510			192		

表 2-6 Be

	样品 1(mg/kg)			样品 2(mg/kg)			样品 3( $\mu\text{g}$ )		
	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD_i(\%)$	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD_i(\%)$	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD_i(\%)$
实验室 1	1.36	0.097	7.13	0.118	0.004	3.45	ND	/	/
实验室 2	1.67	0.095	5.67	0.108	0.002	1.48	0.040	0.002	4.92
实验室 3	1.32	0.060	4.53	0.110	0.005	4.51	0.040	0.002	5.00
实验室 4	1.39	0.068	4.87	0.119	0.004	3.01	0.037	0.001	2.68
$\bar{\bar{x}}$	1.43			0.114			0.039		
$S'$	0.160			0.006			0.002		
$RSD'(\%)$	11.2			4.85			5.17		
重复性限 r	0.228			0.011			0.005		
再现性限 R	0.494			0.018			0.007		

表 2-7 Cd

	样品 1(mg/kg)			样品 2(mg/kg)			样品 3( $\mu\text{g}$ )		
	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD_i(\%)$	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD_i(\%)$	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD_i(\%)$
实验室 1	70.8	1.38	1.95	26.2	1.38	5.26	0.352	0.018	5.00
实验室 2	66.6	2.05	3.07	30.9	2.73	8.83	0.374	0.027	7.12
实验室 3	67.6	2.07	3.07	26.7	1.57	5.89	0.366	0.004	0.989
实验室 4	59.7	5.07	8.49	32.2	1.17	3.63	0.337	0.032	9.42
$\bar{\bar{x}}$	66.2			29.0			0.357		
$S'$	4.69			3.00			0.016		
$RSD'(\%)$	7.09			10.4			4.58		
重复性限 r	8.41			5.08			0.063		
再现性限 R	15.2			9.61			0.074		

表 2-8 Cr

	样品 1(mg/kg)			样品 2(mg/kg)			样品 3( $\mu\text{g}$ )		
	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD_i(\%)$	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD_i(\%)$	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD_i(\%)$
实验室 1	379	12.5	3.30	102	6.15	6.02	6.29	0.287	4.56
实验室 2	329	19.3	5.87	111	6.60	5.93	6.19	0.215	3.48
实验室 3	300	17.4	5.80	99.8	8.04	8.06	5.85	0.031	0.523
实验室 4	348	7.86	2.26	112	8.62	7.69	6.06	0.199	3.28
$\bar{\bar{x}}$	339			106			6.10		
$S'$	33.2			6.27			0.190		
$RSD'(\%)$	9.80			5.89			3.11		
重复性限 r	41.9			20.8			0.576		
再现性限 R	101			25.8			0.747		

表 2-9 Co

	样品 1(mg/kg)			样品 2(mg/kg)			样品 3( $\mu\text{g}$ )		
	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD_i(\%)$	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD_i(\%)$	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD_i(\%)$
实验室 1	14.8	0.175	1.18	3.83	0.277	7.24	0.303	0.003	0.886
实验室 2	14.7	0.416	2.83	3.28	0.144	4.39	0.365	0.022	6.02
实验室 3	17.2	1.04	6.05	3.05	0.161	5.27	0.311	0.002	0.529
实验室 4	16.3	0.814	4.98	3.31	0.154	4.66	0.306	0.013	4.09
$\bar{\bar{x}}$	15.7			3.37			0.321		
$S'$	1.21			0.331			0.029		
$RSD'(\%)$	7.66			9.83			9.09		
重复性限 r	1.95			0.538			0.036		
再现性限 R	3.82			1.05			0.088		

表 2-10 Cu

	样品 1(mg/kg)			样品 2(mg/kg)			样品 3( $\mu\text{g}$ )		
	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD_i(\%)$	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD_i(\%)$	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD_i(\%)$
实验室 1	596	22.6	3.78	1.20E+03	36.8	3.08	7.30	0.341	4.68
实验室 2	527	6.50	1.23	1.18E+03	55.6	4.72	6.76	0.353	5.22
实验室 3	538	40.7	7.56	1.07E+03	68.5	6.44	6.72	0.008	0.125
实验室 4	525	25.9	4.92	1.03E+03	87.5	8.45	7.02	0.320	4.57
$\bar{\bar{x}}$	546			1.12E+03			6.95		
$S'$	33.8			80.3			0.270		
$RSD'(\%)$	6.18			7.18			3.89		
重复性限 r	75.0			181			0.821		
再现性限 R	117			279			1.06		

表 2-11 Pb

	样品 1(mg/kg)			样品 2(mg/kg)			样品 3( $\mu\text{g}$ )		
	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD_i(\%)$	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD_i(\%)$	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD_i(\%)$
实验室 1	5.72E+03	132	2.30	956	54.9	5.75	18.0	0.488	2.71
实验室 2	6.14E+03	189	3.08	1.06E+03	91.4	8.61	19.9	1.30	6.53
实验室 3	4.94E+03	114	2.30	1.03E+03	57.0	5.54	18.9	0.052	0.274
实验室 4	5.44E+03	263	4.82	996	60.7	6.09	20.3	1.026	5.07
$\bar{\bar{x}}$	5.56E+03			1.01E+03			19.3		
$S'$	506			45.1			1.01		
$RSD'(\%)$	9.10			4.47			5.27		
重复性限 r	514			189			2.42		
再现性限 R	1.49E+03			214			3.60		

表 2-12 Mn

	样品 1(mg/kg)			样品 2(mg/kg)			样品 3( $\mu\text{g}$ )		
	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD_i(\%)$	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD_i(\%)$	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD_i(\%)$
实验室 1	765	11.2	1.46	127	2.94	2.31	20.7	1.05	5.09
实验室 2	662	11.4	1.72	133	3.44	2.58	21.6	1.42	6.55
实验室 3	838	61.3	7.31	136	4.08	3.01	17.4	0.164	0.947
实验室 4	670	6.08	0.907	131	4.66	3.56	21.5	1.22	5.69
$\bar{\bar{x}}$	734			132			20.3		
$S'$	83.8			3.58			2.00		
$RSD'(\%)$	11.4			2.72			9.85		
重复性限 r	89.0			10.7			3.02		
再现性限 R	248			14.0			6.24		

表 2-13 Mo

	样品 1(mg/kg)			样品 2(mg/kg)			样品 3( $\mu\text{g}$ )		
	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD_i(\%)$	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD_i(\%)$	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD_i(\%)$
实验室 1	16.4	0.352	2.15	7.62	0.475	6.24	0.543	0.027	4.99
实验室 2	14.2	0.321	2.27	7.31	0.237	3.24	0.583	0.035	6.09
实验室 3	16.2	1.17	7.27	6.38	0.542	8.50	0.478	0.003	0.568
实验室 4	15.4	0.858	5.57	6.24	0.523	8.38	0.516	0.030	5.89
$\bar{\bar{x}}$	15.5			6.89			0.530		
$S'$	1.01			0.681			0.044		
$RSD'(\%)$	6.52			9.88			8.30		
重复性限 r	2.14			1.29			0.076		
再现性限 R	3.44			2.24			0.141		



表 2-14 Ni

	样品 1(mg/kg)			样品 2(mg/kg)			样品 3( $\mu\text{g}$ )		
	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD_i(\%)$	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD_i(\%)$	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD_i(\%)$
实验室 1	79.8	1.17	1.46	73.8	2.56	3.47	1.72	0.044	2.57
实验室 2	69.4	5.12	7.38	69.9	4.89	6.99	2.12	0.114	5.39
实验室 3	78.4	3.69	4.71	66.2	2.96	4.47	1.81	0.009	0.494
实验室 4	68.1	3.71	5.45	71.3	5.96	8.37	2.09	0.101	4.81
$\bar{\bar{x}}$	73.9			70.3			1.93		
$S'$	6.04			3.19			0.203		
$RSD'(\%)$	8.17			4.54			10.5		
重复性限 r	10.4			12.1			0.222		
再现性限 R	19.4			14.2			0.602		

表 2-15 Se

	样品 1(mg/kg)			样品 2(mg/kg)			样品 3( $\mu\text{g}$ )		
	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD_i(\%)$	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD_i(\%)$	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD_i(\%)$
实验室 1	24.9	1.24	4.96	7.10	0.210	2.95	1.17	0.077	6.62
实验室 2	23.3	1.44	6.16	6.64	0.360	5.42	0.955	0.030	3.12
实验室 3	28.3	2.24	7.94	6.19	0.318	5.14	1.09	0.073	6.71
实验室 4	25.4	1.12	4.41	5.88	0.212	3.60	1.25	0.055	4.40
$\bar{\bar{x}}$	25.5			6.45			1.11		
$S'$	2.05			0.533			0.124		
$RSD'(\%)$	8.05			8.26			11.2		
重复性限 r	4.40			0.792			0.173		
再现性限 R	7.01			1.66			0.382		

表 2-16 Ag

	样品 1(mg/kg)			样品 2(mg/kg)			样品 3( $\mu\text{g}$ )		
	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD_i(\%)$	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD_i(\%)$	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD_i(\%)$
实验室 1	4.83	0.178	3.70	57.4	3.09	5.39	0.138	0.004	3.24
实验室 2	5.83	0.400	6.87	48.2	2.94	6.10	0.142	0.001	0.762
实验室 3	4.80	0.276	5.75	49.7	4.21	8.48	0.133	0.001	0.738
实验室 4	5.39	0.190	3.53	53.1	3.62	6.82	0.138	0.005	3.64
$\bar{\bar{x}}$	5.21			52.1			0.138		
$S'$	0.493			4.08			0.004		
$RSD'(\%)$	9.46			7.83			3.15		
重复性限 r	0.772			9.81			0.010		
再现性限 R	1.55			14.5			0.013		

表 2-17 Tl

	样品 1(mg/kg)			样品 2(mg/kg)			样品 3( $\mu\text{g}$ )		
	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD_i(\%)$	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD_i(\%)$	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD_i(\%)$
实验室 1	1.82	0.061	3.37	0.361	0.026	7.25	0.108	0.005	4.84
实验室 2	1.57	0.028	1.79	0.378	0.026	6.86	0.126	0.010	7.75
实验室 3	1.59	0.085	5.35	0.322	0.019	5.82	0.107	1.47E-04	0.138
实验室 4	1.79	0.099	5.53	0.372	0.017	4.63	0.115	0.009	7.83
$\bar{\bar{x}}$	1.69			0.358			0.114		
$S'$	0.130			0.025			0.009		
$RSD'(\%)$	7.69			7.08			7.77		
重复性限 r	0.206			0.063			0.020		
再现性限 R	0.410			0.091			0.031		

表 2-18 Th

	样品 1(mg/kg)			样品 2(mg/kg)			样品 3( $\mu\text{g}$ )		
	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD_i(\%)$	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD_i(\%)$	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD_i(\%)$
实验室 1	5.46	0.311	5.69	0.833	0.071	8.51	0.208	0.008	3.92
实验室 2	4.54	0.303	6.68	0.845	0.057	6.78	0.172	0.012	6.71
实验室 3	4.57	0.296	6.48	0.724	0.056	7.69	0.177	0.001	0.310
实验室 4	5.56	0.311	5.60	0.775	0.059	7.60	0.206	0.009	4.47
$\bar{\bar{x}}$	5.03			0.794			0.191		
$S'$	0.553			0.056			0.019		
$RSD'(\%)$	11.0			7.08			9.88		
重复性限 r	0.855			0.171			0.024		
再现性限 R	1.73			0.222			0.057		

表 2-19 U

	样品 1(mg/kg)			样品 2(mg/kg)			样品 3( $\mu\text{g}$ )		
	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD_i(\%)$	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD_i(\%)$	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD_i(\%)$
实验室 1	5.09	0.325	6.40	0.364	0.019	5.31	0.096	0.005	4.86
实验室 2	4.94	0.200	4.04	0.365	0.027	7.40	0.078	0.004	4.72
实验室 3	5.62	0.391	6.95	0.325	0.031	9.44	0.085	0.000	0.481
实验室 4	4.85	0.268	5.54	0.335	0.027	8.17	0.081	0.007	8.17
$\bar{\bar{x}}$	5.12			0.347			0.085		
$S'$	0.347			0.020			0.008		
$RSD'(\%)$	6.77			5.88			9.16		
重复性限 r	0.852			0.074			0.012		
再现性限 R	1.24			0.088			0.025		

表 2-20 V

	样品 1(mg/kg)			样品 2(mg/kg)			样品 3( $\mu\text{g}$ )		
	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD_i(\%)$	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD_i(\%)$	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD_i(\%)$
实验室 1	109	3.39	3.10	2.07	0.053	2.55	1.15	0.087	7.60
实验室 2	131	7.34	5.58	2.17	0.150	6.92	0.913	0.054	5.89
实验室 3	131	9.41	7.18	2.38	0.219	9.22	0.972	0.035	3.55
实验室 4	113	2.89	2.56	2.07	0.138	6.66	1.10	0.074	6.70
$\bar{\bar{x}}$	121			2.17			1.03		
$S'$	11.7			0.146			0.110		
$RSD'(\%)$	9.69			6.72			10.6		
重复性限 r	17.8			0.569			0.183		
再现性限 R	36.7			0.661			0.350		

表 2-21 Zn

	样品 1(mg/kg)			样品 2(mg/kg)			样品 3( $\mu\text{g}$ )		
	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD_i(\%)$	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD_i(\%)$	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD_i(\%)$
实验室 1	4.70E+03	140	2.99	1.56E+04	871	5.58	101	4.93	4.89
实验室 2	4.14E+03	51.5	1.24	1.64E+04	800	4.88	87.8	2.82	3.22
实验室 3	4.17E+03	251	6.01	1.61E+04	973	6.03	84.6	0.720	0.852
实验室 4	3.88E+03	101	2.61	1.53E+04	907	5.92	100	5.32	5.32
$\bar{\bar{x}}$	4.22E+03			1.59E+04			93.3		
$S'$	345			487			8.36		
$RSD'(\%)$	8.18			3.07			8.96		
重复性限 r	432			2.49E+03			10.9		
再现性限 R	1.04E+03			2.65E+03			25.4		

表 2-22 Bi

	样品 1(mg/kg)			样品 2(mg/kg)			样品 3( $\mu\text{g}$ )		
	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD_i(\%)$	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD_i(\%)$	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD_i(\%)$
实验室 1	4.63	0.161	3.48	67.2	3.18	4.73	0.262	0.002	0.741
实验室 2	4.97	0.250	5.02	70.7	4.12	5.83	0.311	0.015	4.90
实验室 3	4.42	0.392	8.86	64.3	3.75	5.83	0.276	0.002	0.760
实验室 4	4.35	0.203	4.66	68.3	2.95	4.33	0.316	0.007	2.35
$\bar{\bar{x}}$	4.59			67.6			0.291		
$S'$	0.278			2.66			0.027		
$RSD'(\%)$	6.05			3.94			9.11		
重复性限 r	0.745			9.89			0.024		
再现性限 R	1.03			11.7			0.078		

表 2-23 Sr

	样品 1(mg/kg)			样品 2(mg/kg)			样品 3( $\mu\text{g}$ )		
	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD_i(\%)$	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD_i(\%)$	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD_i(\%)$
实验室 1	202	15.7	7.81	73.4	2.96	4.03	14.2	0.643	4.53
实验室 2	207	13.2	6.37	79.3	5.72	7.21	17.0	1.12	6.61
实验室 3	225	17.8	7.90	72.3	4.95	6.85	14.6	0.271	1.85
实验室 4	204	17.8	8.73	71.1	4.83	6.79	15.9	1.43	9.00
$\bar{\bar{x}}$	209			74.0			15.4		
$S'$	10.5			3.64			1.27		
$RSD'(\%)$	5.04			4.92			8.24		
重复性限 r	45.4			13.2			2.72		
再现性限 R	50.9			15.8			4.34		

表 2-24 Sn

	样品 1(mg/kg)			样品 2(mg/kg)			样品 3( $\mu\text{g}$ )		
	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD_i(\%)$	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD_i(\%)$	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD_i(\%)$
实验室 1	99.2	2.44	2.46	578	18.6	3.22	1.50	0.048	3.22
实验室 2	97.3	5.74	5.90	584	18.1	3.10	1.63	0.054	3.33
实验室 3	97.9	5.90	6.02	526	8.75	1.66	1.43	0.006	0.399
实验室 4	119	4.59	3.87	568	49.2	8.66	1.61	0.052	3.19
$\bar{\bar{x}}$	103			564			1.54		
$S'$	10.3			26.2			0.096		
$RSD'(\%)$	10.0			4.64			6.23		
重复性限 r	13.6			78.8			0.125		
再现性限 R	31.4			103			0.293		

表 2-25 Li

	样品 1(mg/kg)			样品 2(mg/kg)			样品 3( $\mu\text{g}$ )		
	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD_i(\%)$	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD_i(\%)$	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD_i(\%)$
实验室 1	36.1	1.08	3.01	47.9	2.50	5.22	1.86	0.025	1.34
实验室 2	34.3	1.74	5.07	48.3	2.92	6.03	2.10	0.076	3.62
实验室 3	32.8	2.30	7.01	42.1	2.82	6.70	1.74	0.057	3.27
实验室 4	38.5	2.76	7.16	45.1	4.47	9.93	1.99	0.065	3.29
$\bar{\bar{x}}$	35.4			45.8			1.92		
$S'$	2.45			2.88			0.156		
$RSD'(\%)$	6.93			6.28			8.10		
重复性限 r	5.79			9.15			0.165		
再现性限 R	8.66			11.6			0.461		

### 2.3 方法准确度数据汇总

四家实验室分别对质控滤膜和颗粒物参考物质进行了测定，相关数据见表2-26。

表2-26 准确度数据汇总

Sb	质控滤膜		颗粒物参考物质		Al	质控滤膜		颗粒物参考物质	
	$\bar{X}_i$	REi(%)	$\bar{X}_i$	REi(%)		$\bar{X}_i$	REi(%)	$\bar{X}_i$	REi(%)
实验室 1	15.8	-13.9	44.5	-1.98	实验室 1	89.1	-19.0	3.31E+04	-3.34
实验室 2	18.8	2.17	37.5	-17.5	实验室 2	112	1.82	2.76E+04	-19.4
实验室 3	16.1	-12.5	36.6	-19.5	实验室 3	93.7	-14.8	2.86E+04	-16.4
实验室 4	16.9	-7.97	43.6	-3.89	实验室 4	126	14.7	3.20E+04	-6.31
$\bar{RE}$	-8.07		-10.7		$\bar{RE}$	-4.33		-11.4	
$S_{\bar{RE}}$	7.29		9.06		$S_{\bar{RE}}$	15.6		7.74	
As	质控滤膜		颗粒物参考物质		Ba	质控滤膜		颗粒物参考物质	
	$\bar{X}_i$	REi(%)	$\bar{X}_i$	REi(%)		$\bar{X}_i$	REi(%)	$\bar{X}_i$	REi(%)
实验室 1	3.28	-12.8	109	-5.07	实验室 1	15.8	-14.1	/	/
实验室 2	3.54	-5.98	98.9	-14.0	实验室 2	18.0	-2.36	/	/
实验室 3	3.48	-7.56	120	4.27	实验室 3	16.8	-8.57	/	/
实验室 4	3.66	-2.79	96.2	-16.4	实验室 4	18.3	-0.543	/	/
$\bar{RE}$	-7.28		-7.79		$\bar{RE}$	-6.40		/	
$S_{\bar{RE}}$	4.16		9.40		$S_{\bar{RE}}$	6.19		/	
Be	质控滤膜		颗粒物参考物质		Cd	质控滤膜		颗粒物参考物质	
	$\bar{X}_i$	REi(%)	$\bar{X}_i$	REi(%)		$\bar{X}_i$	REi(%)	$\bar{X}_i$	REi(%)
实验室 1	0.730	0	/	/	实验室 1	7.00	-4.78	70.8	-5.56
实验室 2	0.753	3.20	/	/	实验室 2	7.36	0.113	66.6	-11.2
实验室 3	0.871	19.2	/	/	实验室 3	6.65	-9.50	67.6	-9.92
实验室 4	0.810	11.0	/	/	实验室 4	7.07	-3.76	59.7	-20.4
$\bar{RE}$	8.35		/		$\bar{RE}$	-4.48		-11.8	
$S_{\bar{RE}}$	8.60		/		$S_{\bar{RE}}$	3.95		6.25	
Cr	质控滤膜		颗粒物参考物质		Co	质控滤膜		颗粒物参考物质	
	$\bar{X}_i$	REi(%)	$\bar{X}_i$	REi(%)		$\bar{X}_i$	REi(%)	$\bar{X}_i$	REi(%)
实验室 1	21.4	-8.87	379	-5.76	实验室 1	15.7	-14.5	14.8	-17.3
实验室 2	21.9	-7.02	329	-18.1	实验室 2	17.9	-2.19	14.7	-18.2
实验室 3	23.9	1.70	300	-25.5	实验室 3	18.2	-0.455	17.2	-4.31
实验室 4	23.7	0.638	348	-13.5	实验室 4	17.4	-5.01	16.3	-8.85
$\bar{RE}$	-3.39		-15.7		$\bar{RE}$	-5.53		-12.2	
$S_{\bar{RE}}$	5.33		8.26		$S_{\bar{RE}}$	6.25		6.72	
Cu	质控滤膜		颗粒物参考物质		Pb	质控滤膜		颗粒物参考物质	
	$\bar{X}_i$	REi(%)	$\bar{X}_i$	REi(%)		$\bar{X}_i$	REi(%)	$\bar{X}_i$	REi(%)
实验室 1	35.7	-3.16	596	-2.24	实验室 1	15.4	-15.2	5.72E+03	-12.6
实验室 2	38.1	3.30	527	-13.7	实验室 2	19.0	4.58	6.14E+03	-6.20
实验室 3	39.2	6.28	538	-11.9	实验室 3	16.2	-10.9	4.94E+03	-24.6

实验室 4	36.2	-1.85	525	-13.9	实验室 4	16.2	-11.2	5.44E+03	-16.9
$\overline{RE}$	1.14		-10.4		$\overline{RE}$	-8.16		-15.1	
$S_{\overline{RE}}$	4.42		5.53		$S_{\overline{RE}}$	8.72		7.73	
Mn	质控滤膜		颗粒物参考物质		Mo	质控滤膜		颗粒物参考物质	
	$\overline{Xi}$	REi(%)	$\overline{Xi}$	REi(%)		$\overline{Xi}$	REi(%)	$\overline{Xi}$	REi(%)
实验室 1	61.0	-17.1	765	-3.12	实验室 1	14.2	-10.8	/	/
实验室 2	71.2	-3.22	662	-16.2	实验室 2	15.6	-2.20	/	/
实验室 3	67.4	-8.45	838	6.06	实验室 3	14.9	-6.08	/	/
实验室 4	71.9	-2.31	670	-15.2	实验室 4	15.3	-3.77	/	/
$\overline{RE}$	-7.77		-7.12		$\overline{RE}$	-5.71		/	
$S_{\overline{RE}}$	6.78		10.6		$S_{\overline{RE}}$	3.74		/	
Ni	质控滤膜		颗粒物参考物质		Tl	质控滤膜		颗粒物参考物质	
	$\overline{Xi}$	REi(%)	$\overline{Xi}$	REi(%)		$\overline{Xi}$	REi(%)	$\overline{Xi}$	REi(%)
实验室 1	27.4	-7.69	79.8	-1.56	实验室 1	1.13	-11.7	/	/
实验室 2	29.4	-1.01	69.4	-14.4	实验室 2	1.28	0.260	/	/
实验室 3	29.3	-1.23	78.4	-3.34	实验室 3	1.16	-9.11	/	/
实验室 4	27.7	-6.90	68.1	-16.1	实验室 4	1.08	-15.4	/	/
$\overline{RE}$	-4.21		-8.85		$\overline{RE}$	-8.98		/	
$S_{\overline{RE}}$	3.58		7.45		$S_{\overline{RE}}$	6.68		/	
V	质控滤膜		颗粒物参考物质		Zn	质控滤膜		颗粒物参考物质	
	$\overline{Xi}$	REi(%)	$\overline{Xi}$	REi(%)		$\overline{Xi}$	REi(%)	$\overline{Xi}$	REi(%)
实验室 1	6.20	-18.5	109	-13.9	实验室 1	107	-3.45	4.70E+03	-2.09
实验室 2	8.21	7.86	131	3.48	实验室 2	114	2.70	4.14E+03	-13.7
实验室 3	7.54	-0.920	131	3.22	实验室 3	99.3	-10.5	4.17E+03	-13.2
实验室 4	7.26	-4.62	113	-11.2	实验室 4	106	-4.50	3.88E+03	-19.3
$\overline{RE}$	-4.04		-4.60		$\overline{RE}$	-3.95		-12.1	
$S_{\overline{RE}}$	11.0		9.25		$S_{\overline{RE}}$	5.42		7.20	
Sr	质控滤膜		颗粒物参考物质		Sn	质控滤膜		颗粒物参考物质	
	$\overline{Xi}$	REi(%)	$\overline{Xi}$	REi(%)		$\overline{Xi}$	REi(%)	$\overline{Xi}$	REi(%)
实验室 1	14.6	-15.4	202	-6.20	实验室 1	15.9	-14.8	/	/
实验室 2	18.1	4.53	207	-3.80	实验室 2	17.5	-6.18	/	/
实验室 3	15.4	-11.1	225	4.51	实验室 3	16.4	-11.9	/	/
实验室 4	17.7	2.41	204	-5.27	实验室 4	17.9	-3.76	/	/
$\overline{RE}$	-4.90		-2.69		$\overline{RE}$	-9.16		/	
$S_{\overline{RE}}$	9.86		4.90		$S_{\overline{RE}}$	5.07		/	

### 3 方法验证结论

- (1) 检出限：各金属元素均以所测数据的最高值作为检出限，当空气采样量为为  $150\text{m}^3$ （标准状态），污染源废气采样量为  $600\text{L}$ （标准状态干排气），样品预处理定容体积为  $50.0\text{mL}$  时，各金属元素的检出限见表 3-1。将表二（相关标准中金属元素排放限值）中涉及的金属元素的检出限与相关的排放限值进行比较，各元素的检出限数值比排放限值均低了几个数量级，完全能够满足测定需求。
- (2) 方法的精密度：四家实验室分别对颗粒物参考物质模拟样品、飞灰模拟样品和实际滤膜样品进行了测定，实验室间相对标准偏差、重复性限 $r$ 、再现性限 $R$ 见表3-2。
- (3) 方法的准确度：四家实验室分别对质控滤膜和颗粒物参考物质进行了测定，其相对误差和相对误差最终值见表3-3。
- (4) 方法具有较好的重复性和再现性，方法各项特性达到预期要求。

表 3-1 各金属元素的检出限

	$\mu\text{g/L}$	$\text{ng/m}^3$ (空气 $150\text{m}^3$ )	$\mu\text{g/m}^3$ (废气 $600\text{L}$ )
Sb	0.3	0.09	0.02
Al	25	8	2
As	2	0.7	0.2
Ba	1	0.4	0.09
Be	0.1	0.03	0.008
Cd	0.1	0.03	0.008
Cr	3	1	0.3
Co	0.1	0.03	0.008
Cu	2	0.7	0.2
Pb	2	0.6	0.2
Mn	0.8	0.3	0.07
Mo	0.1	0.03	0.008
Ni	2	0.5	0.1
Se	3	0.8	0.2
Ag	0.3	0.08	0.02
Tl	0.09	0.03	0.008
Th	0.09	0.03	0.008
U	0.03	0.01	0.003
V	0.4	0.1	0.03
Zn	10	3	0.9
Bi	0.07	0.02	0.006
Sr	0.5	0.2	0.04

Sn	4	1	0.3
Li	0.2	0.05	0.01

表3-2 精密度数据汇总

颗粒物质模拟样品		Sb	Al	As	Ba	Be	Cd	Cr	Co
	$\bar{X}$ (mg/kg)	40.5	$3.03 \cdot 10^4$	106	887	1.43	66.2	339	15.7
	RSD' (%)	10.1	8.73	10.2	6.64	11.2	7.09	9.8	7.66
	r (mg/kg)	6.74	$7.38 \cdot 10^3$	13.9	165	0.228	8.41	41.9	1.95
	R (mg/kg)	13.1	$1.00 \cdot 10^4$	32.8	224	0.494	15.2	101	3.82
		Cu	Pb	Mn	Mo	Ni	Se	Ag	Tl
	$\bar{X}$ (mg/kg)	546	$5.56 \cdot 10^3$	734	15.5	73.9	25.5	5.21	1.69
	RSD' (%)	6.18	9.1	11.4	6.52	8.17	8.05	9.46	7.69
	r (mg/kg)	75	514	89	2.14	10.4	4.4	0.772	0.206
	R (mg/kg)	117	1493	248	3.44	19.4	7.01	1.55	0.41
		Th	U	V	Zn	Bi	Sr	Sn	Li
	$\bar{X}$ (mg/kg)	5.03	5.12	121	$4.22 \cdot 10^3$	4.59	209	103	35.4
	RSD' (%)	11	6.77	9.69	8.18	6.05	5.04	10	6.93
	r (mg/kg)	0.855	0.852	17.8	432	0.745	45.4	13.6	5.79
R (mg/kg)	1.73	1.24	36.7	$1.04 \cdot 10^3$	1.03	50.9	31.4	8.66	
飞灰模拟样品		Sb	Al	As	Ba	Be	Cd	Cr	Co
	$\bar{X}$ (mg/kg)	132	$6.65 \cdot 10^3$	20.7	$1.82 \cdot 10^3$	0.114	29	106	3.37
	RSD' (%)	7.16	4.35	7.92	8.46	4.85	10.4	5.89	9.83
	r (mg/kg)	24.2	$1.22 \cdot 10^3$	3.91	299	0.011	5.08	20.8	0.538
	R (mg/kg)	34.5	$1.38 \cdot 10^3$	5.81	510	0.018	9.61	25.8	1.05
		Cu	Pb	Mn	Mo	Ni	Se	Ag	Tl
	$\bar{X}$ (mg/kg)	$1.12 \cdot 10^3$	$1.01 \cdot 10^3$	132	6.89	70.3	6.45	52.1	0.358
RSD' (%)	7.18	4.47	2.72	9.88	4.54	8.26	7.83	7.08	



	r(mg/kg)	181	189	10.7	1.29	12.1	0.792	9.81	0.063
	R(mg/kg)	279	214	14	2.24	14.2	1.66	14.5	0.091
		Th	U	V	Zn	Bi	Sr	Sn	Li
	$\bar{X}$ (mg/kg)	0.794	0.347	2.17	$1.59 \cdot 10^4$	67.6	74	564	45.8
	RSD' (%)	7.08	5.88	8.23	3.07	3.94	4.92	4.64	6.28
	r(mg/kg)	0.171	0.074	0.427	$2.49 \cdot 10^3$	9.89	13.2	78.8	9.15
	R(mg/kg)	0.222	0.088	0.634	$2.65 \cdot 10^3$	11.7	15.8	103	11.6
实际 滤膜 样品		Sb	Al	As	Ba	Be	Cd	Cr	Co
	$\bar{X}$ (μg)	1.07	$2.58 \cdot 10^3$	1.71	961	0.039	0.357	6.1	0.321
	RSD' (%)	7.34	6.95	9.91	6.64	5.17	4.58	3.11	9.09
	r(μg)	0.101	370	0.17	77.9	0.005	0.063	0.576	0.036
	R(μg)	0.239	606	0.498	192	0.007	0.074	0.747	0.088
		Cu	Pb	Mn	Mo	Ni	Se	Ag	Tl
	$\bar{X}$ (μg)	6.95	19.3	20.3	0.53	1.93	1.11	0.138	0.114
	RSD' (%)	3.89	5.27	9.85	8.3	10.5	11.2	3.15	7.77
	r(μg)	0.821	2.42	3.02	0.076	0.222	0.173	0.01	0.02
	R(μg)	1.06	3.6	6.24	0.141	0.602	0.382	0.013	0.031
		Th	U	V	Zn	Bi	Sr	Sn	Li
	$\bar{X}$ (μg)	0.191	0.085	1.03	93.3	0.291	15.4	1.54	1.92
	RSD' (%)	9.88	9.16	10.6	8.96	9.11	8.24	6.23	8.10
	r(μg)	0.024	0.012	0.183	10.9	0.024	2.72	0.125	0.165
	R(μg)	0.057	0.025	0.35	25.4	0.078	4.34	0.293	0.461

表3-3 准确度数据汇总

元素名称		Sb	Al	As	Ba	Be	Cd
质控 滤膜	RE <sub>i</sub> (%)	-13.9~-2.17	-19.0~14.7	-12.8~-2.79	-14.1~-0.543	0~19.2	-9.50~0.113
	$\overline{RE} \pm 2S_{\overline{RE}}$	-8.07±14.6	-4.33±31.1	-7.28±8.33	-6.40±12.4	8.35±17.2	-4.48±7.91
颗粒 物参 考物 质	RE <sub>i</sub> (%)	-19.5~-1.98	-19.4~-3.34	-16.4~4.27	/	/	-20.4~-5.56
	$\overline{RE} \pm 2S_{\overline{RE}}$	-10.7±18.1	-11.4±15.5	-7.79±18.8	/	/	-11.8±12.5
元素名称		Cr	Co	Cu	Pb	Mn	Mo
质控 滤膜	RE <sub>i</sub> (%)	-8.87~-1.70	-14.5~-0.455	-3.16~6.28	-15.2~4.58	-17.1~-2.31	-10.8~-2.20
	$\overline{RE} \pm 2S_{\overline{RE}}$	-3.39±10.7	-5.53±12.5	1.14±8.83	-8.16±17.4	-7.77±13.6	-5.71±7.49
颗粒 物参 考物 质	RE <sub>i</sub> (%)	-25.5~-5.76	-18.2~-4.31	-13.9~-2.24	-24.6~-6.20	-16.2~6.06	/
	$\overline{RE} \pm 2S_{\overline{RE}}$	-15.7±16.5	-12.2±13.4	-10.4±11.1	-15.1±15.5	-7.12±21.2	/
元素名称		Ni	Tl	V	Zn	Sr	Sn
质控 滤膜	RE <sub>i</sub> (%)	-7.69~-1.01	-15.4~0.260	-18.5~7.86	-10.5~2.70	-15.4~4.53	-14.8~-3.76
	$\overline{RE} \pm 2S_{\overline{RE}}$	-4.21±7.16	-8.98±13.4	-4.04±21.9	-3.95±10.8	-4.90±19.7	-9.16±10.1
颗粒 物参 考物 质	RE <sub>i</sub> (%)	-16.1~-1.56	/	-13.9~3.48	-19.3~-2.09	-6.20~4.51	/
	$\overline{RE} \pm 2S_{\overline{RE}}$	-8.85±14.9	/	-4.60±18.5	-12.1±14.4	-2.69±9.80	/