

附件 5

《固定废物 铅 锌 镉的测定 原子吸收分光光度法》
编制说明
(征求意见稿)

《固定废物 铅 锌 镉的测定 原子吸收分光光度法》编制组
二〇一三年七月

项目名称：固体废物 铅、锌、镉的测定 原子吸收分光光度法

项目统一编号：1117

承担单位：江苏省环境监测中心

编制组主要成员：陈波、蔡熹、严焱

标准所技术管理负责人：宫玥、周羽化

标准处项目负责人：雷晶、李月英

目 录

1	项目背景	1
1.1	任务来源	1
1.2	工作过程	1
2	标准制修订的必要性分析	2
2.1	被测对象（污染物项目）的环境危害	2
2.2	相关环保标准和环保工作的需要	2
2.3	现行环境监测分析方法标准的实施情况和存在问题	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	6
4	标准制订的基本原则和技术路线	7
4.1	标准制订的基本原则	7
4.2	标准的适用范围和主要技术内容	7
4.3	标准制订的技术路线	7
5	方法研究报告	9
5.1	方法研究的目的	9
5.2	方法原理	9
5.3	试剂和材料	9
5.4	仪器和设备	10
5.5	样品	10
5.6	分析步骤	13
5.7	结果计算	15
5.8	方法检出限的确定方法	15
5.9	方法精密度	16
5.10	方法准确度	20
5.11	结论和建议	23
5.12	质量保证和质量控制	24
6	方法验证	24
6.1	方法验证方案	24

6.2 方法验证结论	27
7 与开题报告差异说明	27
8 相关分析方法	27
9 参考文献	28
附件 方法验证报告	29

《固定废物 铅 锌 镉的测定 原子吸收分光光度法》编制

说明

1 项目背景

1.1 任务来源

根据国家环保总局下达的环办函[2009]号《关于开展 2010 年度国家环境保护标准制修订项目工作的通知》，江苏省环境监测中心承担《固体废物 铅的测定 原子吸收分光光度法》标准制订任务。项目编号为 1117。

1.2 工作过程

(1) 成立标准编制小组

2009 年 5 月，江苏省环境监测中心接到国家环保总局下达的环办函[2009]号《关于开展 2010 年度国家环境保护标准制修订项目工作的通知》的任务以后，成立了标准编制小组，由中心分析部具有多年从事重金属样品前处理、并熟悉操作火焰原子吸收分光光度仪、石墨炉原子吸收分光光度仪的人员承担本课题。

(2) 收集整理国内外相关标准及文献资料

2009 年 10-12 月，根据国家环保标准制修订工作管理办法的相关规定，检索、查询和收集国内外相关标准和文献资料，了解国内目前的固体废物中重金属铅、锌、镉的分析方法一直沿用国家标准 GB/T15555-1995，其中前处理方法采取振荡提取金属元素的方式，在得到的浸出液中铅、镉元素含量高的采取火焰原子吸收分光光度法分析，含量低的采取 KI-MIBK 萃取火焰原子吸收分光光度法分析，该方法用到有机溶剂振荡萃取，分析方法复杂且引入系统误差较多，在平时分析实验过程中很少运用。2007 年国家标准修订了固体废物的浸出毒性浸出方法，重金属的前处理方法为硫酸硝酸法（HJ/T 299-2007）和醋酸缓冲溶液法（HJ/T 300-2007）。

本标准的制定将参照美国环保标准 EPA3050、3051 对固体废物进行全量前处理消解，参照国家标准 GB 5085.3-2007 及美国环保标准方法 EPA200.9 对前处理后的样品进行仪器分析，旨在建立一套详细的火焰原子吸收分光光度法、石墨炉原子吸收分光光度法来分析固体废物中铅、锌、镉元素的全含量，从而满足国内环境分析工作的需求。

(3) 组织专家论证，确定标准制修订技术路线，制定原则

2010 年 10 月，编写本课题的开题报告，江苏省环境监测中心组织本单位技术委员会就本标准的具体内容、原则、技术路线等进行讨论，明确本标准中参照美国环保标准 EPA3050、3051 为固体废物前处理方法，建立铅、锌、镉的分析方法，火焰原子吸收分光光度法及石墨炉原子吸收分光光度法。

(4) 研究建立标准方法，进行方法验证试验

2011 年标准编制组按照计划任务书的要求，结合《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ/T 168-2004) 的要求，研究建立标准方法的验证方案，并组织 6 家实验室进行方法验证试验。

(5) 编写标准征求意见稿和编制说明

2011 年 1 月，汇总方法验证数据，根据 2008 年 12 月 2 日环境保护部科技标准司下发的《关于召开国家环境保护监测方法标准制修订工作会议的预通知》，按照附件中《环境监测分析方法标准制(修)订技术导则(草案)》的要求编写了《固体废物 铅、锌、镉的测定 原子吸收分光光度法》标准征求意见稿和标准编制说明。

2 标准制修订的必要性分析

2.1 被测对象(污染物项目)的环境危害

(1) 固体废物，是指在生产建设、日常生活和其他活动中产生的丧失原有利用价值或者虽未丧失利用价值但被抛弃或者放弃的固态、半固态和置于容器中的气态的物品、物质以及法律、行政法规规定纳入固体废物管理的物品、物质。其中工业固体废物是指在工业、交通等生产活动中产生的固体废物；城市生活垃圾是指在城市日常生活中或者为城市日常生活提供服务的活动中产生的固体废物，以及法律、行政法规规定视为城市生活垃圾的固体废物。国家对固体废物污染环境的防治，实行减少固体废物的产生、充分合理利用固体废物和无害化处置固体废物的原则。

(2) 日常生产生活中的部分固体废物具有毒性、易燃性、爆炸性、腐蚀性、化学反応性、传染性等危险特性，对人体健康和环境会造成很大危害或者具有潜在威胁，这些列入国家危险废物名录或者根据国家规定的危险废物鉴别标准和鉴别方法认定的具有危险特性的废物，称为危险废物。随着工业化的迅速发展和人民生活水平的提高，我国每年产生的固体废物数量巨大、种类繁多、性质复杂，由固体废物造成的环境污染也相当严重，因此，防治固体废物污染环境是摆在我们面前的重要任务一。

2.2 相关环保标准和环保工作的需要

相关的固体废物的标准主要有以下标准(见表 1，表 2)，基本是以常规项目及部分重金属项目为主，同时包含了部分有机物的控制标准；其中在 2007 年发布的环保标准《危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别》(GB 5085.3-2007)中规定了以浸出毒性为特征的危险废物鉴别标准，其中包括了常规项目、金属元素、有机农药类、非挥发性有机化合物、挥发性有机化合物等，但 GB 5085.3-2007 中只提及的固体废物的前处理方法为硫酸硝酸法(HJ/T 299-2007)或醋酸缓冲溶液法(HJ/T 300-2007)，按照 HJ/T 299 制备的固体废物浸出液中任何一种危害成分含量超过表 2 中所列的浓度限值，则判定该固体废物是具有浸出毒性特征的危险废物。该方法确立了固体废物浸出液中可溶性金属元素的测定，而没有确立全量金属元素的前处理方法，由于固体废物种类繁多，且组成成分差异很大，因而其前处理方法也不

尽相同，需因样制宜的分不同前处理方法进行消解，本标准旨在对具有代表性的工业固体废物建立全量前处理提取方法，并用原子吸收分光光度法对其中的铅、锌、镉等元素进行检测。

我国于1995年10月30日第八届全国人民代表大会常务委员会第十六次会议通过，2004年12月29日第十届全国人民代表大会常务委员会第十三次会议修订通过《中华人民共和国固体废物污染环境防治法》，目的是为了防治固体废物污染环境，维护生态安全，促进经济社会可持续发展。所以固体废物污染控制是我国环保工作的需要，有效管理固体废物污染以保障人体健康。

表1 污染物控制标准/危险废物鉴别标准及标准限值

依据的标准名称	标准限值		溶出量 mg/L
	全量 mg/kg		
城镇垃圾农用控制标准 GB 8172-87	Cd≤3; Pb≤100; Cr≤300; As≤30		/
农用粉煤灰中污染物控制标准 GB 8173-87	在酸性土壤上 (pH < 6.5) :Cd≤5; As≤75; Mo≤10; Ni≤200; Cr≤250; Cu≤250; Pb≤250	在中性和碱性土壤上 (pH≥6.5): Cd≤10; As≤75; Mo≤10; Ni≤300; Cr≤500; Cu≤500; Pb≤500	/
农用污泥污染物控制标准 GB 4284-84	在酸性土壤上 (pH < 6.5) :Cd≤5; As≤75; Ni≤100; Cr≤600; Cu≤250; Pb≤300; Zn≤500	在中性和碱性土壤上 (pH≥6.5): Cd≤20; As≤75; Ni≤200; Cr≤1000; Cu≤500; Pb≤1000; Zn≤1000	/
危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别 GB 5085.3-2007	/	/	Pb≤3; Cd≤0.3; Cr≤10; Cu≤50; Zn≤50; Be≤0.1; Ba≤100; Ni≤10; As≤1.5
危险废物填埋污染控制标准 GB 18598-2001	/	/	Pb≤5; Cd≤0.5; Cr≤12; Cu≤75; Zn≤75; Be≤0.20; Ba≤150; Ni≤15; As≤2.5
有色金属工业固	/	/	Pb≤1.5; Cd≤0.3;

体废物污染控制 标准 GB 5085-85			Cu≤50 ; Zn≤50 ; Be≤0.1 ; Ni≤25 ; As≤1.5
-----------------------------	--	--	---

表2 我国固体废物分析方法标准（旧）

类别	标准编号	标准名称
固体 废物 方法 标准	GB5086.2-1997	固体废物 浸出毒性浸出方法 水平振荡法
	GB5086.1-1997	固体废物 浸出毒性浸出方法 翻转法
	GB/T15555.1-1995	固体废物总汞的测定 冷原子吸收分光光度法
	GB/T15555.2-1995	固体废物铜、锌、铅、镉的测定 原子吸收分光光度法
	GB/T15555.4-1995	固体废物六价铬的测定 二苯碳酰二肼分光光度法
	GB/T15555.6-1995	固体废物总铬的测定 直接吸入火焰原子吸收分光光度法
	GB/T15555.8-1995	固体废物总铬的测定 硫酸亚铁铵滴定法
	GB/T15555.12-1995	固体废物腐蚀性测定 玻璃电极法
	GB/T15555.11-1995	固体废物氟化物的测定 离子选择性电极法
	GB/T15555.9-1995	固体废物镍的测定 直接吸入火焰原子吸收分光光度法
	GB/T15555.7-1995	固体废物六价铬的测定 硫酸亚铁铵滴定法
	GB/T15555.5-1995	固体废物总铬的测定 二苯碳酰二肼分光光度法
	GB/T15555.3-1995	固体废物砷的测定 二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法

表3 我国固体废物标准（新）

类别	标准编号	标准名称
固体废 物污染 控制标 准	GB 16889-2008	生活垃圾填埋场污染控制标准
	GB 16487.1-2005	进口可用作原料的固体废物环境保护控制标准—骨废料
	GB 16487.2-2005	进口可用作原料的固体废物环境保护控制标准—冶炼渣
	GB 16487.3-2005	进口可用作原料的固体废物环境保护控制标准—木、木制品废料
	GB 16487.4-2005	进口可用作原料的固体废物环境保护控制标准—废纸或纸板
	GB 16487.5-2005	进口可用作原料的固体废物环境保护控制标准—废纤维
	GB 16487.6-2005	进口可用作原料的固体废物环境保护控制标准—废钢铁
	GB 16487.7-2005	进口可用作原料的固体废物环境保护控制标准—废有色金属
	GB 16487.8-2005	进口可用作原料的固体废物环境保护控制标准—废电机
	GB 16487.9-2005	进口可用作原料的固体废物环境保护控制标准—废电线电缆
	GB 16487.10-2005	进口可用作原料的固体废物环境保护控制标准—废五金电器
	GB 16487.11-2005	进口可用作原料的固体废物环境保护控制标准—供拆卸的船舶及其他浮动结构体
GB 16487.12-2005	进口可用作原料的固体废物环境保护控制标准—废塑料	

	GB 16487.13-2005	进口可用作原料的固体废物环境保护控制标准—废汽车压件
	环发[2003]188号	医疗废物专用包装物、容器标准和警示标识规定
	环发[2003]206号	医疗废物集中处置技术规范（试行）
	GB 19217-2003	医疗废物转运车技术要求（试行）
	GB 19218-2003	医疗废物焚烧炉技术要求（试行）
	GB 18484-2001	危险废物焚烧污染控制标准
	GB 18485-2001	生活垃圾焚烧污染控制标准
	GB 18597-2001	危险废物贮存污染控制标准
	GB 18598-2001	危险废物填埋污染控制标准
	GB 18599-2001	一般工业固体废物贮存、处置场污染控制标准
	GB 13015-91	含多氯联苯废物污染控制标准
	GB 8172-87	城镇垃圾农用控制标准
	GB 8173-87	农用粉煤灰中污染物控制标准
	GB 4284-84	农用污泥中污染物控制标准
危险废物鉴别标准	GB 5085.1-2007	危险废物鉴别标准 腐蚀性鉴别
	GB 5085.2-2007	危险废物鉴别标准 急性毒性初筛
	GB 5085.3-2007	危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别
	GB 5085.4-2007	危险废物鉴别标准 易燃性鉴别
	GB 5085.5-2007	危险废物鉴别标准 反应性鉴别
	GB 5085.6-2007	危险废物鉴别标准 毒性物质含量鉴别
	GB 5085.7-2007	危险废物鉴别标准 通则
	HJ/T 298-2007	危险废物鉴别技术规范

2.3 现行环境监测分析方法标准的实施情况和存在问题

我国在对环境样品中的固体废物进行浸出毒性鉴定时，以前采用国家标准方法 GB/T 15555-1995，振荡 16 小时静置 8 小时取上清液分析，自从 2007 年国家环保局颁布新方法后，测定固体废物浸出液中的有毒金属元素的含量，其前处理方法为硫酸硝酸法（HJ/T 299-2007）或醋酸缓冲溶液法（HJ/T 300-2007），该方法是以硝酸/硫酸混合溶液或醋酸缓冲溶液为浸提剂在转速为 $30 \pm 2r/min$ 的情况下翻转式振荡，将固体废物中的重金属元素浸提到溶液中进行测量，该方法确立了固体废物浸出液中可溶性金属元素的测定，而没有确立全量金属元素的前处理方法，由于固体废物种类繁多，且组成成分差异很大，因而其前处理方法也不尽相同，需因样制宜的分不同前处理方法进行消解，如何确立具有代表性的工业固体废物并建立其全量前处理提取方法成为我们面对的问题。

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

从1989年开始,日本环境厅成立了以梅崎芳美为会长的废弃物检定方法研讨会,为了修订原来的“浸出毒性试验方法”,进行了两年多的协作研究和讨论。最后明确固体废物分析测定采取固液混合,振荡提取后制成测定溶液进行分析,其具体操作如下:固液混合后,在30min内进行振荡提取;振荡完后尽快用GFP进行吸滤。当过滤困难时,用3000r/min离心分离,取上层清液用1 μ mGFP吸滤。方法中建议从固液混合、振荡,直至检测溶液的制备要连续进行。

1986年,美国将EP(浸取程序)改为TCLP(毒性特征浸取程序)。1990年,发布了新的管理法规,对有害废弃物的鉴定方法做了更加明确的阐述。美国EPA所采用的有害废弃物浸出试验方法用醋酸调节pH为 5.0 ± 0.2 ,并规定在24h连续振荡中要维持这一pH值。此外,在试样和浸提剂中,再加入处置场用的覆盖土壤一起进行振荡混合,也是具有实际意义的,这是考虑了土壤吸附能力的浸出试验方法。最近,ASTM以废弃物为研究对象进行了许多有意义的振荡试验,柱试验也正在标准化。

2002年欧盟委员会颁布了关于建立填埋场接收废物的标准和程序的法规,法规规定填埋场接收废物的基本程序(结合测试的要求)分为3个过程:①基本特性描述,用实验获得短期和长期浸出行为的信息,并表征废物材料的特性,CEN标准草案中给出的方法是CEN/TS 14405;②入场达标测试,实验集中于通过基本特征实验确定的主要参数和浸出行为用于确定废物是否符合指定的行为或参考值,CEN推荐方法为EN 12457/1~4;③现场查证是一种快速的验证实验方法。

国际标准化组织(ISO)的浸出方法标准是由ISO技术委员会TC 190负责起草的,浸出液用于对土壤或土壤材料的化学或生物的毒理学检验^[2]。

本标准的制定将参照美国环保标准EPA3050、3051以及国家标准GB/T17137-1997、GB/T17138-1997、GB/T17139-1997、GB/T17141-1997等对固体废物进行全量前处理消解,参照国家标准GB 5085.3-2007及美国环保标准方法EPA200.9对前处理后的样品进行仪器分析,旨在建立一套详细的火焰原子吸收分光光度法、石墨炉原子吸收分光光度法来分析固体废物中铅、锌、镉等元素的全含量以及浸出毒性含量。

3.2 国内相关分析方法研究

各种工业固体废物(如废活性炭、废白土、低聚物、废催化剂、废硅藻土等)如果处理或堆放不当,就会通过各种途径对水、大气和土壤造成污染。因此,在对固体废物进行回收和利用的资源化处理后,还要测定废物的特性,包括易燃性、放射性、浸出毒性等,来确定是否可以采取填埋这种最终的处理措施。其中浸出毒性的测定,主要是测定固体废物浸出液中的有毒金属元素的含量,在国标中,多采用我国环保总局发布国家标准GB/T 15555.1~12-1995对固体废物中的汞、镉、砷、铬、铜、锌、镍、锑、铍、氟化物、氰化物等项目进

行浸提分析，操作繁琐；之后2007年国家环保总局又发布新的固废分析方法标准《危险废物鉴别技术规范》(HJ/T 298-2007)，《固体废物 浸出毒性浸出方法 硫酸硝酸法》(HJ/T 299-2007)，《固体废物 浸出毒性浸出方法 醋酸缓冲溶液法》(HJ/T 300-2007)和新的危险废物鉴别标准《危险废物鉴别标准(发布稿)》(GB 5085.1~7-2007)，统一了固体废物分析的前处理方法。

由于新的固废分析方法标准包含三种前处理方法 HJ/T 298-2007, HJ/T 299-2007, HJ/T 300-2007 以及 GB 5085.3~7-2007 中包含多种分析方法，而没有专门针对固体废物中铅元素的含量进行系统化的鉴别分析，其中相关的质量控制方法以及溶液中干扰的消除也没有涉及，仪器测定浸出液中铅含量的检出限为 0.01mg/L，测定范围在 0.01~10mg/L，本课题将在大量实验的基础上完善以上不足，制定新的标准，新标准的检出限及测定范围以 mg/kg 计，可测得固废中的铅、锌、镉含量及所占比例。

4 标准制订的基本原则和技术路线

4.1 标准制订的基本原则

- (1) 环境监测分析方法标准的制定应符合《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定应符合《标准编写规则》(GB/T 20001-2001)；
- (3) 环境监测分析方法标准的制定应符合《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168-2010) 和《环境保护标准编制出版技术指南》(HJ565-2010) 的要求；
- (4) 环境监测分析方法标准的制定符合依据国家环保标准《危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别》(GB 5085.3~7-2007)；
- (5) 制定后的标准方法应满足相关环保标准和环保工作的要求，确保方法标准的科学性、先进性、可行性和可操作性。
- (6) 方法具有普遍适用性，易于推广使用。

4.2 标准的适用范围和主要技术内容

本标准适用于固体废物中金属铅、锌、镉的测定。本标准基于火焰原子吸收分光光度法、石墨炉原子吸收分光光度法，对固体废物样品中的金属铅、锌、镉进行监测分析,包括采集和保存、前处理、仪器分析、数据处理和质量管理等方面的内容，介绍了实验材料、试剂、器具的情况，对具体的样品处理步骤、仪器分析程序以及数据处理流程等方面的内容做了详细阐述，并做了回收率和共存元素的干扰试验以便于在分析实施过程中加强质量管理、保证数据质量。

4.3 标准制订的技术路线

目前测定金属元素铅、锌、镉的常用方法主要有分光光度比色法、原子吸收光谱法、原

子发射光谱法等。分光光度比色法需要富集，操作复杂且灵敏度不高。目前对铅、锌、镉含量分析研究报道较多的主要有原子吸收光谱法和原子发射光谱法，原子吸收光谱法操作方便，应用性广，灵敏度高，而且抗光谱干扰效果较好，是铅、锌、镉等金属元素的主要分析方法，众多研究结果表明石墨炉原子吸收光谱法比火焰原子吸收光谱法具有更高的灵敏度，但线性范围较窄。而 ICP-AES、ICP-MS 法因其灵敏度高，线性范围宽，可同时分析多元素等优点，近年来已成为常用分析方法之一。鉴于目前国内监测系统已经普遍配置了原子吸收分光光度计，故本标准的测试方法选择火焰原子吸收分光光度法和石墨炉原子吸收分光光度法。

本标准制订的技术路线图见图 1。

- (1)查阅期刊文献、国内和国际标准化组织的标准文本；
- (2)分析相关国内外标准，确定制订的内容；
- (3)确定实验方案并进行方法验证，根据方案进行实验室内的试验，完成方法开发与转化研究，编制方法研究报告等工作，组织方法验证；
- (4)参照有关的基础标准或者规范技术要求，编制标准方法文本草案，同时编制标准文本制订的说明，提交标准文本和编制说明的征求意见稿；
- (5)向国务院有关部门、环境保护相关机构、科研院所、大专院校等公开征求意见；
- (6)汇总回复意见，针对意见对标准文本和编制说明进行完善。提交标准文本和编制说明的送审稿；
- (7)召开标准审议会，进行技术和格式审查。
- (8)按照审议会专家意见修改，形成标准和编制说明报批稿，经行政审查合格后正式发布。

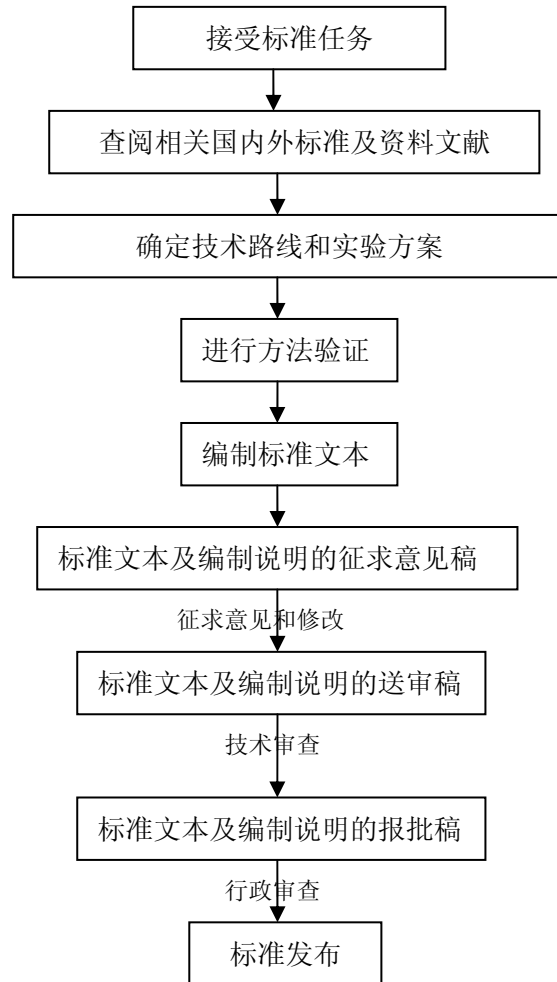


图1 标准制订的技术路线图

5 方法研究报告

5.1 方法研究的目的

本方法标准为配套《危险废物鉴别标准（发布稿）》GB 5085.1~5085.7—2007，制定适用于固定废物中金属元素铅、锌、镉等全量和浸取量的测定。

5.2 方法原理

用水润湿样品后加入 5mL 盐酸，于通风橱内的电热板上低温加热，使样品初步分解，当蒸发至约 2-3mL 时，取下稍冷，然后加入 5mL 硝酸，5mL 氢氟酸，3mL 高氯酸，加盖后于电热板上中温加热 1h 左右，然后开盖，继续加热除硅，为了达到良好的飞硅效果，应经常摇动坩埚。当加热至冒浓厚高氯酸白烟时，加盖，使黑色有机碳化物充分分解。待坩埚上的黑色有机物消失后，开盖驱赶白烟并蒸至内容物呈粘稠状。视消解情况，可再加入 3mL 硝酸，3mL 氢氟酸，1mL 高氯酸，重复上述消解过程。当白烟再次基本冒尽且内容物呈粘稠状时，取下稍冷，用水冲洗坩埚盖和内壁，并加入 1mL 硝酸溶液温热溶解残渣。然后将溶液转移至 25mL 容量瓶中，冷却后定容，摇匀备测。

5.3 试剂和材料

(1) 为了尽量减少试剂带来的杂质影响,降低试剂空白,标准中均采用至少优级纯的高氯酸、硫酸和硝酸。

(2) 为提高测定灵敏度,标准中采用磷酸二氢铵或硝酸钡做为基体改进剂。

5.4 仪器和设备

采用电热板加热消解或微波消解,以火焰原子吸收分光光度法或石墨炉原子吸收分光光度计进行测定。

5.5 样品

5.5.1 样品的采集

按照按照《工业固体废物采样制样技术规范》(HJ/T20-1998)规定进行布点采样。

5.5.2 样品的保存

原标准中只提及浸出液的保存,此次修订将加入固体废物样品的保存内容,并对浸出液的保存时间做修改。

(1) 浸出液的保存

《固体废物 浸出毒性浸出方法 硫酸硝酸法》(HJ/T299)、《固体废物 浸出毒性浸出方法 醋酸缓冲溶液法》(HJ/T300)、《固体废物 浸出毒性浸出方法 水平振荡法》(HJ577)等前处理标准中,对金属类浸出液的保留时间为180天,而原国家标准中对浸出液的保存时间要求不要超过24小时,考虑保留时间过长,可能导致样品的污染,因而样品处理后应尽快消解。浸出液的保存:按照HJ/T299、HJ/T300、HJ577、GB5086.1的方法制备固体废物浸出液样品。浸出液如不能很快进行处理分析,应加硝酸(优级纯)酸化至 $\text{pH}<2$,并尽快消解。

(2) 固体废物样品的保存

采集后固体废物样品按 HJ/T20 的相关规定进行保存。

5.5.3 试样的制备

试样的制备分为浸提液的制备及消解,以及全量消解试样的制备。

5.5.3.1 浸提液预处理

浸提液的制备主要参照我国现行国家标准《固体废物 浸出毒性浸出方法 硫酸硝酸法》(HJ/T299)、《固体废物 浸出毒性浸出方法 醋酸缓冲溶液法》(HJ/T300)、《固体废物 浸出毒性浸出方法 水平振荡法》(HJ577)、《固体废物 浸出毒性浸出方法 翻转法》(GB5086.1)等标准进行预处理。本标准参照《固体废物 浸出毒性浸出方法 硫酸硝酸法》(HJ/T299)进行翻转式振荡。将浸提液经电热板消解或微波消解预处理后上仪器测定。

(1) 电热板消解法

取过滤收集后的浸出液50mL加入5mL浓硝酸在电热板上近沸状态下蒸至5mL左右,取下冷却后,再加入浓硝酸3mL,必要时加入高氯酸,直至消解完全(消解液透亮或者消解液外观不再变化),继续蒸发至近干,取下冷却后,加水溶解残渣,如消解液中含有较多杂质,则需进行过滤、离心分离或者自然沉降,然后将消解液移入50mL容量瓶中,用试剂水定容,备用。最后定容至50mL容量瓶,冷藏保存,待测。

(2) 微波消解法

取过滤收集后的浸出液 50mL 倒入消解罐中,向消解罐中加入 5mL 浓硝酸,盖紧消解罐。按表 4 设定微波消解仪的工作程序。消解程序结束后,待消解罐在微波消解仪内冷却至室温取出。放至通风橱内小心打开消解罐的盖子,将消解液转至聚四氟乙烯坩埚中电热加热至近干,用蒸馏水冲洗内壁,定容至 50mL 容量瓶,待测。

表 4 浸出液微波消解升温步骤

升温时间 (min)	消解温度 (°C)	保持时间 (min)
10	室温~160	5
10	160~180	5

(3) 电热板法与微波法的对比实验

对同一样品分别进行电热板消解和微波消解，平行测定 6 次结果，数据见表 5~表 8。

表 5 精密度对比实验结果

	次数	铅		锌		镉	
		电热板消解	微波消解	电热板消解	微波消解	电热板消解	微波消解
测定结果 (mg/L)	1	0.351	0.339	0.637	0.632	0.085	0.093
	2	0.359	0.346	0.622	0.637	0.091	0.089
	3	0.337	0.348	0.635	0.625	0.089	0.085
	4	0.342	0.337	0.629	0.629	0.077	0.086
	5	0.352	0.353	0.636	0.633	0.083	0.081
	6	0.344	0.35	0.621	0.651	0.086	0.090
平均值 X_i (mg/L)		0.348	0.346	0.630	0.635	0.085	0.087
标准偏差 S_i (mg/L)		0.008	0.006	0.007	0.009	0.005	0.004
相对标准偏差 RSD (%)		2.29	1.82	1.14	1.42	5.77	4.84

表 6 铅准确度对比实验结果

	次数	电热板消解		微波消解	
		样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果 (mg/L)	1	0.351	1.327	0.339	1.353
	2	0.359	1.311	0.346	1.361
	3	0.337	1.343	0.348	1.316
	4	0.342	1.322	0.337	1.323
	5	0.352	1.307	0.353	1.305
	6	0.344	1.319	0.350	1.367
平均值 X_i 、 Y_i (mg/L)		0.348	1.322	0.346	1.338
加标量 μ (mg/L)		1.00		1.00	
加标回收率 P_i (%)		97.4		99.2	

表 7 锌准确度对比实验结果

	次数	电热板消解		微波消解	
		样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果 (mg/L)	1	0.637	1.659	0.632	1.597
	2	0.622	1.671	0.637	1.602
	3	0.635	1.622	0.625	1.615
	4	0.629	1.607	0.629	1.631
	5	0.636	1.633	0.633	1.606
	6	0.621	1.619	0.651	1.613
平均值 X_i 、 Y_i (mg/L)		0.630	1.635	0.635	1.611
加标量 μ (mg/L)		1.00		1.00	
加标回收率 P_i (%)		100.5		97.6	

表 8 镉准确度对比实验结果

	次数	电热板消解		微波消解	
		样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果 (mg/L)	1	0.085	1.057	0.093	1.033
	2	0.091	1.036	0.089	1.065
	3	0.089	1.041	0.085	1.069

	4	0.077	1.039	0.086	1.072
	5	0.083	1.052	0.081	1.054
	6	0.086	1.027	0.090	1.063
平均值 X_i 、 Y_i (mg/L)		0.085	1.042	0.087	1.059
加标量 μ (mg/L)		1.00		1.00	
加标回收率 P_i (%)		95.7		97.2	

以 t 检验方法检验浸提液电热板消解和微波消解有无显著差异：

A、给定 $\alpha = 0.05$ ，查表得 $t_{0.05}(10) = 2.228$ ，铅元素 t 检验： $t = 0.490 < t_{0.05}(10)$ ，所以两种方法测定结果无显著差异。

B、给定 $\alpha = 0.05$ ，查表得 $t_{0.05}(10) = 2.228$ ，锌元素 t 检验： $t = 1.074 < t_{0.05}(10)$ ，所以两种方法测定结果无显著差异。

C、给定 $\alpha = 0.05$ ，查表得 $t_{0.05}(10) = 2.228$ ，镉元素 t 检验： $t = 0.766 < t_{0.05}(10)$ ，所以两种方法测定结果无显著差异。

以上结果表明：对浸出液中铅、锌、镉进行前处理消解时，电热板与微波消解法都适用，两种方法之间不存在明显的系统误差，准确度、精密度都符合质控要求。

5.5.3.2 全量预处理

本标准增加了对固体废物铅、锌、镉的全量消解预处理，其中电热板消解法参考国家标准GB/T17141-97，微波消解参考EPA3051A，其中由于高氯酸容易发生爆炸，考虑到安全性以过氧化氢代替高氯酸进行微波消解。

(1) 电热板消解法

用水润湿样品后加入 5mL 盐酸，于通风橱内的电热板上低温加热，使样品初步分解，当蒸发至约 2-3mL 时，取下稍冷，然后加入 5mL 硝酸，4mL 氢氟酸，2mL 高氯酸，加盖后于电热板上中温加热 1h 左右，然后开盖，继续加热除硅，为了达到良好的飞硅效果，应经常摆动坩埚。当加热至冒浓厚高氯酸白烟时，加盖，使黑色有机碳化物充分分解。待坩埚上的黑色有机物消失后，开盖驱赶白烟并蒸至内容物呈粘稠状。视消解情况，可再加入 2mL 硝酸，2mL 氢氟酸，1mL 高氯酸，重复上述消解过程。当白烟再次基本冒尽且内容物呈粘稠状时，取下稍冷，用水冲洗坩埚盖和内壁，并加入 1mL 硝酸（1%）溶液温热溶解残渣。然后将溶液转移至 25mL 容量瓶中，冷却后蒸馏水定容，摇匀备测。如果消解液中含有未溶解颗粒，需进行过滤、离心分离或者自然沉降。

(2) 微波消解法

准确称取不超过 0.2500 ± 0.0005 g（精确至 0.0001g）样品于微波消解罐中，用少量水润湿后加入 5mL 硝酸，5mL 盐酸，3mL 氢氟酸，2mL 过氧化氢，按照一定升温程序（表 9）进行消解，冷却后（或将溶液转移至 50mL 聚四氟乙烯坩埚中）电热板加热飞硅，温度控制在 $150^{\circ}\text{C} \sim 180^{\circ}\text{C}$ ，蒸至内容物呈粘稠状。取下坩埚稍冷，加入 1mL 硝酸，温热溶解可溶性残渣，冷却后全量转移至 25mL 容量瓶中，用蒸馏水定容至标线，摇匀。如果消解液中含有未溶解颗粒，需进行自然沉降、过滤或离心分离。

表 9 全量微波消解升温步骤

升温时间 (min)	消解温度 ($^{\circ}\text{C}$)	保持时间 (min)
12	室温~160	3
5	160~180	3
5	180~200	10

(2) 电热板法与微波法的对比实验

选用国家标准样品 ESS-1 模拟基体复杂的固体废物样品，分别采用电热板法及微波辅助消解法进行实验，平行测定 6 次结果，数据见表 10，表 11。

表 10 精密度对比实验结果

	次数	铅		锌		镉	
		电热板消解	微波消解	电热板消解	微波消解	电热板消解	微波消解
测定结果 (mg/kg)	1	22.7	23.3	58.1	55.2	0.082	0.083
	2	23.1	23.5	56.7	56.7	0.079	0.086
	3	22.5	22.8	57.3	54.9	0.075	0.081
	4	22.6	23.4	57.5	57.4	0.086	0.077
	5	22.9	23.9	55.6	58.2	0.077	0.083
	6	23.7	23.6	56.8	55.9	0.076	0.082
平均值 \bar{X}_i (mg/kg)		22.9	23.4	57.0	56.4	0.079	0.082
标准偏差 S_i (mg/kg)		0.440	0.366	0.853	1.286	0.004	0.003
相对标准偏差 RSD (%)		1.92	1.56	1.50	2.28	5.26	3.62

表 11 准确度对比实验结果

	次数	铅		锌		镉	
		电热板消解	微波消解	电热板消解	微波消解	电热板消解	微波消解
测定结果 (mg/kg)	1	22.7	23.3	58.1	55.2	0.082	0.083
	2	23.1	23.5	56.7	56.7	0.079	0.086
	3	22.5	22.8	57.3	54.9	0.075	0.081
	4	22.6	23.4	57.5	57.4	0.086	0.077
	5	22.9	23.9	55.6	58.2	0.077	0.083
	6	23.7	23.6	56.8	55.9	0.076	0.082
平均值 \bar{X}_i (mg/kg)		22.9	23.4	57.0	56.4	0.079	0.082
标准偏差 S_i (mg/kg)		0.440	0.366	0.853	1.286	0.004	0.003
标准值 (mg/kg)		23.6	23.6	55.2	55.2	0.083	0.083
相对标准偏差 RSD (%)		-2.90	-0.78	3.26	2.14	-4.62	-1.20

以 t 检验方法检验浸提液电热板消解和微波消解有无显著差异：

A、给定 $\alpha = 0.05$ ，查表得 $t_{0.05}(10) = 2.228$ ，铅元素 t 检验： $t = 2.14 < t_{0.05}(10)$ ，所以两种方法测定结果无显著差异。

B、给定 $\alpha = 0.05$ ，查表得 $t_{0.05}(10) = 2.228$ ，锌元素 t 检验： $t = 0.953 < t_{0.05}(10)$ ，所以两种方法测定结果无显著差异。

C、给定 $\alpha = 0.05$ ，查表得 $t_{0.05}(10) = 2.228$ ，镉元素 t 检验： $t = 1.49 < t_{0.05}(10)$ ，所以两种方法测定结果无显著差异。

以上结果表明：对全量中铅、锌、镉进行前处理消解时，电热板与微波消解法都适用，两种方法之间不存在明显的系统误差，准确度、精密度都符合质控要求。

5.6 分析步骤

(1) 分析步骤的主要过程

按照原子吸收分光光度计说明书设置仪器工作参数，对试料和空白试料进行测定，采用标准曲线法定量。

不同型号仪器的最佳测定条件不同，可依据仪器操作说明书调节仪器至最佳工作状态，参考测量条件见表 12。

表 12 仪器参考条件

元素	铅		锌		镉	
	火焰法	石墨炉法	火焰法	石墨炉法	火焰法	石墨炉法
测定波长 (nm)	283.3	283.3	213.9	213.9	228.8	228.8

狭缝宽度 (nm)	0.5	0.5	1.0	1.0	0.5	0.5
火焰性质	贫燃	/	贫燃	/	贫燃	/
灯电流 (mA)	8.0	/	5.0	/	5.0	/
干燥温度 (°C)	/	85-120	/	85-120	/	85-120
灰化温度 (°C)	/	400	/	350	/	250
原子化温度 (°C)	/	2100	/	1500	/	1800
清洗温度 (°C)	/	2300	/	1800	/	2000

(2) 干扰试验结果

加入不同的干扰元素,与不加干扰元素时测得值比较,判断干扰大小。分别在 5.00 mg/L 的铅、锌、镉溶液中加入 100 mg/L 的 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 、 Bi^{3+} 、 Co^{2+} 、 Sn^{2+} 、 Ag^{+} 、 Mn^{2+} 、 K^{+} 、 Na^{+} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 SiO_3^{2-} 、 B^{3+} 等元素,判断干扰大小,测定结果见表 13~15。

表 13 铅干扰试验测定结果

铅 5.00mg/L	干扰元素	干扰元素加入量 (mg/L)	测定值 (mg/L)	回收率 (%)
	Fe	100	4.51	90.2
	Al	100	4.33	86.6
	Bi	100	5.27	105.4
	Co	100	4.75	95.0
	Sn	100	4.54	90.8
	Mn	100	5.19	103.8
	Mg	100	4.86	97.2
	Ag	100	4.56	91.2
	SiO_3^{2-}	100	3.29	65.8
	Na	100	5.28	105.6
	K	100	5.21	104.2
	Ca	100	5.15	103.0
B	100	4.29	85.8	

表 14 锌干扰试验测定结果

锌 5.00mg/L	干扰元素	干扰元素加入量 (mg/L)	测定值 (mg/L)	回收率 (%)
	Fe	100	4.05	81.0
	Al	100	4.61	92.2
	Bi	100	4.83	96.6
	Co	100	4.92	98.4
	Sn	100	4.57	91.4
	Mn	100	4.32	86.4
	Mg	100	4.66	93.2
	Ag	100	5.11	102.2
	SiO_3^{2-}	100	3.67	73.4
	Na	100	5.29	105.8
	K	100	4.72	94.4
	Ca	100	4.02	80.4
B	100	4.71	94.2	

表 15 镉干扰试验测定结果

镉 5.00mg/L	干扰元素	干扰元素加入量 (mg/L)	测定值 (mg/L)	回收率 (%)
	Fe	100	4.62	92.4
	Al	100	4.71	94.2
Bi	100	5.33	106.6	

Co	100	4.82	96.4
Sn	100	4.66	93.2
Mn	100	5.11	102.2
Mg	100	5.09	101.8
Ag	100	4.71	94.2
SiO ₃ ²⁻	100	4.08	81.6
Na	100	4.82	96.4
K	100	4.93	98.6
Ca	100	4.85	97
B	100	4.16	83.2

通过测定结果，可见20倍的Bi³⁺、Co²⁺、Sn²⁺、Al³⁺、Ag⁺对铅、锌、镉等元素的测定没有明显干扰，100mg/L的Fe对锌的测定产生负干扰，大量的硅酸盐对铅、锌、镉的测定产生负干扰。

当样品基体成分复杂或者不明或加标回收率超过方法质控要求范围时，应采用标准加入法进行试样测定并计算结果，标准加入法见附录A。

5.7 结果计算

根据所测得的吸光度值，在校准曲线上查出或由回归方程计算出空白试料和试料中铍的浓度，并由下式计算固体废物中铅、锌、镉等元素的浓度，mg/kg。

5.7.1 浸出液中铅、锌、镉等元素的浓度 $c(\text{mg/L})$ 按下式计算：

$$c(\text{mg/L}) = c_1 \times \frac{V_0}{V}$$

式中： c_1 ——被测试样中铅、锌、镉的浓度(mg/L)减去空白的浓度 (mg/L)；

V_0 ——制样时定容体积，mL；

V ——试样的体积，mL。

5.7.2 固体废物经全消解后铅、锌、镉等元素的含量 $W(\text{mg/kg})$ 按下式计算：

$$W = \frac{CV}{m(1-f)}$$

式中： C ——试液铅、锌、镉的浓度(mg/L)减去空白的浓度 (mg/L)，

V ——制样时定容体积，mL；

m ——称取试样的重量，g；

f ——试样中水分的含量，%。

5.8 方法检出限的确定方法

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

$$\text{MDL} = 3.14S_b$$

式中： MDL ——方法检出限，

S_b ——7次测得量的标准偏差。

方法测定下限为4倍的方法检出限。

5.8.1 浸提量检出限和测定下限

由于浸提量空白测量值很低，因而本标准选取火焰法测定时在空白样品中加标0.5mg/L，石墨炉法测定铅时在空白样品中加标5.0μg/L，在测定锌和镉时在空白样品中加标1.0μg/L，

分别进行 7 次测定，计算其检出限和测定下限，见表 16。

表 16 浸提量方法检出限和测定下限

元素	铅		锌		镉	
	火焰法 (mg/L)	石墨炉法 ($\mu\text{g/L}$)	火焰法 (mg/L)	石墨炉法 ($\mu\text{g/L}$)	火焰法 (mg/L)	石墨炉法 ($\mu\text{g/L}$)
测定结果	0.49	5.35	0.505	1.17	0.505	1.22
	0.52	4.71	0.521	1.22	0.507	1.07
	0.52	4.67	0.517	1.12	0.502	0.84
	0.48	4.79	0.511	0.75	0.509	0.86
	0.50	4.78	0.497	0.86	0.503	0.93
	0.48	5.59	0.502	1.13	0.497	1.21
	0.51	5.23	0.491	1.25	0.489	1.37
平均值 \bar{X}_i	0.50	5.02	0.51	1.07	0.50	1.07
标准偏差 S_i	0.017	0.367	0.011	0.190	0.007	0.204
检出限	0.05	1.10	0.03	0.57	0.02	0.61
测定下限	0.21	4.40	0.13	2.28	0.08	2.44

5.8.2 全量检出限和测定下限

在测定全量方法检出限时分别测定 7 次空白消解样品，计算其检出限和测定下限，见表 17。

表 17 全量方法检出限和测定下限

元素	铅		锌		镉	
	火焰法 (mg/kg)	石墨炉法 (mg/kg)	火焰法 (mg/kg)	石墨炉法 (mg/kg)	火焰法 (mg/kg)	石墨炉法 (mg/kg)
测定结果	1.71	0.19	1.86	0.127	0.211	0.043
	2.09	0.15	2.29	0.144	0.057	0.049
	2.05	0.17	1.97	0.109	0.063	0.047
	1.68	0.23	2.25	0.135	0.172	0.042
	1.85	0.18	1.83	0.117	0.125	0.051
	1.96	0.16	2.25	0.146	0.045	0.044
	1.78	0.12	1.89	0.138	0.162	0.039
平均值 \bar{X}_i	1.87	0.17	2.05	0.131	0.119	0.045
标准偏差 S_i	0.163	0.034	0.206	0.014	0.065	0.004
检出限	0.49	0.10	0.62	0.042	0.196	0.013
测定下限	1.95	0.41	2.47	0.166	0.784	0.050

5.9 方法精密度

(1) 浸出液的精密度

实验室内分别以低中高三种不同浓度的实际样品进行铅、锌、镉的测定，精密度结果见表 18~表 22。

表 18 铅精密度测定结果（火焰法）

测定结果 (mg/L)		电热板消解	微波消解	电热板消解	微波消解	电热板消解	微波消解
	1	0.351	0.339	0.897	0.885	2.13	2.21
	2	0.359	0.346	0.869	0.901	2.21	2.09
	3	0.337	0.348	0.877	0.892	2.19	2.15

	4	0.342	0.337	0.871	0.891	2.07	2.20
	5	0.352	0.353	0.892	0.876	2.15	2.22
	6	0.344	0.350	0.885	0.875	2.16	2.13
平均值 Xi (mg/L)		0.348	0.346	0.882	0.887	2.15	2.17
标准偏差 Si (mg/L)		0.008	0.006	0.011	0.010	0.049	0.052
相对标准偏差 RSD(%)		2.29	1.82	1.29	1.13	2.28	2.38

表 19 铅精密度测定结果（石墨炉法）

		电热板消解	微波消解	电热板消解	微波消解	电热板消解	微波消解
测定结果 (mg/L)	1	0.339	0.322	0.911	0.937	2.01	2.26
	2	0.356	0.349	0.853	0.919	2.27	2.31
	3	0.317	0.353	0.889	0.879	2.25	1.98
	4	0.326	0.377	0.867	0.872	1.97	2.05
	5	0.379	0.352	0.926	0.856	1.89	2.03
	6	0.323	0.326	0.874	0.926	2.21	2.27
平均值 Xi (mg/L)		0.340	0.347	0.887	0.898	2.10	2.15
标准偏差 Si (mg/L)		0.024	0.020	0.028	0.033	0.163	0.145
相对标准偏差 RSD(%)		6.95	5.81	3.12	3.71	7.75	6.75

表 20 锌精密度测定结果（火焰法）

		电热板消解	微波消解	电热板消解	微波消解	电热板消解	微波消解
测定结果 (mg/L)	1	0.637	0.632	1.51	1.42	3.17	3.22
	2	0.622	0.637	1.47	1.39	3.31	3.19
	3	0.635	0.625	1.42	1.46	3.25	3.25
	4	0.629	0.629	1.43	1.49	3.29	3.26
	5	0.636	0.633	1.41	1.43	3.31	3.24
	6	0.621	0.651	1.46	1.41	3.25	3.27
平均值 Xi (mg/L)		0.630	0.635	1.45	1.43	3.26	3.24
标准偏差 Si (mg/L)		0.007	0.009	0.037	0.036	0.053	0.029
相对标准偏差 RSD(%)		1.14	1.42	2.58	2.52	1.63	0.90

表 21 锌精密度测定结果（石墨炉法）

		电热板消解	微波消解	电热板消解	微波消解	电热板消解	微波消解
测定结果 (mg/L)	1	0.712	0.669	0.97	1.32	3.08	2.51
	2	0.605	0.751	1.12	1.17	2.75	3.27
	3	0.533	0.577	1.33	1.02	3.39	3.31
	4	0.721	0.652	1.31	1.45	3.49	2.92
	5	0.578	0.536	1.42	1.35	3.57	3.15
	6	0.657	0.677	1.58	1.53	2.79	3.65
平均值 Xi (mg/L)		0.634	0.644	1.29	1.31	3.18	3.14
标准偏差 Si (mg/L)		0.075	0.077	0.216	0.186	0.358	0.388
相对标准偏差 RSD(%)		11.9	11.91	16.80	14.25	11.25	12.36

表 21 镉精密度测定结果（火焰法）

		电热板消解	微波消解	电热板消解	微波消解	电热板消解	微波消解
测定结果 (mg/L)	1	0.085	0.093	0.332	0.329	0.525	0.532
	2	0.091	0.089	0.317	0.325	0.539	0.541
	3	0.089	0.085	0.309	0.322	0.541	0.536
	4	0.077	0.086	0.331	0.332	0.529	0.538

	5	0.083	0.081	0.325	0.316	0.532	0.531
	6	0.086	0.090	0.318	0.319	0.527	0.532
平均值 X_i (mg/L)		0.085	0.087	0.322	0.324	0.532	0.535
标准偏差 S_i (mg/L)		0.005	0.004	0.009	0.006	0.007	0.004
相对标准偏差 RSD(%)		5.77	4.84	2.78	1.87	1.23	0.75

表 22 镉精密度测定结果（石墨炉法）

		电热板消解	微波消解	电热板消解	微波消解	电热板消解	微波消解
测定结果 (mg/L)	1	0.083	0.083	0.311	0.353	0.499	0.516
	2	0.079	0.085	0.327	0.317	0.512	0.491
	3	0.093	0.091	0.331	0.326	0.485	0.536
	4	0.091	0.092	0.329	0.312	0.479	0.518
	5	0.086	0.096	0.336	0.341	0.529	0.487
	6	0.089	0.087	0.341	0.331	0.514	0.516
平均值 X_i (mg/L)		0.087	0.089	0.329	0.330	0.503	0.511
标准偏差 S_i (mg/L)		0.005	0.005	0.010	0.015	0.019	0.018
相对标准偏差 RSD(%)		6.02	5.46	3.11	4.62	3.77	3.61

由上表可见，铅火焰法精密度在 1.13%~2.38%之间测定结果较好，石墨炉法精密度在 3.12%~7.75%之间测定结果均较好，锌火焰法精密度在 0.90%~2.58%之间测定结果较好，而石墨炉法精密度在 11.9%~16.8%之间且随浓度的增加相对标准偏差越大，镉火焰法精密度在 0.75%~5.77%之间测定结果较好，石墨炉法精密度在 3.11%~6.02%之间测定结果均较好。

(2) 全量的精密度

实验室内分别以低中高三种不同浓度的实际样品进行铅、锌、镉的测定，精密度结果见表 23~表 28。

表 23 铅精密度测定结果（火焰法）

		ESS-1		GSS-1		ISS-2	
		电热板消解	微波消解	电热板消解	微波消解	电热板消解	微波消解
测定结果 (mg/kg)	1	22.6	23.5	93.2	97.5	16072	16213
	2	23.1	24.7	94.9	99.4	15679	16089
	3	23.5	22.9	98.2	101	15698	16531
	4	24.1	22.7	95.6	98.6	16320	15789
	5	23.9	23.6	99.3	94.1	16297	15832
	6	24.6	23.9	99.7	101	16662	16635
平均值 X_i (mg/kg)		23.6	23.6	96.8	98.6	16121	16182
标准偏差 S_i (mg/kg)		0.72	0.72	2.63	2.59	385	350
相对标准偏差 RSD(%)		3.05	3.06	2.72	2.63	2.39	2.16

表 24 铅精密度测定结果（石墨炉法）

		ESS-1		GSS-1		ISS-2	
		电热板消解	微波消解	电热板消解	微波消解	电热板消解	微波消解
测定结果 (mg/kg)	1	23.3	23.9	97.5	94.3	14246	15311
	2	23.5	23.5	93.2	102	17564	16368
	3	22.7	23.7	92.9	95.3	15469	17321
	4	23.9	23.8	99.2	99.2	17546	16643
	5	23.6	23.2	101	93.5	14349	13241
	6	23.1	24.7	102	94.5	15345	17324

平均值 X_i (mg/kg)	23.4	23.8	97.6	96.5	15753	16035
标准偏差 S_i (mg/kg)	0.418	0.506	3.87	3.37	1482	1557
相对标准偏差 RSD(%)	1.79	2.13	3.97	3.49	9.41	9.71

表 25 锌精密度测定结果 (火焰法)

		ESS-1		GSS-1		ISS-2	
		电热板消解	微波消解	电热板消解	微波消解	电热板消解	微波消解
测定结果 (mg/kg)	1	53.2	53.6	697	669	42537	45439
	2	52.9	56.2	682	698	46313	44156
	3	54.7	55.7	676	673	43375	42367
	4	53.8	54.3	693	677	41326	47651
	5	55.3	53.8	691	656	45194	41359
	6	57.1	56.9	672	691	43652	42299
平均值 X_i (mg/kg)		54.5	55.1	685	677	43733	43879
标准偏差 S_i (mg/kg)		1.56	1.37	10.0	15.2	1797	2361
相对标准偏差 RSD(%)		2.86	2.49	1.46	2.25	4.11	5.38

表 26 锌精密度测定结果 (石墨炉法)

		ESS-1		GSS-1		ISS-2	
		电热板消解	微波消解	电热板消解	微波消解	电热板消解	微波消解
测定结果 (mg/kg)	1	57.5	55.4	665	671	47261	43591
	2	58.4	56.2	697	639	41657	41136
	3	59.6	54.9	703	681	41954	42697
	4	53.2	55.3	665	694	42003	46328
	5	52.9	59.1	672	713	43674	47312
	6	54.7	57.6	681	668	47136	42115
平均值 X_i (mg/kg)		56.1	56.4	681	678	43948	43863
标准偏差 S_i (mg/kg)		2.83	1.63	16.3	25.1	2616	2445
相对标准偏差 RSD(%)		5.05	2.88	2.40	3.71	5.95	5.57

表 27 镉精密度测定结果 (火焰法)

		ESS-1		GSS-1		ISS-2	
		电热板消解	微波消解	电热板消解	微波消解	电热板消解	微波消解
测定结果 (mg/kg)	1	0.223	0.179	3.93	4.61	55.9	56.8
	2	0.211	0.165	4.45	4.02	56.3	57.1
	3	0.219	0.233	4.51	4.37	56.5	57.7
	4	0.139	0.211	4.26	4.25	56.6	55.9
	5	0.227	0.219	4.04	4.09	56.8	56.3
	6	0.199	0.182	4.27	3.96	56.2	56.6
平均值 X_i (mg/kg)		0.203	0.198	4.24	4.22	56.4	56.7
标准偏差 S_i (mg/kg)		0.033	0.027	0.226	0.245	0.319	0.628
相对标准偏差 RSD(%)		16.20	13.43	5.32	5.81	0.57	1.11

表 28 镉精密度测定结果 (石墨炉法)

		ESS-1		GSS-1		ISS-2	
		电热板消解	微波消解	电热板消解	微波消解	电热板消解	微波消解
测定结果 (mg/kg)	1	0.079	0.082	4.27	4.25	55.1	58.2
	2	0.085	0.086	4.11	4.61	46.9	49.5
	3	0.083	0.086	4.51	4.45	61.2	61.3

	4	0.081	0.081	4.59	4.33	60.7	51.7
	5	0.077	0.079	3.98	4.09	51.9	60.2
	6	0.084	0.087	4.02	4.13	62.4	62.5
平均值 X_i (mg/kg)		0.082	0.084	4.25	4.31	56.4	57.2
标准偏差 S_i (mg/kg)		0.003	0.003	0.256	0.197	6.16	5.37
相对标准偏差 RSD(%)		3.78	3.92	6.04	4.57	10.9	9.39

由上表可见，全量消解时，铅火焰法精密度在 2.16%~3.06%，石墨炉法精密度在 1.79%~9.71%，得出高中低三个浓度铅火焰法和石墨炉法测定的精密度均较好；铟火焰法精密度在 1.46%~5.38%，石墨炉法精密度在 2.40%~5.95%，得出火焰法测定铟元素较为理想，石墨炉法因灵敏度太高，测量全量消解样品时都需经过大量稀释，其稀释倍数根据样品含量的不同在 500~400000 倍，由于稀释倍数大所产生的误差较大因此对于较高浓度的样品建议用火焰法分析，镉火焰法精密度在 0.57%~16.2%，石墨炉法精密度在 3.78%~10.9%，得出高中低三个浓度镉火焰法和石墨炉法测定的精密度均较好。

5.10 方法准确度

(1) 浸出液准确度

实验室内对低中高三种不同浓度的实际样品进行铅、铟、镉的样品加标实验，测定其准确度结果见表 29~表 35。

表 29 铅浸出液准确度测定结果（火焰法）

		样品 1		样品 2		样品 3	
		样品 1	加标样品	样品 1	加标样品	样品 1	加标样品
测定结果 (mg/L)	1	0.351	1.379	0.897	1.879	2.13	3.23
	2	0.359	1.352	0.869	1.865	2.21	3.07
	3	0.337	1.335	0.877	1.835	2.19	3.15
	4	0.342	1.397	0.871	1.845	2.07	3.19
	5	0.352	1.351	0.892	1.816	2.15	3.26
	6	0.344	1.372	0.885	1.827	2.16	3.29
平均值 X_i 、 Y_i (mg/L)		0.348	1.364	0.882	1.845	2.15	3.11
加标量 μ (mg/L)		1.00		1.00		1.00	
加标回收率 P_i (%)		102		96.3		95.8	

表 30 铅浸出液准确度测定结果（石墨炉法）

		样品 1		样品 2		样品 3	
		样品 1	加标样品	样品 1	加标样品	样品 1	加标样品
测定结果 (mg/L)	1	0.351	1.323	0.897	1.735	2.13	3.02
	2	0.359	1.319	0.869	1.892	2.21	2.81
	3	0.337	1.305	0.877	1.735	2.19	2.93
	4	0.342	1.279	0.871	1.845	2.07	2.96
	5	0.352	1.322	0.892	1.816	2.15	3.12
	6	0.344	1.331	0.885	1.733	2.16	3.07
平均值 X_i 、 Y_i (mg/L)		0.348	1.313	0.882	1.793	2.15	2.99
加标量 μ (mg/L)		1.00		1.00		1.00	
加标回收率 P_i (%)		96.6		91.1		83.3	

表 31 铟浸出液准确度测定结果（火焰法）

		样品 1		样品 2		样品 3	
		样品 1	加标样品	样品 1	加标样品	样品 1	加标样品
测定结果 (mg/L)	1	0.637	1.590	1.51	2.35	3.17	6.05
	2	0.622	1.632	1.47	2.39	3.31	6.15
	3	0.635	1.619	1.42	2.44	3.25	6.33

	4	0.629	1.665	1.43	2.41	3.29	5.95
	5	0.636	1.673	1.41	2.38	3.31	6.05
	6	0.621	1.638	1.46	2.59	3.25	5.97
平均值 X_i 、 Y_i (mg/L)		0.630	1.636	1.45	2.43	3.26	6.08
加标量 μ (mg/L)		1.00		1.00		3.00	
加标回收率 P_i (%)		101		97.7		94.0	

表 30 锌浸出液准确度测定结果 (石墨炉法)

		样品 1		样品 2		样品 3	
		样品 1	加标样品	样品 1	加标样品	样品 1	加标样品
测定结果 (mg/L)	1	0.637	1.623	1.51	2.31	3.17	6.02
	2	0.622	1.735	1.47	2.10	3.31	5.77
	3	0.635	1.592	1.42	2.55	3.25	5.92
	4	0.629	1.449	1.43	2.49	3.29	5.83
	5	0.636	1.356	1.41	2.32	3.31	5.76
	6	0.621	1.532	1.46	2.17	3.25	5.65
平均值 X_i 、 Y_i (mg/L)		0.630	1.548	1.45	2.323	3.26	5.83
加标量 μ (mg/L)		1.00		1.00		3.00	
加标回收率 P_i (%)		91.8		87.3		85.4	

表 31 镉浸出液准确度测定结果 (火焰法)

		样品 1		样品 2		样品 3	
		样品 1	加标样品	样品 1	加标样品	样品 1	加标样品
测定结果 (mg/L)	1	0.085	0.584	0.332	1.288	0.525	1.479
	2	0.091	0.622	0.317	1.361	0.539	1.452
	3	0.089	0.635	0.309	1.278	0.541	1.493
	4	0.077	0.596	0.331	1.269	0.529	1.521
	5	0.083	0.607	0.325	1.256	0.532	1.551
	6	0.086	0.596	0.318	1.262	0.527	1.506
平均值 X_i 、 Y_i (mg/L)		0.085	0.607	0.322	1.286	0.532	1.500
加标量 μ (mg/L)		0.50		1.00		1.00	
加标回收率 P_i (%)		104		96.4		96.8	

表 32 镉浸出液准确度测定结果 (石墨炉法)

		样品 1		样品 2		样品 3	
		样品 1	加标样品	样品 1	加标样品	样品 1	加标样品
测定结果 (mg/L)	1	0.085	0.586	0.332	1.25	0.525	1.39
	2	0.091	0.597	0.317	1.21	0.539	1.43
	3	0.089	0.533	0.309	1.19	0.541	1.47
	4	0.077	0.529	0.331	1.29	0.529	1.36
	5	0.083	0.568	0.325	1.17	0.532	1.32
	6	0.086	0.535	0.318	1.05	0.527	1.33
平均值 X_i 、 Y_i (mg/L)		0.085	0.558	0.322	1.19	0.532	1.38
加标量 μ (mg/L)		0.50		1.00		1.00	
加标回收率 P_i (%)		94.6		87.1		85.1	

由上表可见, 浸出液消解时, 铅火焰法回收率在 95.8%~102%, 石墨炉法回收率在 83.3%~96.6%; 锌火焰法回收率在 94.0%~101%, 而石墨炉法回收率在 85.4%~91.8%, 且随着样品浓度的增加石墨炉法测定锌的回收率越小, 得出火焰法测定锌元素较为理想, 石墨炉法因灵敏度太高, 测量时需稀释 1000~5000 倍, 由于稀释倍数越大所产生的误差越大

因此建议用火焰法分析高浓度样品，镉火焰法回收率在 96.4%~104%，石墨炉法回收率在 85.1%~94.6%，得出高中低三个浓度镉火焰法和石墨炉法测定的回收率均满足要求。

(2) 全量准确度

实验室内分别以 ESS-1、GSS-1、ISS-2 三种不同浓度的标准样品进行铅、锌、镉的测定，准确度结果见表 33~表 38。

表 33 铅全量准确度（火焰法）

		ESS-1		GSS-1		ISS-2	
		电热板消解	微波消解	电热板消解	微波消解	电热板消解	微波消解
测定结果 (mg/kg)	1	22.6	23.5	93.2	97.5	16072	16213
	2	23.1	24.7	94.9	99.4	15679	16089
	3	23.5	22.9	98.2	101	15698	16531
	4	24.1	22.7	95.6	98.6	16320	15789
	5	23.9	23.6	99.3	94.1	16297	15832
	6	24.6	23.9	99.7	101	16662	16635
平均值 X_i (mg/kg)		23.6	23.6	96.8	98.6	16121	16182
标准偏差 S_i (mg/kg)		0.72	0.72	2.63	2.59	385	350
相对标准偏差 RSD(%)		3.05	3.06	2.72	2.63	2.39	2.16
标准值(mg/kg)		23.6±1.2		98±6		16100±600	

表 34 铅全量准确度（石墨炉法）

		ESS-1		GSS-1		ISS-2	
		电热板消解	微波消解	电热板消解	微波消解	电热板消解	微波消解
测定结果 (mg/kg)	1	23.3	23.9	97.5	94.3	14246	15311
	2	23.5	23.5	93.2	102	17564	16368
	3	22.7	23.7	92.9	95.3	15469	17321
	4	23.9	23.8	99.2	99.2	17546	16643
	5	23.6	23.2	101	93.5	14349	13241
	6	23.1	24.7	102	94.5	15345	17324
平均值 X_i (mg/kg)		23.4	23.8	97.6	96.5	15753	16035
标准偏差 S_i (mg/kg)		0.418	0.506	3.87	3.37	1482	1557
相对标准偏差 RSD(%)		1.79	2.13	3.97	3.49	9.41	9.71
标准值(mg/kg)		23.6±1.2		98±6		16100±600	

表 35 锌全量准确度（火焰法）

		ESS-1		GSS-1		ISS-2	
		电热板消解	微波消解	电热板消解	微波消解	电热板消解	微波消解
测定结果 (mg/kg)	1	53.2	53.6	697	669	42537	45439
	2	52.9	56.2	682	698	46313	44156
	3	54.7	55.7	676	673	43375	42367
	4	53.8	54.3	693	677	41326	47651
	5	55.3	53.8	691	656	45194	41359
	6	57.1	56.9	672	691	43652	42299
平均值 X_i (mg/kg)		54.5	55.1	685	677	43733	43879
标准偏差 S_i (mg/kg)		1.56	1.37	10.0	15.2	1797	2361
相对标准偏差 RSD(%)		2.86	2.49	1.46	2.25	4.11	5.38
标准值(mg/kg)		55.2±3.4		680±25		44000±3800	

表 36 锌全量准确度（石墨炉法）

		ESS-1		GSS-1		ISS-2	
		电热板消解	微波消解	电热板消解	微波消解	电热板消解	微波消解
测定结果 (mg/kg)	57.5	55.4	665	671	47261	43591	33136
	58.4	56.2	697	639	41657	41136	25794
	59.6	54.9	703	681	41954	42697	29431
	53.2	55.3	665	694	42003	46328	59463
	52.9	59.1	672	713	43674	47312	50364
	54.7	57.6	681	668	47136	42115	34549
平均值 X_i (mg/kg)		56.1	56.4	681	678	43948	43863
标准偏差 S_i (mg/kg)		2.83	1.63	16.3	25.1	2616	2445
相对标准偏差 RSD(%)		5.05	2.88	2.40	3.71	5.95	5.57
标准值 (mg/kg)		55.2±3.4		680±25		44000±3800	

表 37 镉全量准确度（火焰法）

		ESS-1		GSS-1		ISS-2	
		电热板消解	微波消解	电热板消解	微波消解	电热板消解	微波消解
测定结果 (mg/kg)	1	0.223	0.179	3.93	4.61	55.9	56.8
	2	0.211	0.165	4.45	4.02	56.3	57.1
	3	0.219	0.233	4.51	4.37	56.5	57.7
	4	0.139	0.211	4.26	4.25	56.6	55.9
	5	0.227	0.219	4.04	4.09	56.8	56.3
	6	0.199	0.182	4.27	3.96	56.2	56.6
平均值 X_i (mg/kg)		0.203	0.198	4.24	4.22	56.4	56.7
标准偏差 S_i (mg/kg)		0.033	0.027	0.226	0.245	0.319	0.628
相对标准偏差 RSD(%)		16.20	13.43	5.32	5.81	0.57	1.11
标准值 (mg/kg)		0.083±0.011		4.3±0.4		57±2	

表 38 镉全量准确度（石墨炉法）

		ESS-1		GSS-1		ISS-2	
		电热板消解	微波消解	电热板消解	微波消解	电热板消解	微波消解
测定结果 (mg/kg)	1	0.079	0.082	4.27	4.25	55.1	58.2
	2	0.085	0.086	4.11	4.61	46.9	49.5
	3	0.083	0.086	4.51	4.45	61.2	61.3
	4	0.081	0.081	4.59	4.33	60.7	51.7
	5	0.077	0.079	3.98	4.09	51.9	60.2
	6	0.084	0.087	4.02	4.13	62.4	62.5
平均值 X_i (mg/kg)		0.082	0.084	4.25	4.31	56.4	57.2
标准偏差 S_i (mg/kg)		0.003	0.003	0.256	0.197	6.16	5.37
相对标准偏差 RSD(%)		3.78	3.92	6.04	4.57	10.9	9.39
标准值 (mg/kg)		0.083±0.011		4.3±0.4		57±2	

由上表可见，全量消解时，铅火焰法、石墨炉法测定值均在标准样品值范围内，准确度良好；锌火焰法测定值在标准样品值范围内，准确度良好，而石墨炉法由于稀释倍数越大所产生的误差越大，因此测定低浓度样品时能满足要求，测定高浓度样品时不理想，镉火焰法、石墨炉法测定值均在标准样品值范围内，准确度良好。

5.11 结论和建议

通过对固体废物实际样品和固体废物标准样品中铅、锌、镉等元素的浸提量和全量分析，发现火焰法和石墨炉法测量的适用范围见表 39、表 40。

表 39 浸出液测定范围

元素	铅		锌		镉	
	火焰法 (mg/L)	石墨炉法 (μ g/L)	火焰法 (mg/L)	石墨炉法 (μ g/L)	火焰法 (mg/L)	石墨炉法 (μ g/L)
测定范围	0.05~20.0	0.5~200	0.01~50.0	0.2~100	0.02~10.0	0.5~50.0

表 40 全量测定范围

元素	铅		锌		镉	
	火焰法 (mg/kg)	石墨炉法 (mg/kg)	火焰法 (mg/kg)	石墨炉法 (mg/kg)	火焰法 (mg/kg)	石墨炉法 (mg/kg)
测定范围	2.0~1000	0.2~50	0.7~500	0.1~10	0.2~100	0.005~1.0

综合方法测定时的精密度和准确度，发现不同浓度范围的浸出液和全量消解液分别以火焰法和石墨炉法检测铅、镉元素效果较好，锌的浸出液根据浓度范围不同可以采用火焰法和石墨炉法分析，而锌的全量消解由于浓度过高，且基体干扰成分较大，建议以火焰法分析锌元素能满足实验要求。

5.12 质量保证和质量控制

标准依据 HJ168 的要求，参考《地表水和污水监测技术规范》(HJ/T91-2002) 及《水和废水监测分析方法》(第四版) 中对结果质量保证及质量控制的相关要求及本标准方法的验证结果，给出了以下质量控制措施。

5.12.1 火焰法每分析 30 个样品应进行一次仪器零点校正，石墨炉法每分析 20 个样品应进行一次仪器零点校正。

5.12.2 每次样品分析应绘制校准曲线，相关系数应不小于 0.999。

5.12.3 每 10 个样品以一个校准曲线的中间点浓度标准溶液校准标准曲线，其测定结果与校准曲线该点浓度的相对偏差应小于等于 10%。否则，需重新绘制校准曲线。

5.12.4 每批样品应做空白试验，其测定结果应低于方法检出限。

5.12.5 每批样品应至少做 10% 的平行样品测定（样品数量少于 10 至少做一次），两次平行样品分析结果相对偏差应小于 20%。

5.12.6 每批样品应至少做 10% 加标回收样品试验（样品数量少于 10 至少做一次），加标回收率应在 80~120% 之间。

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

拟选取 6 家标准实验室进行方法验证，参加验证的人员情况及仪器使用情况见表 2 和表 3。

表 41 参加人员情况

姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	从事相关分析工作年限
杨正标	男	34	工程师	分析化学	7 年
任兰	女	45	工程师	环境工程	19 年
陆喜红	女	31	工程师	无机化学	6 年
余磊	男	28	工程师	环境科学	6 年
陈丰	男	45	高级工程师	环境监测	23
毛志瑛	女	48	高级工程师	地球化学	25

段雪梅	女	39	高级工程师	自然地理	12
巢文军	男	33	工程师	化学工程 与工艺	10
张燕波	男	29	工程师	环境工程	3
张启辉	男	35	工程师	环境工程	8年
曹雷	男	47	高级工程师	环境工程	25
任妍冰	女	31	工程师	资源环境与城 乡规划管理	8
姚远	女	30	工程师	环境科学	7
李秋潼	女	27	工程师	有机化学(硕 士)	2

表 42 仪器使用情况

仪器名称	规格型号	仪器出厂编号	性能状况 (计量/校准状态、量 程、灵敏度等)	备注
AG 系列电子天平	AG 204	118311954	检定合格	
全自动翻转式振荡器	Z-12	2012112002	检定合格	
AssociatedDesign 翻转式振荡器	3740-6-BRR	2188	检定合格	
微波消解仪	Milestone Ethos D	0509000085	检定合格	
微波消解仪	MARS X	28105-5044	检定合格	
微波消解仪	CEM MARS5	MD7020	检定合格	
电热板	LabTech EG20B	51011G112	检定合格	
电热板	LabTech EH20B	S533	检定合格	
微机控温加热板	ECH- II	117	检定合格	
LabTech 控温电热板	EH208	61231E1729	检定合格	
原子吸收分光光度计	安捷伦 710	IP1106M143	检定合格	
原子吸收分光光度计	PE-Optima7300DV	077C0031802	检定合格	
原子吸收分光光度计	PE-Optima7300DV	077C0031802	检定合格	
原子吸收分光光度计	VISTA-MPX	EL05023743	检定合格	

表 43 参加验证单位试剂及溶剂情况登记表

名称	规格型号	生产厂家、	备注
Pb、Zn、Cd 单元素标准溶液	1000ug/mL	国家钢铁材料测试中心	
Pb、Zn、Cd 标准溶液	1000ug/mL	国家有色金属及电子材料分 析测试中心	
Pb、Zn、Cd 标准溶液	1000ug/mL	Merck 试剂	
Pb、Zn、Cd 标准溶液	1000ug/mL	Agilent	

Pb、Zn、Cd 标准溶液	QCS-02-1	AccuStandard	
盐酸	优级纯	南京化学试剂有限公司	
硝酸	优级纯	南京化学试剂有限公司	
过氧化氢	分析纯	国药集团化学试剂有限公司	
氢氟酸	up 级	苏州晶瑞化学有限公司	
高氯酸	优级纯	天津鑫源化工有限公司	
硫酸	优级纯	国药集团化学试剂有限公司	
盐酸	优级纯	国药集团	
硝酸	优级纯	国药集团	
过氧化氢	优级纯	国药集团	
氢氟酸	优级纯	上海申博	
高氯酸	优级纯	国药集团	
硫酸	优级纯	国药集团	

6.1.2 方法验证方案

按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ/T168-2004)要求,根据影响方法的精密度和准确度的主要因素和数理统计学的要求,编制方法验证方案,确定样品类型、含量水平、分析人员、分析设备、分析时间及重复测试次数等,组织 5 家有资质的实验室进行验证。验证单位按 HJ/T168-2004 中表 B-5、表 B-6、表 B-8、表 B-9 的要求完成方法验证报告。

具体验证方案如下:

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

(2) 方法的精密度:

A、浸出液精密度

选用低、中、高三种不同浓度的实际样品进行浸出液预处理,在六个实验室间进行 6 次平行测定,根据测量结果对方法精密度进行统计。

B、全量精密度

选用 ESS-1、GSS-1 和 ISS-2 标准样品进行全量预处理,在六个实验室间进行 6 次平行测定,根据测量结果对方法精密度进行统计。

(3) 方法的准确度:

A、浸出液准确度

六个验证实验室选取低、中、高三种不同浓度水平的实际样品浸出液进行加标回收实验，计算回收率，确定方法准确度。

B、全量准确度

六个验证实验室对ESS-1、GSS-1和ISS-2标准样品进行全量消解测定，计算相对误差，确定方法准确度。

6.2 方法验证结论

标准方法的《方法验证报告》见附一。

六家实验室验证结果表明，方法精密度和准确度统计结果均能满足方法特性指标要求。

7 与开题报告的差异说明

开题报告中除了本标准中制定的铅、锌、镉等元素以外，专家还建议将铜、铬、镍纳入本标准制修订范围之内，但经过调查发现目前已有其他监测站开展了相关标准的制定，固体废物中总铬、铜、镍的方法标准征求意见稿已经发布，为避免标准制修订的重复以及方法内容上的不一致，经与相关部门和领导的沟通决定本标准制定铅、锌、镉等元素的标准方法。

8 相关分析方法

本标准参考了国内外标准的样品采集、前处理及分析等步骤，力求在编制过程中保证整体技术方面的先进性和具体实施上的可操作性。国内外主要相关分析方法对比见表4。

表44 国内外相关分析方法/标准及应用情况

方法名称	方法特点		应用国家地区
	基本原理	检出限 / 适用范围	
EPA3050.	底泥、沉积物和固废经酸溶消解后,通过原子吸收分光光度法或等	0.1mg/kg	美国
EPA3051	底泥、沉积物和固废经微波酸溶消解后,通过原子吸收分光光度法或	0.1mg/kg	美国
固体废物铜、锌、铅、镉的测定 原子吸收分光光			中国
硫酸硝酸法 (HJ/T 299-2007)			中国
醋酸缓冲溶液法 (HJ/T 300-2007)			中国
危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别 (GB			中国

本标准	混合酸消解后,以火焰原子吸收分光光度法、石墨炉原子吸收分光光	方法检出限分别为 1.0mg/kg, 0.04mg/kg	中国
-----	--------------------------------	---------------------------------	----

9 参考文献

- [1] 《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168-2010)
- [2] 《环境保护标准编制出版技术指南》(HJ565-2010)
- [3] 《危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别》(GB 5085.3-2007)
- [4] 《固体废物铜、锌、铅、镉的测定 原子吸收分光光度法》(GB/T15555.2-1995)
- [5] 《有色金属工业固体废物污染控制标准》(GB 5085-85)
- [6] 《危险废物填埋污染控制标准》(GB 18598-2001)
- [7] 《固体废物浸出毒性浸出方法 硫酸硝酸法》(HJ/T 299-2007)
- [8] 《固体废物 浸出毒性浸出方法 醋酸缓冲溶液法》(HJT300-2007)
- [9] 《标准编写规则》(GB/T 20001-2001)
- [10] 《生活垃圾填埋场污染控制标准》(GB 16889-2008)
- [11] 《生活饮用水卫生标准》(GB5749-2006)
- [12] 《生活饮用水标准检验方法》(GB5750-2006)
- [13] 美国环保署标准方法: EPA 3050、EPA 3051
- [14] 《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ/T 168-2004)
- [15] 李国刚, 齐文启, 刘新宇。上海环境科学, 1995, 14 (3): 18
- [16] 李璐铭, 王朝晖, 孙汉文等。环境卫生工程, 1998, 6 (4): 165
- [17] 张传, 黄开宇, 张吉广。环境技术, 2002, (1): 44
- [18] 何小青, 李攻科, 熊国华等。分析化学, 2000, 28 (1): 26
- [19] 国外固体废物浸出液毒性试验研究的现状, 齐文启, 李国刚, 齐斐。上海环境科学, 1995, 14 (10): 2

附件

方法验证报告

方法名称：固体废物 铅 锌 镉的测定 原子吸收分光光度法

项目主编单位：江苏省环境监测中心

验证单位：南京市环境监测中心站，浙江省环境监测中心，上海市环境监测中心站，常州市环境监测中心站，马鞍山市环境监测中心站，连云港市环境监测中心站

项目负责人及职称：陈波 工程师

通讯地址：南京凤凰西街 241 号 电话：025-86575236

报告编写人及职称：陈波 工程师

报告日期：2013 年 7 月 8 日

六家单位参加了方法验证，实验室编号1—南京市环境监测中心站；2—浙江省环境监测中心；3—上海市环境监测中心；4—常州市环境监测中心站；5—马鞍山市环境监测中心站；6—连云港市环境监测中心站。

1. 实验室基本情况

表1-1 参加验证的人员情况登记表

姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	从事相关分析工作年限
杨正标	男	34	工程师	分析化学	7
任兰	女	45	工程师	环境工程	19
陆喜红	女	31	工程师	无机化学	6
余磊	男	28	工程师	环境科学	6
陈丰	男	45	高级工程师	环境监测	23
毛志瑛	女	48	高级工程师	地球化学	25
段雪梅	女	39	高级工程师	自然地理	12
巢文军	男	33	工程师	化学工程 与工艺	10
张燕波	男	29	工程师	环境工程	3
张启辉	男	35	工程师	环境工程	8
曹雷	男	47	高级工程师	环境工程	25
任妍冰	女	31	工程师	资源环境与城 乡规划管理	8
姚远	女	30	工程师	环境科学	7
李秋潼	女	27	工程师	有机化学（硕 士）	2

表1-2 使用仪器情况登记表

仪器名称	规格型号	仪器出厂编号	性能状况 (计量/校准状态、量 程、灵敏度等)	备注
AG系列电子天平	AG 204	118311954	检定合格	
全自动翻转式振荡器	Z-12	2012112002	检定合格	
AssociatedDesign 翻转式振荡器	3740-6-BRR	2188	检定合格	
微波消解仪	Milestone Ethos D	0509000085	检定合格	
微波消解仪	MARS X	28105-5044	检定合格	
微波消解仪	CEM MARS5	MD7020	检定合格	
电热板	LabTech EG20B	51011G112	检定合格	
电热板	LabTech EH20B	S533	检定合格	
微机控温加热板	ECH-II	117	检定合格	
LabTech 控温电热板	EH208	61231E1729	检定合格	

原子吸收分光光度计	安捷伦 710	IP1106M143	检定合格	
原子吸收分光光度计	PE-Optima7300DV	077C0031802	检定合格	
原子吸收分光光度计	PE-Optima7300DV	077C0031802	检定合格	
原子吸收分光光度计	VISTA-MPX	EL05023743	检定合格	

表1-3 使用试剂（溶剂）登记表

名称	规格型号	生产厂家、	备注
Pb、Zn、Cd 单元素标准溶液	1000ug/mL	国家钢铁材料测试中心	
Pb、Zn、Cd 标准溶液	1000ug/mL	国家有色金属及电子材料分析测试中心	
Pb、Zn、Cd 标准溶液	1000ug/mL	Merck 试剂	
Pb、Zn、Cd 标准溶液	1000ug/mL	Agilent	
Pb、Zn、Cd 标准溶液	QCS-02-1	AccuStandard	
盐酸	优级纯	南京化学试剂有限公司	
硝酸	优级纯	南京化学试剂有限公司	
过氧化氢	分析纯	国药集团化学试剂有限公司	
氢氟酸	up 级	苏州晶瑞化学有限公司	
高氯酸	优级纯	天津鑫源化工有限公司	
硫酸	优级纯	国药集团化学试剂有限公司	
盐酸	优级纯	国药集团	
硝酸	优级纯	国药集团	
过氧化氢	优级纯	国药集团	
氢氟酸	优级纯	上海申博	
高氯酸	优级纯	国药集团	
硫酸	优级纯	国药集团	

2、验证数据

- 2.1 浸提量方法检出限、测定下限测试数据见表 2-1
- 2.2 全量方法检出限、测定下限测试数据见表 2-2
- 2.3 浸提量精密度测试数据见表 2-3、表 2-4
- 2.4 全量精密度测试数据见表 2-5、表 2-6
- 2.5 浸提量准确度测试数据见表 2-7、表 2-8
- 2.6 全量准确度测试数据见表 2-9、表 2-10

表 2-1 浸提量方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：南京市环境监测中心

测试日期：2012-08-20

元素	铅		锌		镉	
	火焰法 (mg/L)	石墨炉法 (µg/L)	火焰法 (mg/L)	石墨炉法 (µg/L)	火焰法 (mg/L)	石墨炉法 (µg/L)
测定结果	0.50	5.77	0.477	1.39	0.521	1.08
	0.51	5.38	0.496	0.82	0.515	0.87
	0.50	5.25	0.505	1.25	0.489	0.93
	0.55	5.13	0.509	1.14	0.513	0.89
	0.52	5.71	0.463	1.19	0.497	1.23
	0.53	4.97	0.487	0.88	0.517	1.01
	0.52	5.36	0.511	1.03	0.509	0.87
平均值 Xi	0.52	5.37	0.49	1.10	0.509	0.98
标准偏差 Si	0.018	0.291	0.018	0.203	0.012	0.134
检出限	0.05	0.87	0.05	0.61	0.03	0.40
测定下限	0.21	3.49	0.21	2.44	0.14	1.61

表 2-1 浸提量方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：浙江省环境监测中心

测试日期：2012-09-07

元素	铅		锌		镉	
	火焰法 (mg/L)	石墨炉法 (µg/L)	火焰法 (mg/L)	石墨炉法 (µg/L)	火焰法 (mg/L)	石墨炉法 (µg/L)
测定结果	0.48	4.77	0.493	0.91	0.492	0.93
	0.51	4.63	0.477	0.82	0.515	1.17
	0.51	4.59	0.505	1.08	0.478	1.04
	0.53	4.66	0.482	0.85	0.492	0.95
	0.47	5.18	0.502	1.26	0.513	1.19
	0.49	5.21	0.515	1.17	0.517	1.13
	0.49	4.65	0.509	0.82	0.506	0.87
平均值 Xi	0.50	4.81	0.50	0.99	0.50	1.04
标准偏差 Si	0.021	0.267	0.014	0.181	0.015	0.127
检出限	0.06	0.80	0.04	0.54	0.04	0.38
测定下限	0.25	3.20	0.17	2.18	0.18	1.52

表 2-1 浸提量方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：上海市环境监测中心

测试日期：2012-10-18

元素	铅		锌		镉	
	火焰法 (mg/L)	石墨炉法 ($\mu\text{g/L}$)	火焰法 (mg/L)	石墨炉法 ($\mu\text{g/L}$)	火焰法 (mg/L)	石墨炉法 ($\mu\text{g/L}$)
测定结果	0.53	4.72	0.522	0.88	0.495	0.79
	0.51	4.69	0.505	1.13	0.523	0.93
	0.47	5.34	0.494	0.91	0.515	1.21
	0.50	5.07	0.491	1.26	0.491	1.15
	0.49	5.16	0.476	1.05	0.476	1.31
	0.48	4.84	0.482	0.94	0.507	0.84
	0.51	5.32	0.503	0.76	0.514	0.92
平均值 \bar{X}_i	0.50	5.02	0.50	0.99	0.50	1.02
标准偏差 S_i	0.020	0.273	0.015	0.168	0.016	0.200
检出限	0.06	0.82	0.05	0.50	0.05	0.60
测定下限	0.24	3.27	0.19	2.02	0.20	2.40

表 2-1 浸提量方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：常州市环境监测中心

测试日期：2012-12-21

元素	铅		锌		镉	
	火焰法 (mg/L)	石墨炉法 ($\mu\text{g/L}$)	火焰法 (mg/L)	石墨炉法 ($\mu\text{g/L}$)	火焰法 (mg/L)	石墨炉法 ($\mu\text{g/L}$)
测定结果	0.51	4.79	0.469	0.97	0.486	0.76
	0.51	4.63	0.482	0.84	0.504	0.94
	0.47	4.97	0.505	1.16	0.511	0.91
	0.52	5.29	0.519	1.30	0.479	1.27
	0.49	5.11	0.504	1.25	0.494	1.12
	0.47	5.36	0.478	0.82	0.521	0.83
	0.50	5.43	0.522	0.97	0.486	0.86
平均值 \bar{X}_i	0.50	5.08	0.50	1.04	0.50	0.96
标准偏差 S_i	0.020	0.301	0.021	0.193	0.015	0.179
检出限	0.06	0.90	0.06	0.58	0.05	0.54
测定下限	0.24	3.62	0.25	2.32	0.18	2.14

表 2-1 浸提量方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：马鞍山市环境监测中心

测试日期：2012-11-30

元素	铅		锌		镉	
	火焰法 (mg/L)	石墨炉法 ($\mu\text{g/L}$)	火焰法 (mg/L)	石墨炉法 ($\mu\text{g/L}$)	火焰法 (mg/L)	石墨炉法 ($\mu\text{g/L}$)
测定结果	0.51	5.24	0.525	1.22	0.484	1.17
	0.51	5.13	0.521	0.97	0.517	1.25
	0.48	5.02	0.527	0.86	0.487	0.79
	0.47	4.87	0.501	1.09	0.493	0.83
	0.49	4.76	0.485	1.22	0.511	1.12
	0.48	4.99	0.522	1.04	0.505	0.86
	0.51	5.31	0.481	0.95	0.489	1.07
平均值 X_i	0.49	5.05	0.51	1.05	0.50	1.01
标准偏差 S_i	0.017	0.196	0.020	0.137	0.013	0.184
检出限	0.05	0.59	0.06	0.41	0.04	0.55
测定下限	0.20	2.35	0.24	1.64	0.16	2.20

表 2-1 浸提量方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：连云港市环境监测中心

测试日期：2012-12-28

元素	铅		锌		镉	
	火焰法 (mg/L)	石墨炉法 ($\mu\text{g/L}$)	火焰法 (mg/L)	石墨炉法 ($\mu\text{g/L}$)	火焰法 (mg/L)	石墨炉法 ($\mu\text{g/L}$)
测定结果	0.50	5.14	0.487	1.04	0.523	0.92
	0.48	4.79	0.506	0.79	0.487	1.13
	0.52	4.93	0.507	1.24	0.513	0.86
	0.52	5.19	0.515	0.95	0.509	0.92
	0.49	4.88	0.484	0.87	0.503	1.26
	0.47	5.43	0.529	0.79	0.497	0.87
	0.48	5.29	0.493	1.26	0.489	1.11
平均值 X_i	0.49	5.09	0.50	0.99	0.50	1.01
标准偏差 S_i	0.020	0.234	0.016	0.197	0.013	0.156
检出限	0.06	0.70	0.05	0.59	0.04	0.47
测定下限	0.24	2.80	0.19	2.37	0.16	1.87

表 2-2 全量方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：南京市环境监测中心

测试日期：2012-08-20

元素	铅		锌		镉	
	火焰法 (mg/kg)	石墨炉法 (mg/kg)	火焰法 (mg/kg)	石墨炉法 (mg/kg)	火焰法 (mg/kg)	石墨炉法 (mg/kg)
测定结果	2.23	0.22	2.07	0.166	0.155	0.061
	2.17	0.26	2.31	0.181	0.191	0.066
	1.81	0.23	2.25	0.204	0.113	0.049
	1.69	0.27	2.33	0.155	0.107	0.053
	2.02	0.22	2.41	0.231	0.212	0.052
	2.11	0.21	2.05	0.197	0.235	0.071
	1.85	0.21	2.09	0.165	0.107	0.054
平均值 Xi	1.98	0.23	2.22	0.186	0.160	0.06
标准偏差 Si	0.203	0.024	0.145	0.027	0.053	0.008
检出限	0.61	0.07	0.43	0.08	0.16	0.02
测定下限	2.43	0.29	1.73	0.32	0.64	0.10

表 2-2 全量方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：浙江省环境监测中心

测试日期：2012-09-07

元素	铅		锌		镉	
	火焰法 (mg/kg)	石墨炉法 (mg/kg)	火焰法 (mg/kg)	石墨炉法 (mg/kg)	火焰法 (mg/kg)	石墨炉法 (mg/kg)
测定结果	2.27	0.37	1.66	0.227	0.136	0.092
	2.01	0.29	1.37	0.186	0.226	0.077
	1.95	0.33	1.21	0.235	0.189	0.086
	1.89	0.35	1.58	0.211	0.166	0.083
	2.33	0.26	1.37	0.179	0.205	0.091
	2.15	0.31	1.03	0.173	0.231	0.072
	1.92	0.31	1.46	0.192	0.227	0.074
平均值 Xi	2.07	0.32	1.38	0.20	0.20	0.08
标准偏差 Si	0.176	0.037	0.215	0.024	0.036	0.008
检出限	0.53	0.11	0.64	0.07	0.11	0.02
测定下限	2.12	0.44	2.58	0.29	0.43	0.10

表 2-2 全量方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：上海市环境监测中心

测试日期：2012-10-18

元素	铅		锌		镉	
	火焰法 (mg/kg)	石墨炉法 (mg/kg)	火焰法 (mg/kg)	石墨炉法 (mg/kg)	火焰法 (mg/kg)	石墨炉法 (mg/kg)
测定结果	2.01	0.44	1.33	0.202	0.247	0.057
	1.77	0.37	1.06	0.199	0.192	0.062
	1.64	0.41	1.29	0.241	0.182	0.077
	1.92	0.36	1.62	0.225	0.245	0.071
	2.06	0.52	1.07	0.181	0.267	0.069
	1.81	0.43	1.38	0.238	0.173	0.054
	2.29	0.38	1.24	0.221	0.168	0.064
平均值 Xi	1.93	0.42	1.28	0.215	0.211	0.06
标准偏差 Si	0.215	0.055	0.192	0.022	0.041	0.008
检出限	0.64	0.17	0.58	0.07	0.12	0.02
测定下限	2.58	0.66	2.31	0.26	0.49	0.10

表 2-2 全量方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：常州市环境监测中心

测试日期：2012-12-21

元素	铅		锌		镉	
	火焰法 (mg/kg)	石墨炉法 (mg/kg)	火焰法 (mg/kg)	石墨炉法 (mg/kg)	火焰法 (mg/kg)	石墨炉法 (mg/kg)
测定结果	2.39	0.22	2.06	0.235	0.197	0.105
	2.44	0.29	1.75	0.374	0.164	0.107
	2.51	0.33	1.91	0.345	0.297	0.082
	2.07	0.31	1.59	0.279	0.167	0.089
	2.22	0.19	2.06	0.294	0.234	0.103
	2.36	0.37	2.31	0.340	0.109	0.116
	2.11	0.25	2.05	0.319	0.077	0.095
平均值 Xi	2.30	0.28	1.96	0.312	0.178	0.10
标准偏差 Si	0.169	0.064	0.236	0.047	0.074	0.012
检出限	0.51	0.19	0.71	0.14	0.22	0.03
测定下限	2.02	0.76	2.83	0.56	0.89	0.14

表 2-2 全量方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：马鞍山市环境监测中心

测试日期：2012-11-30

元素	铅		锌		镉	
	火焰法 (mg/kg)	石墨炉法 (mg/kg)	火焰法 (mg/kg)	石墨炉法 (mg/kg)	火焰法 (mg/kg)	石墨炉法 (mg/kg)
测定结果	2.35	0.31	2.51	0.134	0.156	0.067
	2.14	0.32	2.19	0.196	0.197	0.079
	2.08	0.17	2.33	0.131	0.207	0.069
	1.89	0.29	2.09	0.107	0.229	0.081
	1.94	0.24	2.34	0.123	0.174	0.064
	2.31	0.33	2.19	0.194	0.129	0.091
	2.24	0.24	2.71	0.144	0.111	0.074
平均值 Xi	2.14	0.27	2.34	0.147	0.172	0.075
标准偏差 Si	0.177	0.058	0.213	0.035	0.043	0.009
检出限	0.53	0.17	0.64	0.10	0.13	0.03
测定下限	2.13	0.69	2.56	0.42	0.51	0.11

表 2-2 全量方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：连云港市环境监测中心

测试日期：2012-12-28

元素	铅		锌		镉	
	火焰法 (mg/kg)	石墨炉法 (mg/kg)	火焰法 (mg/kg)	石墨炉法 (mg/kg)	火焰法 (mg/kg)	石墨炉法 (mg/kg)
测定结果	1.67	0.25	2.35	0.225	0.156	0.052
	1.19	0.19	2.91	0.207	0.231	0.059
	1.32	0.29	2.79	0.291	0.169	0.047
	1.47	0.26	2.67	0.238	0.221	0.039
	1.49	0.37	2.49	0.246	0.119	0.037
	1.07	0.39	2.49	0.219	0.109	0.051
	1.54	0.25	2.34	0.294	0.194	0.054
平均值 Xi	1.39	0.29	2.58	0.246	0.171	0.05
标准偏差 Si	0.210	0.071	0.219	0.034	0.047	0.008
检出限	0.63	0.21	0.66	0.10	0.14	0.02
测定下限	2.52	0.85	2.63	0.41	0.57	0.10

表 2-3 浸提量精密度测试数据（火焰法）

验证单位：南京市环境监测中心

测试日期：2012-08-20

火焰法		试样 1			试样 2			试样 3		
		铅	锌	镉	铅	锌	镉	铅	锌	镉
测定结果 (mg/L)	1	0.337	0.665	0.091	0.877	1.37	0.355	2.04	3.11	0.556
	2	0.316	0.619	0.101	0.836	1.46	0.316	2.31	3.15	0.519
	3	0.329	0.636	0.097	0.831	1.44	0.340	2.08	3.04	0.573
	4	0.315	0.619	0.089	0.865	1.67	0.346	2.25	2.89	0.526
	5	0.341	0.627	0.097	0.819	1.51	0.335	2.34	3.19	0.553
	6	0.321	0.601	0.096	0.876	1.34	0.356	2.19	2.91	0.529
平均值 X_i (mg/L)		0.327	0.628	0.095	0.851	1.465	0.341	2.20	3.05	0.543
标准偏差 S_i (mg/L)		0.011	0.022	0.004	0.025	0.118	0.015	0.122	0.125	0.021
相对标准偏差 RSD (%)		3.35	3.43	4.62	2.95	8.04	4.36	5.54	4.11	3.89

表 2-3 浸提量精密度测试数据（火焰法）

验证单位：浙江省环境监测中心

测试日期：2012-09-07

火焰法		试样 1			试样 2			试样 3		
		铅	锌	镉	铅	锌	镉	铅	锌	镉
测定结果 (mg/L)	1	0.325	0.612	0.102	0.829	1.41	0.316	1.97	2.82	0.572
	2	0.353	0.642	0.115	0.887	1.08	0.367	2.25	2.94	0.591
	3	0.349	0.636	0.103	0.834	1.32	0.326	2.19	3.13	0.582
	4	0.337	0.608	0.091	0.806	1.34	0.335	2.31	2.75	0.585
	5	0.316	0.655	0.107	0.815	1.23	0.316	2.05	3.06	0.567
	6	0.326	0.604	0.115	0.821	1.23	0.329	2.14	3.14	0.602
平均值 X_i (mg/L)		0.334	0.626	0.106	0.832	1.268	0.332	2.15	2.97	0.583
标准偏差 S_i (mg/L)		0.015	0.021	0.009	0.029	0.115	0.019	0.126	0.164	0.013
相对标准偏差 RSD (%)		4.36	3.35	8.60	3.45	9.08	5.71	5.87	5.51	2.18

表 2-3 浸提量精密度测试数据（火焰法）

验证单位：上海市环境监测中心

测试日期：2012-10-18

火焰法		试样 1			试样 2			试样 3		
		铅	锌	镉	铅	锌	镉	铅	锌	镉
测定结果 (mg/L)	1	0.312	0.674	0.112	0.867	1.24	0.332	2.33	3.13	0.612
	2	0.340	0.629	0.105	0.819	1.31	0.316	2.58	2.78	0.552
	3	0.361	0.667	0.106	0.832	1.18	0.326	2.16	3.16	0.612
	4	0.326	0.619	0.098	0.843	1.15	0.335	2.54	3.02	0.559
	5	0.314	0.629	0.123	0.843	1.23	0.304	2.35	2.76	0.536
	6	0.326	0.634	0.104	0.821	1.34	0.298	2.31	3.01	0.591
平均值 Xi (mg/L)		0.330	0.642	0.108	0.838	1.242	0.319	2.38	2.98	0.577
标准偏差 Si (mg/L)		0.018	0.023	0.009	0.018	0.073	0.015	0.156	0.171	0.032
相对标准偏差 RSD(%)		5.55	3.54	7.97	2.12	5.88	4.76	6.58	5.74	5.63

表 2-3 浸提量精密度测试数据（火焰法）

验证单位：常州市环境监测中心

测试日期：2012-12-21

火焰法		试样 1			试样 2			试样 3		
		铅	锌	镉	铅	锌	镉	铅	锌	镉
测定结果 (mg/L)	1	0.351	0.715	0.089	0.894	1.16	0.297	2.13	2.91	0.557
	2	0.319	0.684	0.095	0.819	1.34	0.303	2.31	2.57	0.533
	3	0.354	0.689	0.097	0.866	1.04	0.286	2.04	2.65	0.539
	4	0.361	0.631	0.082	0.856	1.32	0.275	2.25	2.64	0.519
	5	0.315	0.657	0.089	0.831	1.21	0.312	2.31	2.91	0.526
	6	0.307	0.649	0.093	0.819	1.22	0.327	2.14	3.03	0.531
平均值 Xi (mg/L)		0.335	0.671	0.091	0.848	1.215	0.300	2.20	2.79	0.534
标准偏差 Si (mg/L)		0.023	0.031	0.005	0.030	0.110	0.019	0.110	0.188	0.013
相对标准偏差 RSD(%)		6.99	4.57	5.93	3.53	9.04	6.17	5.02	6.75	2.44

表 2-3 浸提量精密度测试数据（火焰法）

验证单位：马鞍山市环境监测中心

测试日期：2012-11-30

火焰法		试样 1			试样 2			试样 3		
		铅	锌	镉	铅	锌	镉	铅	锌	镉
测定结果 (mg/L)	1	0.312	0.664	0.101	0.816	1.12	0.365	2.33	3.13	0.545
	2	0.334	0.694	0.096	0.834	1.25	0.297	2.15	2.71	0.571
	3	0.319	0.667	0.109	0.840	1.31	0.313	2.04	2.68	0.526
	4	0.316	0.721	0.094	0.831	1.41	0.308	2.16	2.64	0.566
	5	0.351	0.659	0.093	0.835	1.29	0.289	2.02	2.91	0.519
	6	0.329	0.671	0.088	0.805	1.22	0.323	2.16	2.88	0.532
平均值 X_i (mg/L)		0.327	0.679	0.097	0.827	1.267	0.316	2.14	2.83	0.543
标准偏差 S_i (mg/L)		0.014	0.024	0.007	0.013	0.097	0.027	0.111	0.185	0.021
相对标准偏差 RSD (%)		4.41	3.50	7.54	1.63	7.65	8.51	5.17	6.56	3.95

表 2-3 浸提量精密度测试数据（火焰法）

验证单位：连云港市环境监测中心

测试日期：2012-12-28

火焰法		试样 1			试样 2			试样 3		
		铅	锌	镉	铅	锌	镉	铅	锌	镉
测定结果 (mg/L)	1	0.297	0.694	0.107	0.835	1.35	0.349	2.11	3.12	0.511
	2	0.349	0.712	0.112	0.919	1.04	0.325	2.07	2.79	0.549
	3	0.310	0.732	0.109	0.822	1.19	0.345	2.07	3.01	0.497
	4	0.311	0.706	0.092	0.831	1.35	0.316	2.35	3.15	0.525
	5	0.322	0.694	0.105	0.804	1.21	0.335	2.33	2.91	0.536
	6	0.305	0.641	0.112	0.862	1.31	0.339	2.11	2.67	0.551
平均值 X_i (mg/L)		0.316	0.697	0.106	0.846	1.242	0.335	2.17	2.94	0.528
标准偏差 S_i (mg/L)		0.018	0.031	0.007	0.041	0.120	0.012	0.130	0.189	0.021
相对标准偏差 RSD (%)		5.78	4.39	7.03	4.81	9.70	3.71	6.00	6.41	4.05

表 2-4 浸提量精密度测试数据（石墨炉法）

验证单位：南京市环境监测中心

测试日期：2012-08-20

石墨炉法		试样 1			试样 2			试样 3		
		铅	锌	镉	铅	锌	镉	铅	锌	镉
测定结果 (mg/L)	1	0.355	0.701	0.102	0.846	1.32	0.316	2.31	2.51	0.577
	2	0.361	0.619	0.099	0.839	1.05	0.352	2.19	3.19	0.519
	3	0.348	0.646	0.091	0.869	1.33	0.322	2.26	3.34	0.533
	4	0.334	0.623	0.093	0.874	1.07	0.319	2.44	2.65	0.567
	5	0.319	0.616	0.105	0.854	1.34	0.326	2.19	2.61	0.535
	6	0.329	0.697	0.083	0.891	1.25	0.342	2.16	3.12	0.546
平均值 X_i (mg/L)		0.341	0.650	0.096	0.862	1.227	0.330	2.26	2.90	0.546
标准偏差 S_i (mg/L)		0.016	0.039	0.008	0.019	0.133	0.014	0.105	0.353	0.022
相对标准偏差 RSD (%)		4.77	6.02	8.47	2.25	10.85	4.34	4.63	12.17	4.03

表 2-4 浸提量精密度测试数据（石墨炉法）

验证单位：浙江省环境监测中心

测试日期：2012-09-07

石墨炉法		试样 1			试样 2			试样 3		
		铅	锌	镉	铅	锌	镉	铅	锌	镉
测定结果 (mg/L)	1	0.323	0.717	0.113	0.813	1.19	0.322	2.16	2.65	0.623
	2	0.319	0.645	0.102	0.861	1.32	0.310	2.37	2.06	0.578
	3	0.314	0.619	0.107	0.849	1.27	0.300	2.01	3.12	0.534
	4	0.326	0.649	0.121	0.823	1.31	0.297	1.94	3.15	0.612
	5	0.334	0.607	0.106	0.813	1.24	0.331	2.13	2.78	0.523
	6	0.351	0.657	0.116	0.831	1.05	0.326	2.08	2.61	0.561
平均值 X_i (mg/L)		0.328	0.649	0.111	0.832	1.230	0.314	2.12	2.73	0.572
标准偏差 S_i (mg/L)		0.013	0.038	0.007	0.020	0.100	0.014	0.148	0.400	0.041
相对标准偏差 RSD (%)		4.03	5.91	6.39	2.36	8.15	4.49	7.02	14.7	7.08

表 2-4 浸提量精密度测试数据（石墨炉法）

验证单位：上海市环境监测中心

测试日期：2012-10-18

石墨炉法		试样 1			试样 2			试样 3		
		铅	锌	镉	铅	锌	镉	铅	锌	镉
测定结果 (mg/L)	1	0.319	0.722	0.121	0.817	1.07	0.351	2.11	2.78	0.613
	2	0.351	0.619	0.106	0.843	1.35	0.335	2.04	3.16	0.619
	3	0.316	0.645	0.097	0.813	1.31	0.319	2.01	2.45	0.525
	4	0.334	0.635	0.101	0.816	1.29	0.304	2.29	2.91	0.613
	5	0.331	0.629	0.122	0.829	1.04	0.322	2.16	3.34	0.597
	6	0.316	0.671	0.119	0.841	1.16	0.321	1.99	2.16	0.556
平均值 X_i (mg/L)		0.328	0.654	0.111	0.827	1.203	0.325	2.10	2.80	0.587
标准偏差 S_i (mg/L)		0.014	0.038	0.011	0.013	0.132	0.016	0.113	0.439	0.038
相对标准偏差 RSD(%)		4.19	5.81	9.92	1.60	10.95	4.91	5.37	15.70	6.50

表 2-4 浸提量精密度测试数据（石墨炉法）

验证单位：常州市环境监测中心

测试日期：2012-12-21

石墨炉法		试样 1			试样 2			试样 3		
		铅	锌	镉	铅	锌	镉	铅	锌	镉
测定结果 (mg/L)	1	0.335	0.673	0.101	0.869	1.32	0.325	2.31	3.71	0.535
	2	0.381	0.691	0.089	0.893	1.16	0.287	2.51	2.56	0.567
	3	0.316	0.723	0.093	0.849	1.44	0.331	2.19	2.64	0.473
	4	0.326	0.712	0.093	0.890	1.16	0.276	2.34	3.12	0.553
	5	0.329	0.675	0.084	0.841	1.32	0.283	2.08	3.41	0.489
	6	0.331	0.668	0.087	0.838	1.06	0.279	2.16	2.16	0.574
平均值 X_i (mg/L)		0.336	0.690	0.091	0.863	1.243	0.297	2.27	2.93	0.532
标准偏差 S_i (mg/L)		0.023	0.023	0.006	0.024	0.140	0.024	0.154	0.581	0.042
相对标准偏差 RSD(%)		6.78	3.28	6.52	2.82	11.26	8.25	6.80	19.81	7.87

表 2-4 浸提量精密度测试数据（石墨炉法）

验证单位：马鞍山市环境监测中心

测试日期：2012-11-30

石墨炉法		试样 1			试样 2			试样 3		
		铅	锌	镉	铅	锌	镉	铅	锌	镉
测定结果 (mg/L)	1	0.323	0.697	0.109	0.819	1.05	0.345	2.04	2.91	0.557
	2	0.341	0.619	0.091	0.860	1.61	0.301	1.97	3.35	0.529
	3	0.311	0.731	0.093	0.911	1.29	0.332	2.35	2.51	0.511
	4	0.305	0.681	0.085	0.893	1.35	0.348	2.16	3.61	0.504
	5	0.325	0.665	0.094	0.838	1.16	0.353	2.52	2.29	0.509
	6	0.366	0.629	0.097	0.836	1.16	0.319	2.16	2.91	0.553
平均值 X_i (mg/L)		0.329	0.670	0.095	0.860	1.270	0.333	2.20	2.93	0.527
标准偏差 S_i (mg/L)		0.022	0.042	0.008	0.036	0.197	0.020	0.203	0.495	0.023
相对标准偏差 RSD(%)		6.76	6.29	8.45	4.17	15.55	5.99	9.24	16.90	4.40

表 2-4 浸提量精密度测试数据（石墨炉法）

验证单位：连云港市环境监测中心

测试日期：2012-12-28

石墨炉法		试样 1			试样 2			试样 3		
		铅	锌	镉	铅	锌	镉	铅	锌	镉
测定结果 (mg/L)	1	0.335	0.671	0.112	0.852	1.51	0.391	2.09	3.37	0.501
	2	0.316	0.716	0.104	0.819	1.15	0.357	1.93	3.59	0.529
	3	0.329	0.723	0.097	0.767	1.25	0.344	2.13	2.49	0.544
	4	0.294	0.649	0.116	0.821	1.34	0.329	2.19	2.61	0.557
	5	0.276	0.691	0.105	0.831	1.61	0.316	1.97	3.25	0.526
	6	0.335	0.701	0.101	0.863	1.26	0.352	2.26	2.89	0.534
平均值 X_i (mg/L)		0.314	0.692	0.106	0.826	1.353	0.348	2.10	3.03	0.532
标准偏差 S_i (mg/L)		0.024	0.028	0.007	0.034	0.174	0.026	0.127	0.439	0.019
相对标准偏差 RSD(%)		7.74	4.04	6.64	4.06	12.86	7.43	6.05	14.48	3.55

表 2-5 全量精密度测试数据（火焰法）

验证单位：南京市环境监测中心

测试日期：2012-08-20

火焰法		铅			锌			镉		
		ESS-1	GSS-1	ISS-2	ESS-1	GSS-1	ISS-2	ESS-1	GSS-1	ISS-2
测定结果 (mg/kg)	1	23.9	94.8	16165	54.7	701	45423	0.179	4.22	56.1
	2	24.3	95.7	15954	56.2	699	43261	0.265	4.39	56.9
	3	24.2	99.2	16553	57.3	679	46321	0.189	4.51	57.2
	4	22.7	96.2	16109	57.9	681	42659	0.205	4.27	57.4
	5	23.5	97.3	16329	53.4	694	43671	0.234	4.61	58.1
	6	23.6	98.5	15943	53.9	693	47326	0.229	4.39	58.5
平均值 Xi (mg/kg)		23.7	97.0	16176	55.6	691.2	44777	0.217	4.40	57.4
标准偏差 Si (mg/kg)		0.58	1.69	234	1.85	9.17	1860	0.032	0.145	0.857
相对标准偏差 RSD (%)		2.46	1.75	1.45	3.33	1.33	4.15	14.7	3.31	1.49

表 2-5 全量精密度测试数据（火焰法）

验证单位：浙江省环境监测中心

测试日期：2012-09-07

火焰法		铅			锌			镉		
		ESS-1	GSS-1	ISS-2	ESS-1	GSS-1	ISS-2	ESS-1	GSS-1	ISS-2
测定结果 (mg/kg)	1	23.1	95.8	16632	53.9	677	41213	0.215	4.61	57.4
	2	23.7	99.2	16249	55.1	671	42694	0.292	4.35	57.9
	3	22.8	103	16237	54.7	684	42921	0.242	4.21	55.8
	4	24.2	101	15972	53.2	692	41970	0.201	4.29	57.1
	5	24.6	97.8	16352	54.6	669	42360	0.192	4.05	56.2
	6	24.1	96.5	16269	54.9	670	43115	0.216	4.17	58.3
平均值 Xi (mg/kg)		23.8	98.9	16285	54.4	677	42379	0.226	4.28	57.1
标准偏差 Si (mg/kg)		0.69	2.75	213	0.72	9.20	702	0.036	0.192	0.966
相对标准偏差 RSD (%)		2.90	2.78	1.31	1.32	1.36	1.66	16.1	4.48	1.69

表 2-5 全量精密度测试数据（火焰法）

验证单位：上海市环境监测中心

测试日期：2012-10-18

火焰法		铅			锌			镉		
		ESS-1	GSS-1	ISS-2	ESS-1	GSS-1	ISS-2	ESS-1	GSS-1	ISS-2
测定结果 (mg/kg)	1	23.3	95.2	15691	56.7	665	45629	0.331	4.51	55.7
	2	22.8	98.1	15798	55.8	677	44321	0.297	4.34	59.1
	3	23.1	94.9	15832	55.3	691	41697	0.361	4.46	58.2
	4	23.6	95.2	16205	56.1	667	45326	0.294	4.41	57.2
	5	23.4	96.0	16056	57.1	680	43260	0.261	4.25	56.5
	6	23.9	94.5	15972	54.2	691	44361	0.258	4.19	54.7
平均值 Xi (mg/kg)		23.4	95.7	15926	55.9	679	44099	0.300	4.36	56.9
标准偏差 Si (mg/kg)		0.38	1.30	188	1.04	11.2	1445	0.040	0.124	1.62
相对标准偏差 RSD (%)		1.64	1.36	1.18	1.86	1.66	3.28	13.3	2.84	2.84

表 2-5 全量精密度测试数据（火焰法）

验证单位：常州市环境监测中心

测试日期：2012-12-21

火焰法		铅			锌			镉		
		ESS-1	GSS-1	ISS-2	ESS-1	GSS-1	ISS-2	ESS-1	GSS-1	ISS-2
测定结果 (mg/kg)	1	24.5	97.6	16345	57.6	659	44396	0.197	4.25	56.6
	2	24.1	93.5	15891	58.2	664	46216	0.262	4.16	54.9
	3	23.8	94.9	16026	56.5	692	42216	0.205	4.33	57.2
	4	24.4	101	16094	56.9	678	43269	0.294	4.05	54.5
	5	23.7	98.5	16355	55.4	697	43294	0.255	4.09	55.6
	6	23.2	95.9	16291	56.4	669	46912	0.251	4.39	56.9
平均值 Xi (mg/kg)		24.0	96.9	16167	56.8	676.5	44384	0.244	4.21	56.0
标准偏差 Si (mg/kg)		0.48	2.70	192	0.98	15.4	1837	0.037	0.135	1.11
相对标准偏差 RSD (%)		2.02	2.79	1.19	1.73	2.27	4.14	15.0	3.20	1.99

表 2-5 全量精密度测试数据（火焰法）

验证单位：马鞍山市环境监测中心

测试日期：2012-11-30

火焰法		铅			锌			镉		
		ESS-1	GSS-1	ISS-2	ESS-1	GSS-1	ISS-2	ESS-1	GSS-1	ISS-2
测定结果 (mg/kg)	1	23.5	99.6	16541	55.9	655	45423	0.255	4.31	56.6
	2	23.1	101	15697	57.0	681	43261	0.277	4.26	54.9
	3	24.3	101	16112	56.4	657	46321	0.264	4.49	57.2
	4	23.1	94.5	16342	53.7	691	42659	0.206	4.51	54.5
	5	23.5	102	16294	59.1	697	43671	0.249	4.66	55.6
	6	24.2	101	16010	58.2	663	47326	0.271	4.46	56.9
平均值 Xi (mg/kg)		23.6	99.9	16166	56.7	674	44777	0.254	4.45	56.0
标准偏差 Si (mg/kg)		0.52	2.73	295	1.89	18.1	1860	0.025	0.145	1.11
相对标准偏差 RSD (%)		2.22	2.73	1.82	3.33	2.69	4.15	10.0	3.26	1.99

表 2-5 全量精密度测试数据（火焰法）

验证单位：连云港市环境监测中心

测试日期：2012-12-28

火焰法		铅			锌			镉		
		ESS-1	GSS-1	ISS-2	ESS-1	GSS-1	ISS-2	ESS-1	GSS-1	ISS-2
测定结果 (mg/kg)	1	22.7	97.4	16551	56.4	667	42659	0.197	4.19	57.8
	2	23.9	93.5	15977	57.5	659	46532	0.202	4.08	55.5
	3	22.8	97.9	15829	55.3	691	41985	0.187	4.33	55.9
	4	23.5	101	16019	54.0	676	46532	0.261	4.19	55.7
	5	23.6	94.9	16332	59.7	684	47532	0.225	4.42	58.4
	6	23.1	102	15851	53.6	690	46235	0.232	4.29	56.2
平均值 Xi (mg/kg)		23.3	97.8	16093	56.1	678	45246	0.217	4.25	56.6
标准偏差 Si (mg/kg)		0.48	3.32	288	2.29	12.9	2317	0.027	0.121	1.21
相对标准偏差 RSD (%)		2.05	3.39	1.79	4.09	1.91	5.12	12.6	2.84	2.14

表 2-6 全量精密度测试数据（石墨炉法）

验证单位：南京市环境监测中心

测试日期：2012-08-20

		铅			锌			镉		
		ESS-1	GSS-1	ISS-2	ESS-1	GSS-1	ISS-2	ESS-1	GSS-1	ISS-2
测定结果 (mg/kg)	1	24.4	99.4	16532	52.7	686	43651	0.089	4.11	54.9
	2	24.6	102	16123	53.2	672	40546	0.091	4.19	61.2
	3	24.3	94.9	15883	56.6	654	42694	0.085	4.35	60.7
	4	23.9	95.1	16234	58.4	633	43326	0.093	4.22	55.1
	5	23.7	93.2	15679	51.2	694	48461	0.081	4.19	52.3
	6	23.5	97.8	16231	59.4	679	40321	0.087	4.51	50.6
平均值 Xi (mg/kg)		24.1	97.1	16114	55.3	670	43167	0.088	4.26	55.8
标准偏差 Si (mg/kg)		0.432	3.28	298	3.35	22.5	2949	0.004	0.145	4.33
相对标准偏差 RSD (%)		1.80	3.38	1.85	6.06	3.37	6.83	4.93	3.39	7.76

表 2-6 全量精密度测试数据（石墨炉法）

验证单位：浙江省环境监测中心

测试日期：2012-09-07

		铅			锌			镉		
		ESS-1	GSS-1	ISS-2	ESS-1	GSS-1	ISS-2	ESS-1	GSS-1	ISS-2
测定结果 (mg/kg)	1	23.7	101	16022	51.6	635	41356	0.079	4.09	58.5
	2	22.6	101	15973	50.7	709	43219	0.081	4.43	61.1
	3	23.1	94.6	16829	55.3	679	46532	0.086	4.16	55.7
	4	22.8	93.7	15773	59.2	691	47313	0.077	4.19	63.5
	5	23.4	93.2	16231	54.7	625	48323	0.081	4.61	64.2
	6	24.0	95.5	16551	59.8	693	47329	0.092	4.55	46.8
平均值 Xi (mg/kg)		23.3	96.5	16230	55.2	672	45679	0.083	4.34	58.3
标准偏差 Si (mg/kg)		0.535	3.57	395	3.76	34.1	2751	0.005	0.220	6.46
相对标准偏差 RSD (%)		2.30	3.70	2.43	6.81	5.07	6.02	6.61	5.08	11.1

表 2-6 全量精密度测试数据（石墨炉法）

验证单位：上海市环境监测中心

测试日期：2012-10-18

		铅			锌			镉		
		ESS-1	GSS-1	ISS-2	ESS-1	GSS-1	ISS-2	ESS-1	GSS-1	ISS-2
测定结果 (mg/kg)	1	24.6	97.8	16620	56.3	701	43546	0.077	4.23	57.3
	2	23.7	97.9	16349	59.7	679	49231	0.089	4.19	60.9
	3	23.2	103	16029	55.4	691	41233	0.081	4.51	54.5
	4	24.3	101	16312	53.6	693	42318	0.084	4.43	57.4
	5	22.9	95.6	16125	58.1	646	41669	0.076	4.25	58.5
	6	22.7	99.4	15795	57.2	682	47566	0.091	4.16	59.2
平均值 Xi (mg/kg)		23.6	99.1	16205	56.7	682	44261	0.083	4.30	58.0
标准偏差 Si (mg/kg)		0.769	2.62	286	2.13	19.3	3341	0.006	0.141	2.15
相对标准偏差 RSD (%)		3.26	2.64	1.77	3.75	2.83	7.55	7.43	3.29	3.72

表 2-6 全量精密度测试数据（石墨炉法）

验证单位：常州市环境监测中心

测试日期：2012-12-21

		铅			锌			镉		
		ESS-1	GSS-1	ISS-2	ESS-1	GSS-1	ISS-2	ESS-1	GSS-1	ISS-2
测定结果 (mg/kg)	1	23.2	95.8	16112	52.7	672	47347	0.083	4.11	55.8
	2	23.7	93.2	16094	53.5	681	46322	0.088	4.06	59.2
	3	23.1	94.7	15967	56.4	698	45431	0.091	4.49	57.8
	4	22.8	99.1	15321	57.1	654	42356	0.079	4.21	58.1
	5	23.2	98.4	16449	52.9	699	44567	0.079	4.05	56.5
	6	23.0	95.2	16232	53.5	647	47267	0.085	4.16	56.2
平均值 Xi (mg/kg)		23.2	96.1	16029	54.4	675	45548	0.084	4.18	57.3
标准偏差 Si (mg/kg)		0.301	2.26	383	1.90	21.8	1895	0.005	0.163	1.31
相对标准偏差 RSD (%)		1.30	2.35	2.39	3.49	3.23	4.16	5.74	3.91	2.29

表 2-6 全量精密度测试数据（石墨炉法）

验证单位：马鞍山市环境监测中心

测试日期：2012-11-30

		铅			锌			镉		
		ESS-1	GSS-1	ISS-2	ESS-1	GSS-1	ISS-2	ESS-1	GSS-1	ISS-2
测定结果 (mg/kg)	1	24.1	94.6	16225	56.9	695	45311	0.086	4.05	56.9
	2	24.3	95.9	15731	57.3	677	43546	0.091	4.33	57.1
	3	23.0	101	16009	55.7	684	46370	0.089	3.91	55.7
	4	23.5	93.7	15900	59.2	671	46129	0.085	4.29	56.8
	5	23.9	102	15739	58.6	693	45123	0.088	3.89	54.8
	6	22.8	94.6	16325	55	669	44327	0.082	4.21	56.3
平均值 Xi (mg/kg)		23.6	97.0	15988	57.1	682	45134	0.087	4.11	56.3
标准偏差 Si (mg/kg)		0.607	3.59	247	1.62	11.0	1070	0.003	0.191	0.88
相对标准偏差 RSD (%)		2.57	3.71	1.55	2.83	1.62	2.37	3.67	4.65	1.56

表 2-6 全量精密度测试数据（石墨炉法）

验证单位：连云港市环境监测中心

测试日期：2012-12-28

		铅			锌			镉		
		ESS-1	GSS-1	ISS-2	ESS-1	GSS-1	ISS-2	ESS-1	GSS-1	ISS-2
测定结果 (mg/kg)	1	23.7	102	16235	54.5	665	42567	0.090	4.33	58.2
	2	24.1	101	16009	55.7	691	41236	0.079	4.28	57.6
	3	24.3	94.9	15759	53.9	637	41924	0.077	4.65	56.3
	4	22.9	95.9	15349	54.3	658	41339	0.087	4.67	59.7
	5	23.5	101	16211	56.8	681	42367	0.083	4.49	57.2
	6	23.1	100	16051	54.1	684	43219	0.091	4.51	56.8
平均值 Xi (mg/kg)		23.6	99.1	15936	54.9	669	42109	0.085	4.49	57.6
标准偏差 Si (mg/kg)		0.548	2.98	335	1.13	20.1	761	0.006	0.160	1.20
相对标准偏差 RSD (%)		2.32	3.00	2.10	2.06	3.00	1.81	6.85	3.57	2.09

表 2-7 浸提量准确度测试数据（火焰法）

验证单位：南京市环境监测中心

测试日期：2012-08-20

		铅						锌						镉					
		样品 1	加标样品	样品 2	加标样品	样品 3	加标样品	样品 1	加标样品	样品 2	加标样品	样品 3	加标样品	样品 1	加标样品	样品 2	加标样品	样品 3	加标样品
测定结果 (mg/L)	1	0.337	1.359	0.877	1.779	2.04	3.19	0.665	1.553	1.37	2.47	3.11	6.11	0.091	0.577	0.355	1.236	0.556	1.515
	2	0.316	1.371	0.836	1.891	2.31	3.27	0.619	1.597	1.46	2.38	3.15	6.27	0.101	0.583	0.316	1.219	0.519	1.479
	3	0.329	1.264	0.831	1.723	2.08	3.32	0.636	1.582	1.44	2.51	3.04	6.42	0.097	0.592	0.340	1.331	0.573	1.502
	4	0.315	1.346	0.865	1.816	2.25	3.35	0.619	1.672	1.67	2.62	2.89	6.35	0.089	0.567	0.346	1.238	0.526	1.472
	5	0.341	1.297	0.819	1.765	2.34	3.11	0.627	1.553	1.51	2.57	3.19	6.48	0.097	0.553	0.335	1.246	0.553	1.508
	6	0.321	1.286	0.876	1.740	2.19	3.14	0.601	1.549	1.34	2.51	2.91	6.01	0.096	0.572	0.356	1.287	0.529	1.453
平均值 X_i 、 Y_i (mg/L)		0.327	1.321	0.851	1.786	2.20	3.23	0.628	1.584	1.47	2.51	3.05	6.27	0.095	0.574	0.341	1.260	0.543	1.488
加标量 μ (mg/L)		1.00		1.00		1.00		1.00		1.00		3.00		0.50		1.00		1.00	
加标回收率 P_i (%)		99.4		93.5		103		95.7		105		108		95.8		91.8		94.6	

表 2-7 浸提量准确度测试数据（火焰法）

验证单位：浙江省环境监测中心
测试日期：2012-09-07

		铅						锌						镉					
		样品 1	加标样品	样品 2	加标样品	样品 3	加标样品	样品 1	加标样品	样品 2	加标样品	样品 3	加标样品	样品 1	加标样品	样品 2	加标样品	样品 3	加标样品
测定结果 (mg/L)	1	0.325	1.297	0.829	1.771	1.97	3.19	0.612	1.591	1.41	2.32	2.82	5.26	0.102	0.563	0.316	1.279	0.572	1.543
	2	0.353	1.323	0.887	1.894	2.25	3.38	0.642	1.526	1.08	2.16	2.94	5.67	0.115	0.576	0.367	1.325	0.591	1.559
	3	0.349	1.313	0.834	1.937	2.19	3.02	0.636	1.573	1.32	2.25	3.13	5.91	0.103	0.592	0.326	1.335	0.582	1.532
	4	0.337	1.251	0.806	1.952	2.31	3.15	0.608	1.525	1.34	2.19	2.75	5.29	0.091	0.563	0.335	1.316	0.585	1.519
	5	0.316	1.329	0.815	1.849	2.05	3.02	0.655	1.597	1.23	2.11	3.06	6.12	0.107	0.571	0.316	1.284	0.567	1.544
	6	0.326	1.334	0.821	1.930	2.14	2.77	0.604	1.531	1.23	2.13	3.14	5.84	0.115	0.585	0.329	1.297	0.602	1.506
平均值 X_i 、 Y_i (mg/L)		0.334	1.308	0.832	1.889	2.15	3.09	0.626	1.557	1.27	2.19	2.97	5.68	0.106	0.575	0.332	1.306	0.583	1.534
加标量 μ (mg/L)		1.00		1.00		1.00		1.00		1.00		3.00		0.50		1.00		1.00	
加标回收率 P_i (%)		97.4		106		93.7		93.1		92.5		90.3		93.9		97.5		95.1	

表 2-7 浸提量准确度测试数据（火焰法）

验证单位：上海市环境监测中心

测试日期：2012-10-18

		铅						锌						镉					
		样品 1	加标样品	样品 2	加标样品	样品 3	加标样品	样品 1	加标样品	样品 2	加标样品	样品 3	加标样品	样品 1	加标样品	样品 2	加标样品	样品 3	加标样品
测定结果 (mg/L)	1	0.312	1.344	0.867	1.790	2.33	3.15	0.674	1.526	1.24	2.25	3.13	5.73	0.112	0.597	0.332	1.195	0.612	1.667
	2	0.340	1.294	0.819	1.751	2.58	3.33	0.629	1.549	1.31	2.17	2.78	5.89	0.105	0.591	0.316	1.225	0.552	1.602
	3	0.361	1.242	0.832	1.678	2.16	3.19	0.667	1.537	1.18	2.39	3.16	6.04	0.106	0.561	0.326	1.179	0.612	1.667
	4	0.326	1.215	0.843	1.823	2.54	3.21	0.619	1.622	1.15	2.22	3.02	6.22	0.098	0.519	0.335	1.246	0.559	1.591
	5	0.314	1.325	0.843	1.816	2.35	3.45	0.629	1.561	1.23	2.15	2.76	5.91	0.123	0.623	0.304	1.232	0.536	1.524
	6	0.326	1.338	0.821	1.921	2.31	3.41	0.634	1.573	1.34	2.18	3.01	5.78	0.104	0.616	0.298	1.181	0.591	1.653
平均值 X_i 、 Y_i (mg/L)		0.330	1.293	0.838	1.797	2.38	3.29	0.642	1.561	1.24	2.23	2.98	5.93	0.108	0.585	0.319	1.210	0.577	1.617
加标量 μ (mg/L)		1.00		1.00		1.00		1.00		1.00		3.00		0.50		1.00		1.00	
加标回收率 P_i (%)		96.3		95.9		91.2		91.9		98.5		98.4		95.3		89.1		104	

表 2-7 浸提量准确度测试数据（火焰法）

验证单位：常州市环境监测中心

测试日期：2012-12-21

		铅						锌						镉					
		样品 1	加标样品	样品 2	加标样品	样品 3	加标样品	样品 1	加标样品	样品 2	加标样品	样品 3	加标样品	样品 1	加标样品	样品 2	加标样品	样品 3	加标样品
测定结果 (mg/L)	1	0.351	1.417	0.894	1.911	2.13	2.97	0.715	1.535	1.16	2.07	2.91	5.77	0.089	0.553	0.297	1.127	0.557	1.538
	2	0.319	1.303	0.819	1.926	2.31	3.25	0.684	1.676	1.34	2.33	2.57	5.91	0.095	0.525	0.303	1.335	0.533	1.492
	3	0.354	1.435	0.866	1.784	2.04	2.86	0.689	1.568	1.04	2.14	2.65	5.45	0.097	0.549	0.286	1.231	0.539	1.479
	4	0.361	1.416	0.856	1.912	2.25	3.10	0.631	1.703	1.32	2.19	2.64	5.62	0.082	0.531	0.275	1.195	0.519	1.449
	5	0.315	1.397	0.831	1.863	2.31	3.22	0.657	1.622	1.21	2.15	2.91	6.05	0.089	0.591	0.312	1.189	0.526	1.468
	6	0.307	1.372	0.819	1.835	2.14	3.06	0.649	1.576	1.22	2.02	3.03	5.92	0.093	0.536	0.327	1.225	0.531	1.443
平均值 X_i 、 Y_i (mg/L)		0.335	1.390	0.848	1.872	2.20	3.08	0.671	1.613	1.22	2.15	2.79	5.79	0.091	0.548	0.300	1.217	0.534	1.478
加标量 μ (mg/L)		1.00		1.00		1.00		1.00		1.00		3.00		0.50		1.00		1.00	
加标回收率 P_i (%)		106		102		88.0		94.3		93.5		100		91.3		91.7		94.4	

表 2-7 浸提量准确度测试数据（火焰法）

验证单位：马鞍山市环境监测中心

测试日期：2012-11-30

		铅						锌						镉					
		样品 1	加标样品	样品 2	加标样品	样品 3	加标样品	样品 1	加标样品	样品 2	加标样品	样品 3	加标样品	样品 1	加标样品	样品 2	加标样品	样品 3	加标样品
测定结果 (mg/L)	1	0.312	1.405	0.816	1.832	2.33	3.37	0.664	1.535	1.12	2.26	3.13	5.94	0.101	0.599	0.365	1.219	0.545	1.662
	2	0.334	1.411	0.834	1.776	2.15	3.25	0.694	1.519	1.25	2.19	2.71	5.85	0.096	0.581	0.297	1.331	0.571	1.619
	3	0.319	1.397	0.840	1.759	2.04	2.97	0.667	1.627	1.31	2.14	2.68	5.37	0.109	0.572	0.313	1.351	0.526	1.497
	4	0.316	1.391	0.831	1.767	2.16	2.99	0.721	1.668	1.41	2.25	2.64	5.19	0.094	0.568	0.308	1.329	0.566	1.638
	5	0.351	1.323	0.835	1.739	2.02	3.01	0.659	1.629	1.29	2.03	2.91	5.65	0.093	0.572	0.289	1.168	0.519	1.571
	6	0.329	1.356	0.805	1.714	2.16	3.05	0.671	1.635	1.22	2.17	2.88	5.54	0.088	0.575	0.323	1.362	0.532	1.595
平均值 X_i 、 Y_i (mg/L)		0.327	1.381	0.827	1.765	2.14	3.11	0.679	1.602	1.27	2.17	2.83	5.59	0.097	0.578	0.316	1.293	0.543	1.597
加标量 μ (mg/L)		1.00		1.00		1.00		1.00		1.00		3.00		0.50		1.00		1.00	
加标回收率 P_i (%)		105		93.8		96.3		92.3		90.7		92.2		96.2		97.8		105	

表 2-7 浸提量准确度测试数据（火焰法）

验证单位：连云港市环境监测中心

测试日期：2012-12-28

		铅						锌						镉					
		样品 1	加标样品	样品 2	加标样品	样品 3	加标样品	样品 1	加标样品	样品 2	加标样品	样品 3	加标样品	样品 1	加标样品	样品 2	加标样品	样品 3	加标样品
测定结果 (mg/L)	1	0.297	1.257	0.835	1.729	2.11	3.05	0.694	1.638	1.35	2.190	3.12	6.11	0.107	0.642	0.349	1.197	0.511	1.438
	2	0.349	1.375	0.919	1.852	2.07	2.89	0.712	1.608	1.04	1.87	2.79	6.05	0.112	0.637	0.325	1.235	0.549	1.445
	3	0.310	1.366	0.822	1.763	2.07	2.87	0.732	1.633	1.19	2.21	3.01	5.79	0.109	0.635	0.345	1.224	0.497	1.389
	4	0.311	1.349	0.831	1.845	2.35	3.25	0.706	1.629	1.35	2.45	3.15	5.91	0.092	0.629	0.316	1.305	0.525	1.462
	5	0.322	1.323	0.804	1.832	2.33	3.29	0.694	1.589	1.21	2.19	2.91	5.64	0.105	0.644	0.335	1.193	0.536	1.449
	6	0.305	1.315	0.862	1.766	2.11	3.22	0.641	1.605	1.31	2.25	2.67	5.32	0.112	0.636	0.339	1.273	0.551	1.492
平均值 \bar{X}_i 、 \bar{Y}_i (mg/L)		0.316	1.331	0.846	1.798	2.17	3.10	0.697	1.617	1.242	2.193	2.94	5.80	0.106	0.637	0.335	1.238	0.528	1.446
加标量 μ (mg/L)		1.00		1.00		1.00		1.00		1.00		3.00		0.50		1.00		1.00	
加标回收率 P_i (%)		102		95.2		92.2		92.1		95.2		95.4		106		90.3		91.8	

表 2-8 浸提量准确度测试数据（石墨炉法）

验证单位：南京市环境监测中心

测试日期：2012-08-20

		铅						锌						镉					
		样品 1	加标样品	样品 1	加标样品	样品 1	加标样品	样品 1	加标样品	样品 1	加标样品	样品 1	加标样品	样品 1	加标样品	样品 1	加标样品	样品 1	加标样品
测定结果 (mg/L)	1	0.355	1.264	0.846	1.784	2.31	3.12	0.701	1.733	1.32	2.26	2.51	5.19	0.102	0.569	0.316	1.19	0.577	1.49
	2	0.361	1.297	0.839	1.795	2.19	3.21	0.619	1.769	1.05	2.19	3.19	5.91	0.099	0.573	0.352	1.21	0.519	1.46
	3	0.348	1.215	0.869	1.897	2.26	2.97	0.646	1.712	1.33	2.01	3.34	5.76	0.091	0.537	0.322	1.16	0.533	1.52
	4	0.334	1.302	0.874	1.744	2.44	3.09	0.623	1.705	1.07	2.07	2.65	5.54	0.093	0.551	0.319	1.18	0.567	1.46
	5	0.319	1.297	0.854	1.732	2.19	3.27	0.616	1.689	1.34	2.11	2.61	5.41	0.105	0.601	0.326	1.26	0.535	1.50
	6	0.329	1.264	0.891	1.795	2.16	3.25	0.697	1.723	1.25	2.28	3.12	5.25	0.083	0.537	0.342	1.23	0.546	1.47
平均值 X_i 、 Y_i (mg/L)		0.341	1.273	0.862	1.791	2.26	3.15	0.650	1.722	1.227	2.153	2.90	5.51	0.096	0.561	0.330	1.21	0.546	1.48
加标量 μ (mg/L)		1.00		1.00		1.00		1.00		1.00		3.00		0.50		1.00		1.00	
加标回收率 P_i (%)		93.2		92.9		89.3		107		92.7		86.9		93.2		87.6		93.8	

表 2-8 浸提量准确度测试数据（石墨炉法）

验证单位：浙江省环境监测中心

测试日期：2012-09-07

		铅						锌						镉					
		样品 1	加标样品	样品 1	加标样品	样品 1	加标样品	样品 1	加标样品	样品 1	加标样品	样品 1	加标样品	样品 1	加标样品	样品 1	加标样品		
测定结果 (mg/L)	1	0.323	1.294	0.813	1.741	2.16	2.98	0.717	1.685	1.19	2.07	2.65	5.42	0.113	0.622	0.322	1.27	0.623	1.45
	2	0.319	1.225	0.861	1.697	2.37	3.05	0.645	1.594	1.32	2.21	2.06	5.31	0.102	0.637	0.310	1.22	0.578	1.51
	3	0.314	1.267	0.849	1.662	2.01	3.05	0.619	1.538	1.27	2.15	3.12	5.97	0.107	0.589	0.300	1.19	0.534	1.49
	4	0.326	1.275	0.823	1.812	1.94	3.11	0.649	1.525	1.31	2.16	3.15	5.44	0.121	0.616	0.297	1.17	0.612	1.57
	5	0.334	1.291	0.813	1.723	2.13	2.71	0.607	1.519	1.24	2.19	2.78	5.06	0.106	0.579	0.331	1.23	0.523	1.39
	6	0.351	1.315	0.831	1.912	2.08	2.91	0.657	1.623	1.05	2.01	2.61	5.49	0.116	0.639	0.326	1.22	0.561	1.51
平均值 \bar{X}_i 、 \bar{Y}_i (mg/L)		0.328	1.278	0.832	1.758	2.12	2.97	0.649	1.581	1.230	2.132	2.73	5.45	0.111	0.614	0.314	1.16	0.572	1.49
加标量 μ (mg/L)		1.00		1.00		1.00		1.00		1.00		3.00		0.50		1.00		1.00	
加标回收率 P_i (%)		95.0		92.6		85.3		93.2		90.2		90.7		101		84.6		91.5	

表 2-8 浸提量准确度测试数据（石墨炉法）

验证单位：上海市环境监测中心

测试日期：2012-10-18

		铅						锌						镉					
		样品 1	加标样品	样品 1	加标样品	样品 1	加标样品	样品 1	加标样品	样品 1	加标样品	样品 1	加标样品	样品 1	加标样品	样品 1	加标样品		
测定结果 (mg/L)	1	0.319	1.235	0.817	1.702	2.11	2.96	0.722	1.697	1.07	2.03	2.78	5.45	0.121	0.611	0.351	1.31	0.613	1.51
	2	0.351	1.269	0.843	1.751	2.04	2.87	0.619	1.579	1.35	2.31	3.16	5.47	0.106	0.577	0.335	1.27	0.619	1.57
	3	0.316	1.334	0.813	1.667	2.01	2.81	0.645	1.586	1.31	2.05	2.45	5.33	0.097	0.581	0.319	1.25	0.525	1.41
	4	0.334	1.241	0.816	1.694	2.29	3.06	0.635	1.613	1.29	2.16	2.91	5.42	0.101	0.584	0.304	1.32	0.613	1.51
	5	0.331	1.266	0.829	1.801	2.16	3.09	0.629	1.607	1.04	1.83	3.34	5.51	0.122	0.602	0.322	1.22	0.597	1.44
	6	0.316	1.303	0.841	1.773	1.99	2.82	0.671	1.559	1.16	1.97	2.16	4.83	0.119	0.589	0.321	1.19	0.556	1.42
平均值 \bar{X}_i 、 \bar{Y}_i (mg/L)		0.328	1.275	0.827	1.731	2.10	2.94	0.654	1.607	1.203	2.058	2.80	5.34	0.111	0.591	0.325	1.26	0.587	1.48
加标量 μ (mg/L)		1.00		1.00		1.00		1.00		1.00		3.00		0.50		1.00		1.00	
加标回收率 P_i (%)		94.7		90.5		83.5		95.3		85.5		84.5		95.9		93.5		89.0	

表 2-8 浸提量准确度测试数据 (石墨炉法)

验证单位: 常州市环境监测中心

测试日期: 2012-12-21

		铅						锌						镉					
		样品 1	加标样品	样品 1	加标样品	样品 1	加标样品	样品 1	加标样品	样品 1	加标样品	样品 1	加标样品	样品 1	加标样品	样品 1	加标样品		
测定结果 (mg/L)	1	0.335	1.351	0.869	1.897	2.31	3.15	0.673	1.547	1.32	2.14	3.71	5.44	0.101	0.593	0.325	1.21	0.535	1.44
	2	0.381	1.339	0.893	1.935	2.51	3.47	0.691	1.593	1.16	2.09	2.56	5.21	0.089	0.552	0.287	1.23	0.567	1.61
	3	0.316	1.342	0.849	1.826	2.19	3.22	0.723	1.611	1.44	2.31	2.64	5.35	0.093	0.577	0.331	1.26	0.473	1.37
	4	0.326	1.325	0.890	1.789	2.34	3.15	0.712	1.625	1.16	1.97	3.12	5.57	0.093	0.565	0.276	1.12	0.553	1.32
	5	0.329	1.279	0.841	1.933	2.08	3.07	0.675	1.549	1.32	2.25	3.41	5.92	0.084	0.594	0.283	1.17	0.489	1.29
	6	0.331	1.256	0.838	1.924	2.16	3.26	0.668	1.558	1.06	1.91	2.16	5.05	0.087	0.548	0.279	1.16	0.574	1.42
平均值 X_i 、 Y_i (mg/L)		0.336	1.315	0.863	1.884	2.27	3.22	0.690	1.581	1.243	2.112	2.93	5.42	0.091	0.572	0.297	1.19	0.532	1.41
加标量 μ (mg/L)		1.00		1.00		1.00		1.00		1.00		3.00		0.50		1.00		1.00	
加标回收率 P_i (%)		97.9		102		95.5		89.0		86.8		83.0		96.1		89.5		87.7	

表 2-8 浸提量准确度测试数据 (石墨炉法)

验证单位: 马鞍山市环境监测中心

测试日期: 2012-11-30

		铅						锌						镉					
		样品 1	加标样品	样品 1	加标样品	样品 1	加标样品	样品 1	加标样品	样品 1	加标样品	样品 1	加标样品	样品 1	加标样品	样品 1	加标样品		
测定结果 (mg/L)	1	0.323	1.269	0.819	1.765	2.04	2.84	0.697	1.563	1.05	1.94	2.91	5.51	0.109	0.613	0.345	1.24	0.557	1.45
	2	0.341	1.295	0.860	1.738	1.97	2.91	0.619	1.509	1.61	2.45	3.35	6.11	0.091	0.629	0.301	1.39	0.529	1.39
	3	0.311	1.243	0.911	1.669	2.35	3.16	0.731	1.608	1.29	2.13	2.51	5.23	0.093	0.637	0.332	1.37	0.511	1.37
	4	0.305	1.305	0.893	1.894	2.16	3.07	0.681	1.532	1.35	2.22	3.61	6.34	0.085	0.622	0.348	1.27	0.504	1.33
	5	0.325	1.332	0.838	1.671	2.52	3.44	0.665	1.522	1.16	2.21	2.29	5.06	0.094	0.615	0.353	1.41	0.509	1.42
	6	0.366	1.267	0.836	1.722	2.16	3.02	0.629	1.497	1.16	2.06	2.91	5.53	0.097	0.638	0.319	1.44	0.553	1.41
平均值 X_i 、 Y_i (mg/L)		0.329	1.285	0.860	1.743	2.20	3.07	0.670	1.539	1.270	2.168	2.93	5.49	0.095	0.626	0.333	1.35	0.527	1.40
加标量 μ (mg/L)		1.00		1.00		1.00		1.00		1.00		3.00		0.50		1.00		1.00	
加标回收率 P_i (%)		95.7		88.4		87.3		86.8		89.8		85.3		106		102		86.8	

表 2-8 浸提量准确度测试数据（石墨炉法）

验证单位：连云港市环境监测中心

测试日期：2012-12-28

		铅						锌						镉					
		样品 1	加标样品	样品 1	加标样品	样品 1	加标样品	样品 1	加标样品	样品 1	加标样品	样品 1	加标样品	样品 1	加标样品	样品 1	加标样品		
测定结果 (mg/L)	1	0.335	1.391	0.852	1.731	2.09	2.91	0.671	1.611	1.51	2.33	3.37	6.02	0.112	0.591	0.391	1.38	0.501	1.41
	2	0.316	1.389	0.819	1.705	1.93	2.77	0.716	1.597	1.15	1.97	3.59	5.97	0.104	0.577	0.357	1.21	0.529	1.39
	3	0.329	1.336	0.767	1.692	2.13	3.32	0.723	1.632	1.25	2.02	2.49	5.13	0.097	0.601	0.344	1.27	0.544	1.37
	4	0.294	1.351	0.821	1.726	2.19	3.31	0.649	1.586	1.34	2.16	2.61	5.25	0.116	0.589	0.329	1.19	0.557	1.42
	5	0.276	1.326	0.831	1.673	1.97	2.84	0.691	1.614	1.61	2.41	3.25	6.16	0.105	0.562	0.316	1.16	0.526	1.37
	6	0.335	1.378	0.863	1.702	2.26	3.27	0.701	1.597	1.26	2.08	2.89	5.49	0.101	0.580	0.352	1.24	0.534	1.35
平均值 \bar{X}_i 、 \bar{Y}_i (mg/L)		0.314	1.362	0.826	1.705	2.10	3.07	0.692	1.606	1.353	2.162	3.03	5.67	0.106	0.583	0.348	1.24	0.532	1.39
加标量 μ (mg/L)		1.00		1.00		1.00		1.00		1.00		3.00		0.50		1.00		1.00	
加标回收率 P_i (%)		105		87.9		97.5		91.4		80.8		87.9		95.5		89.4		85.3	

表 2-9 全量准确度测试数据 (火焰法)

验证单位: 南京市环境监测中心

测试日期: 2012-08-20

		铅			锌			镉		
		ESS-1	GSS-1	ISS-2	ESS-1	GSS-1	ISS-2	ESS-1	GSS-1	ISS-2
测定结果 (mg/kg)	1	23.9	94.8	16165	54.7	701	45423	0.179	4.22	56.1
	2	24.3	95.7	15954	56.2	699	43261	0.265	4.39	56.9
	3	24.2	99.2	16553	57.3	679	46321	0.189	4.51	57.2
	4	22.7	96.2	16109	57.9	681	42659	0.205	4.27	57.4
	5	23.5	97.3	16329	53.4	694	43671	0.234	4.61	58.1
	6	23.6	98.5	15943	53.9	693	47326	0.229	4.39	58.5
平均值 X_i (mg/kg)		23.7	97.0	16176	55.6	691.2	44777	0.217	4.40	57.4
标准偏差 S_i (mg/kg)		0.58	1.69	234	1.85	9.17	1860	0.032	0.145	0.857
相对标准偏差 RSD (%)		2.46	1.75	1.45	3.33	1.33	4.15	14.7	3.31	1.49
相对误差 RE (%)		0.42	-1.07	0.47	0.66	1.64	1.77	161.2	2.29	0.64
标准值 (mg/kg)		23.6±1.2	98±6	16100±600	55.2±3.4	680±25	44000±3800	0.083±0.011	4.3±0.4	57±2

表 2-9 全量准确度测试数据（火焰法）

验证单位：浙江省环境监测中心
测试日期：2012-09-07

		铅			锌			镉		
		ESS-1	GSS-1	ISS-2	ESS-1	GSS-1	ISS-2	ESS-1	GSS-1	ISS-2
测定结果 (mg/kg)	1	23.1	95.8	16632	53.9	677	41213	0.215	4.61	57.4
	2	23.7	99.2	16249	55.1	671	42694	0.292	4.35	57.9
	3	22.8	103	16237	54.7	684	42921	0.242	4.21	55.8
	4	24.2	101	15972	53.2	692	41970	0.201	4.29	57.1
	5	24.6	97.8	16352	54.6	669	42360	0.192	4.05	56.2
	6	24.1	96.5	16269	54.9	670	43115	0.216	4.17	58.3
平均值 X_i (mg/kg)		23.8	98.9	16285	54.4	677	42379	0.226	4.28	57.1
标准偏差 S_i (mg/kg)		0.69	2.75	213	0.72	9.20	702	0.036	0.192	0.966
相对标准偏差 RSD (%)		2.90	2.78	1.31	1.32	1.36	1.66	16.1	4.48	1.69
相对误差 RE (%)		0.64	0.90	1.15	-1.45	-0.42	-3.68	172.7	-0.47	0.20
标准值 (mg/kg)		23.6±1.2	98±6	16100±600	55.2±3.4	680±25	44000±3800	0.083±0.011	4.3±0.4	57±2

表 2-9 全量准确度测试数据（火焰法）

验证单位：上海市环境监测中心

测试日期：2012-10-18

		铅			锌			镉		
		ESS-1	GSS-1	ISS-2	ESS-1	GSS-1	ISS-2	ESS-1	GSS-1	ISS-2
测定结果 (mg/kg)	1	23.3	95.2	15691	56.7	665	45629	0.331	4.51	55.7
	2	22.8	98.1	15798	55.8	677	44321	0.297	4.34	59.1
	3	23.1	94.9	15832	55.3	691	41697	0.361	4.46	58.2
	4	23.6	95.2	16205	56.1	667	45326	0.294	4.41	57.2
	5	23.4	96.0	16056	57.1	680	43260	0.261	4.25	56.5
	6	23.9	94.5	15972	54.2	691	44361	0.258	4.19	54.7
平均值 X_i (mg/kg)		23.4	95.7	15926	55.9	679	44099	0.300	4.36	56.9
标准偏差 S_i (mg/kg)		0.38	1.30	188	1.04	11.2	1445	0.040	0.124	1.62
相对标准偏差 RSD (%)		1.64	1.36	1.18	1.86	1.66	3.28	13.3	2.84	2.84
相对误差 RE (%)		-1.06	-2.40	-1.08	1.21	-0.22	0.23	261.8	1.40	-0.18
标准值 (mg/kg)		23.6±1.2	98±6	16100±600	55.2±3.4	680±25	44000±3800	0.083±0.011	4.3±0.4	57±2

表 2-9 全量准确度测试数据 (火焰法)

验证单位: 常州市环境监测中心

测试日期: 2012-12-21

		铅			锌			镉		
		ESS-1	GSS-1	ISS-2	ESS-1	GSS-1	ISS-2	ESS-1	GSS-1	ISS-2
测定结果 (mg/kg)	1	24.5	97.6	16345	57.6	659	44396	0.197	4.25	56.6
	2	24.1	93.5	15891	58.2	664	46216	0.262	4.16	54.9
	3	23.8	94.9	16026	56.5	692	42216	0.205	4.33	57.2
	4	24.4	101	16094	56.9	678	43269	0.294	4.05	54.5
	5	23.7	98.5	16355	55.4	697	43294	0.255	4.09	55.6
	6	23.2	95.9	16291	56.4	669	46912	0.251	4.39	56.9
平均值 X_i (mg/kg)		24.0	96.9	16167	56.8	676.5	44384	0.244	4.21	56.0
标准偏差 S_i (mg/kg)		0.48	2.70	192	0.98	15.4	1837	0.037	0.135	1.11
相对标准偏差 RSD (%)		2.02	2.79	1.19	1.73	2.27	4.14	15.0	3.20	1.99
相对误差 RE (%)		1.48	-1.12	0.42	2.96	-0.51	0.87	194.0	-2.05	-1.84
标准值 (mg/kg)		23.6±1.2	98±6	16100±600	55.2±3.4	680±25	44000±3800	0.083±0.011	4.3±0.4	57±2

表 2-9 全量准确度测试数据 (火焰法)

验证单位: 马鞍山市环境监测中心

测试日期: 2012-11-30

		铅			锌			镉		
		ESS-1	GSS-1	ISS-2	ESS-1	GSS-1	ISS-2	ESS-1	GSS-1	ISS-2
测定结果 (mg/kg)	1	23.5	99.6	16541	55.9	655	45423	0.255	4.31	56.6
	2	23.1	101	15697	57.0	681	43261	0.277	4.26	54.9
	3	24.3	101	16112	56.4	657	46321	0.264	4.49	57.2
	4	23.1	94.5	16342	53.7	691	42659	0.206	4.51	54.5
	5	23.5	102	16294	59.1	697	43671	0.249	4.66	55.6
	6	24.2	101	16010	58.2	663	47326	0.271	4.46	56.9
平均值 X_i (mg/kg)		23.6	99.9	16166	56.7	674	44777	0.254	4.45	56.0
标准偏差 S_i (mg/kg)		0.52	2.73	295	1.89	18.1	1860	0.025	0.145	1.11
相对标准偏差 RSD (%)		2.22	2.73	1.82	3.33	2.69	4.15	10.0	3.26	1.99
相对误差 RE (%)		0.07	1.89	0.41	2.75	-0.88	1.77	205.6	3.45	-1.84
标准值 (mg/kg)		23.6±1.2	98±6	16100±600	55.2±3.4	680±25	44000±3800	0.083±0.011	4.3±0.4	57±2

表 2-9 全量准确度测试数据 (火焰法)

验证单位: 连云港市环境监测中心

测试日期: 2012-12-28

		铅			锌			镉		
		ESS-1	GSS-1	ISS-2	ESS-1	GSS-1	ISS-2	ESS-1	GSS-1	ISS-2
测定结果 (mg/kg)	1	22.7	97.4	16551	56.4	667	42659	0.197	4.19	57.8
	2	23.9	93.5	15977	57.5	659	46532	0.202	4.08	55.5
	3	22.8	97.9	15829	55.3	691	41985	0.187	4.33	55.9
	4	23.5	101	16019	54.0	676	46532	0.261	4.19	55.7
	5	23.6	94.9	16332	59.7	684	47532	0.225	4.42	58.4
	6	23.1	102	15851	53.6	690	46235	0.232	4.29	56.2
平均值 X_i (mg/kg)		23.3	97.8	16093	56.1	678	45246	0.217	4.25	56.6
标准偏差 S_i (mg/kg)		0.48	3.32	288	2.29	12.9	2317	0.027	0.121	1.21
相对标准偏差 RSD (%)		2.05	3.39	1.79	4.09	1.91	5.12	12.6	2.84	2.14
相对误差 RE (%)		-1.41	-0.22	-0.04	1.60	-0.32	2.83	161.8	-1.16	-0.73
标准值 (mg/kg)		23.6±1.2	98±6	16100±600	55.2±3.4	680±25	44000±3800	0.083±0.011	4.3±0.4	57±2

表 2-10 全量准确度测试数据（石墨炉法）

验证单位：南京市环境监测中心

测试日期：2012-08-20

		铅			锌			镉		
		ESS-1	GSS-1	ISS-2	ESS-1	GSS-1	ISS-2	ESS-1	GSS-1	ISS-2
测定结果 (mg/kg)	1	24.4	99.4	16532	52.7	686	43651	0.089	4.11	54.9
	2	24.6	102	16123	53.2	672	40546	0.091	4.19	61.2
	3	24.3	94.9	15883	56.6	654	42694	0.085	4.35	60.7
	4	23.9	95.1	16234	58.4	633	43326	0.093	4.22	55.1
	5	23.7	93.2	15679	51.2	694	48461	0.081	4.19	52.3
	6	23.5	97.8	16231	59.4	679	40321	0.087	4.51	50.6
平均值 X_i (mg/kg)		24.1	97.1	16114	55.3	670	43167	0.088	4.26	55.8
标准偏差 S_i (mg/kg)		0.432	3.28	298	3.35	22.5	2949	0.004	0.145	4.33
相对标准偏差 RSD (%)		1.80	3.38	1.85	6.06	3.37	6.83	4.93	3.39	7.76
相对误差 RE (%)		1.98	-0.95	0.08	0.09	-1.52	-1.89	5.62	-0.89	-2.11
标准值 (mg/kg)		23.6±1.2	98±6	16100±600	55.2±3.4	680±25	44000±3800	0.083±0.011	4.3±0.4	57±2

表 2-10 全量准确度测试数据（石墨炉法）

验证单位：浙江省环境监测中心

测试日期：2012-09-07

		铅			锌			镉		
		ESS-1	GSS-1	ISS-2	ESS-1	GSS-1	ISS-2	ESS-1	GSS-1	ISS-2
测定结果 (mg/kg)	1	23.7	101	16022	51.6	635	41356	0.079	4.09	58.5
	2	22.6	101	15973	50.7	709	43219	0.081	4.43	61.1
	3	23.1	94.6	16829	55.3	679	46532	0.086	4.16	55.7
	4	22.8	93.7	15773	59.2	691	47313	0.077	4.19	63.5
	5	23.4	93.2	16231	54.7	625	48323	0.081	4.61	64.2
	6	24.0	95.5	16551	59.8	693	47329	0.092	4.55	46.8
平均值 Xi (mg/kg)		23.3	96.5	16230	55.2	672	45679	0.083	4.34	58.3
标准偏差 Si (mg/kg)		0.535	3.57	395	3.76	34.1	2751	0.005	0.220	6.46
相对标准偏差 RSD (%)		2.30	3.70	2.43	6.81	5.07	6.02	6.61	5.08	11.1
相对误差 RE (%)		-1.41	-1.53	0.81	0.03	-1.18	3.82	-0.40	0.89	2.28
标准值 (mg/kg)		23.6±1.2	98±6	16100±600	55.2±3.4	680±25	44000±3800	0.083±0.011	4.3±0.4	57±2

表 2-10 全量准确度测试数据（石墨炉法）

验证单位：上海市环境监测中心
测试日期：2012-10-18

		铅			锌			镉		
		ESS-1	GSS-1	ISS-2	ESS-1	GSS-1	ISS-2	ESS-1	GSS-1	ISS-2
测定结果 (mg/kg)	1	24.6	97.8	16620	56.3	701	43546	0.077	4.23	57.3
	2	23.7	97.9	16349	59.7	679	49231	0.089	4.19	60.9
	3	23.2	103	16029	55.4	691	41233	0.081	4.51	54.5
	4	24.3	101	16312	53.6	693	42318	0.084	4.43	57.4
	5	22.9	95.6	16125	58.1	646	41669	0.076	4.25	58.5
	6	22.7	99.4	15795	57.2	682	47566	0.091	4.16	59.2
平均值 X_i (mg/kg)		23.6	99.1	16205	56.7	682	44261	0.083	4.30	58.0
标准偏差 S_i (mg/kg)		0.769	2.62	286	2.13	19.3	3341	0.006	0.141	2.15
相对标准偏差 RSD (%)		3.26	2.64	1.77	3.75	2.83	7.55	7.43	3.29	3.72
相对误差 RE (%)		-0.14	1.14	0.65	2.75	0.29	0.59	0.00	-0.12	1.70
标准值 (mg/kg)		23.6±1.2	98±6	16100±600	55.2±3.4	680±25	44000±3800	0.083±0.011	4.3±0.4	57±2

表 2-10 全量准确度测试数据（石墨炉法）

验证单位：常州市环境监测中心

测试日期：2012-12-21

		铅			锌			镉		
		ESS-1	GSS-1	ISS-2	ESS-1	GSS-1	ISS-2	ESS-1	GSS-1	ISS-2
测定结果 (mg/kg)	1	23.2	95.8	16112	52.7	672	47347	0.083	4.11	55.8
	2	23.7	93.2	16094	53.5	681	46322	0.088	4.06	59.2
	3	23.1	94.7	15967	56.4	698	45431	0.091	4.49	57.8
	4	22.8	99.1	15321	57.1	654	42356	0.079	4.21	58.1
	5	23.2	98.4	16449	52.9	699	44567	0.079	4.05	56.5
	6	23.0	95.2	16232	53.5	647	47267	0.085	4.16	56.2
平均值 X_i (mg/kg)		23.2	96.1	16029	54.4	675	45548	0.084	4.18	57.3
标准偏差 S_i (mg/kg)		0.301	2.26	383	1.90	21.8	1895	0.005	0.163	1.31
相对标准偏差 RSD (%)		1.30	2.35	2.39	3.49	3.23	4.16	5.74	3.91	2.29
相对误差 RE (%)		-1.84	-1.97	-0.44	-1.54	-0.71	3.52	1.41	-2.79	0.47
标准值 (mg/kg)		23.6±1.2	98±6	16100±600	55.2±3.4	680±25	44000±3800	0.083±0.011	4.3±0.4	57±2

表 2-10 全量准确度测试数据（石墨炉法）

验证单位：马鞍山市环境监测中心

测试日期：2012-11-30

		铅			锌			镉		
		ESS-1	GSS-1	ISS-2	ESS-1	GSS-1	ISS-2	ESS-1	GSS-1	ISS-2
测定结果 (mg/kg)	1	24.1	94.6	16225	56.9	695	45311	0.086	4.05	56.9
	2	24.3	95.9	15731	57.3	677	43546	0.091	4.33	57.1
	3	23.0	101	16009	55.7	684	46370	0.089	3.91	55.7
	4	23.5	93.7	15900	59.2	671	46129	0.085	4.29	56.8
	5	23.9	102	15739	58.6	693	45123	0.088	3.89	54.8
	6	22.8	94.6	16325	55	669	44327	0.082	4.21	56.3
平均值 X_i (mg/kg)		23.6	97.0	15988	57.1	682	45134	0.087	4.11	56.3
标准偏差 S_i (mg/kg)		0.607	3.59	247	1.62	11.0	1070	0.003	0.191	0.88
相对标准偏差 RSD (%)		2.57	3.71	1.55	2.83	1.62	2.37	3.67	4.65	1.56
相对误差 RE (%)		0.00	-1.05	-0.69	3.47	0.22	2.58	4.62	-4.34	-1.29
标准值 (mg/kg)		23.6±1.2	98±6	16100±600	55.2±3.4	680±25	44000±3800	0.083±0.011	4.3±0.4	57±2

表 2-10 全量准确度测试数据（石墨炉法）

验证单位：连云港市环境监测中心

测试日期：2012-12-28

		铅			锌			镉		
		ESS-1	GSS-1	ISS-2	ESS-1	GSS-1	ISS-2	ESS-1	GSS-1	ISS-2
测定结果 (mg/kg)	1	23.7	102	16235	54.5	665	42567	0.090	4.33	58.2
	2	24.1	101	16009	55.7	691	41236	0.079	4.28	57.6
	3	24.3	94.9	15759	53.9	637	41924	0.077	4.65	56.3
	4	22.9	95.9	15349	54.3	658	41339	0.087	4.67	59.7
	5	23.5	101	16211	56.8	681	42367	0.083	4.49	57.2
	6	23.1	100	16051	54.1	684	43219	0.091	4.51	56.8
平均值 Xi (mg/kg)		23.6	99.1	15936	54.9	669	42109	0.085	4.49	57.6
标准偏差 Si (mg/kg)		0.548	2.98	335	1.13	20.1	761	0.006	0.160	1.20
相对标准偏差 RSD (%)		2.32	3.00	2.10	2.06	3.00	1.81	6.85	3.57	2.09
相对误差 RE (%)		0.00	1.16	-1.02	-0.57	-1.57	-4.30	1.81	4.38	1.11
标准值(mg/kg)		23.6±1.2	98±6	16100±600	55.2±3.4	680±25	44000±3800	0.083±0.011	4.3±0.4	57±2

3 方法验证数据汇总

3.1 检出限、测定下限汇总

6家实验室按照本方法中样品分析的全部步骤，对样品经过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及测定下限，结果见表3-1。实验室编号：1-南京市环境监测中心站，2-浙江省环境监测中心，3-上海市环境监测中心，4-常州市环境监测中心站，5-马鞍山市环境监测中心站，6-连云港市环境监测中心站。

表3-1 各实验室浸提量检出限及测定下限汇总表

	实验室1		实验室2		实验室3		实验室4		实验室5		实验室6	
	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	检出限	测定下限	检出限	测定下限
铅火焰法 (mg/L)	0.05	0.21	0.06	0.25	0.06	0.24	0.06	0.24	0.05	0.20	0.06	0.24
铅石墨炉法 (µg/L)	0.87	3.49	0.80	3.20	0.82	3.27	0.90	3.62	0.59	2.35	0.70	2.80
锌火焰法 (mg/L)	0.05	0.21	0.04	0.17	0.05	0.19	0.06	0.25	0.06	0.24	0.05	0.19
锌石墨炉法 (µg/L)	0.61	2.44	0.54	2.18	0.50	2.02	0.58	2.32	0.41	1.64	0.59	2.37
镉火焰法 (mg/L)	0.03	0.14	0.04	0.18	0.05	0.20	0.05	0.18	0.04	0.16	0.04	0.16
镉石墨炉法 (µg/L)	0.40	1.61	0.38	1.52	0.60	2.40	0.54	2.14	0.55	2.20	0.47	1.87

表 3-2 各实验室全量检出限及测定下限汇总表

	实验室 1		实验室 2		实验室 3		实验室 4		实验室 5		实验室 6	
	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	检出限	测定下限	检出限	测定下限
铅火焰法 (mg/kg)	0.61	2.43	0.53	2.12	0.64	2.58	0.51	2.02	0.53	2.13	0.63	2.52
铅石墨炉 法(mg/kg)	0.07	0.29	0.11	0.44	0.17	0.66	0.19	0.76	0.17	0.69	0.21	0.85
锌火焰法 (mg/kg)	0.43	1.73	0.64	2.58	0.58	2.31	0.71	2.83	0.64	2.56	0.66	2.63
锌石墨炉 法(mg/kg)	0.08	0.32	0.07	0.29	0.07	0.26	0.14	0.56	0.10	0.42	0.10	0.41
镉火焰法 (mg/kg)	0.16	0.64	0.11	0.43	0.12	0.49	0.22	0.89	0.13	0.51	0.14	0.57
镉石墨炉 法(mg/kg)	0.02	0.10	0.02	0.10	0.02	0.10	0.03	0.14	0.03	0.11	0.02	0.10

3.2 方法精密度数据汇总

3.2.1 浸提量精密度数据汇总

6家实验室分别对低、中、高三不同含量的实际样品进行了浸提量测定，精密度验证结果见表3-3~表3-9。

表3-3 精密度 Pb 测试数据汇总表（火焰法）

单位：mg/L

实验室号	试样 1			试样 2			试样 3		
	X_i	S_i	RSD_i	X_i	S_i	RSD_i	X_i	S_i	RSD_i
1	0.327	0.011	3.35	0.851	0.025	2.95	2.20	0.122	5.54
2	0.334	0.015	4.36	0.832	0.029	3.45	2.15	0.126	5.87
3	0.330	0.018	5.55	0.838	0.018	2.12	2.38	0.156	6.58
4	0.335	0.023	6.99	0.848	0.030	3.53	2.20	0.110	5.02
5	0.327	0.014	4.41	0.827	0.013	1.63	2.14	0.111	5.17
6	0.316	0.018	5.78	0.846	0.041	4.81	2.17	0.130	6.00
X	0.33			0.84			2.21		
S'	0.01			0.01			0.09		
RSD'	2.12			1.12			3.94		
重复性限 r	0.048			0.077			0.355		
再现性限 R	0.048			0.078			0.406		

表3-4 精密度 Zn 测试数据汇总表（火焰法）

单位：mg/L

实验室号	试样 1			试样 2			试样 3		
	X_i	S_i	RSD_i	X_i	S_i	RSD_i	X_i	S_i	RSD_i
1	0.628	0.022	3.43	1.465	0.118	8.04	3.05	0.125	4.11
2	0.626	0.021	3.35	1.268	0.115	9.08	2.97	0.164	5.51
3	0.642	0.023	3.54	1.242	0.073	5.88	2.98	0.171	5.74
4	0.671	0.031	4.57	1.215	0.110	9.04	2.79	0.188	6.75
5	0.679	0.024	3.50	1.267	0.097	7.65	2.83	0.185	6.56
6	0.697	0.031	4.39	1.242	0.120	9.70	2.94	0.189	6.41
X	0.66			1.28			2.93		
S'	0.03			0.09			0.10		
RSD'	4.45			7.11			3.42		
重复性限 r	0.071			0.299			0.481		
再现性限 R	0.104			0.374			0.521		

表3-6 精密度 Cd 测试数据汇总表（火焰法）

单位：mg/L

实验室号	试样 1			试样 2			试样 3		
	X_i	S_i	RSD_i	X_i	S_i	RSD_i	X_i	S_i	RSD_i
1	0.095	0.004	4.62	0.341	0.015	4.36	0.543	0.021	3.89
2	0.106	0.009	8.60	0.332	0.019	5.71	0.583	0.013	2.18
3	0.108	0.009	7.97	0.319	0.015	4.76	0.577	0.032	5.63
4	0.091	0.005	5.93	0.300	0.019	6.17	0.534	0.013	2.44
5	0.097	0.007	7.54	0.316	0.027	8.51	0.543	0.021	3.95
6	0.106	0.007	7.03	0.335	0.012	3.71	0.528	0.021	4.05
X	0.10			0.32			0.55		

S'	0.01	0.02	0.02
RSD'	7.02	4.68	4.17
重复性限 r	0.020	0.051	0.060
再现性限 R	0.027	0.063	0.085

表 3-7 精密度 Pb 测试数据汇总表 (石墨炉)

单位: mg/L

实验室号	试样 1			试样 2			试样 3		
	X _i	S _i	RSD _i	X _i	S _i	RSD _i	X _i	S _i	RSD _i
1	0.341	0.016	4.77	0.862	0.019	2.25	2.26	0.105	4.63
2	0.328	0.013	4.03	0.832	0.020	2.36	2.12	0.148	7.02
3	0.328	0.014	4.19	0.827	0.013	1.60	2.10	0.113	5.37
4	0.336	0.023	6.78	0.863	0.024	2.82	2.27	0.154	6.80
5	0.329	0.022	6.76	0.860	0.036	4.17	2.20	0.203	9.24
6	0.314	0.024	7.74	0.826	0.034	4.06	2.10	0.127	6.05
X	0.33			0.84			2.17		
S'	0.01			0.02			0.08		
RSD'	2.78			2.21			3.64		
重复性限 r	0.054			0.072			0.407		
再现性限 R	0.056			0.084			0.432		

表 3-8 精密度 Zn 测试数据汇总表 (石墨炉)

单位: mg/L

实验室号	试样 1			试样 2			试样 3		
	X _i	S _i	RSD _i	X _i	S _i	RSD _i	X _i	S _i	RSD _i
1	0.650	0.039	6.02	1.227	0.133	10.8	2.90	0.353	12.2
2	0.649	0.038	5.91	1.230	0.100	8.15	2.73	0.400	14.7
3	0.654	0.038	5.81	1.203	0.132	10.9	2.80	0.439	15.7
4	0.690	0.023	3.28	1.243	0.140	11.3	2.93	0.581	19.8
5	0.670	0.042	6.29	1.270	0.197	15.5	2.93	0.495	16.9
6	0.692	0.028	4.04	1.353	0.174	12.9	3.03	0.439	14.5
X	0.67			1.25			2.89		
S'	0.02			0.05			0.11		
RSD'	2.96			4.24			3.74		
重复性限 r	0.099			0.418			1.28		
再现性限 R	0.106			0.427			1.35		

表 3-9 精密度 Cd 测试数据汇总表 (石墨炉)

单位: mg/L

实验室号	试样 1			试样 2			试样 3		
	X _i	S _i	RSD _i	X _i	S _i	RSD _i	X _i	S _i	RSD _i
1	0.096	0.008	8.47	0.330	0.014	4.34	0.546	0.022	4.03
2	0.111	0.007	6.39	0.314	0.014	4.49	0.572	0.041	7.08
3	0.111	0.011	9.92	0.325	0.016	4.91	0.587	0.038	6.50
4	0.091	0.006	6.52	0.297	0.024	8.25	0.532	0.042	7.87
5	0.095	0.008	8.45	0.333	0.020	5.99	0.527	0.023	4.40
6	0.106	0.007	6.64	0.348	0.026	7.43	0.532	0.019	3.55
X	0.10			0.32			0.55		

S'	0.01	0.02	0.02
RSD'	8.62	5.38	4.50
重复性限 r	0.022	0.055	0.090
再现性限 R	0.032	0.070	0.108

3.2.2 全量精密度数据汇总

6家实验室分别对标准物质 ESS-1、GSS-1、ISS-2 进行全量消解分析测定，精密度验证结果见表 3-10~表 3-15。

表 3-10 精密度 Pb 测试数据汇总表（火焰法）

单位：mg/kg

实验室号	试样 1			试样 2			试样 3		
	X _i	S _i	RSD _i	X _i	S _i	RSD _i	X _i	S _i	RSD _i
1	23.7	0.58	2.46	97.0	1.69	1.75	16176	234	1.45
2	23.8	0.69	2.90	98.9	2.75	2.78	16285	213	1.31
3	23.4	0.38	1.64	95.7	1.30	1.36	15926	188	1.18
4	24.0	0.48	2.02	96.9	2.70	2.79	16167	192	1.19
5	23.6	0.52	2.22	99.9	2.73	2.73	16166	295	1.82
6	23.3	0.48	2.05	97.8	3.32	3.39	16093	288	1.79
X	23.61			97.67			16135.42		
S'	0.26			1.51			119.79		
RSD'	1.09			1.55			0.74		
重复性限 r	1.49			7.03			669		
再现性限 R	1.54			7.69			696		

表 3-11 精密度 Zn 测试数据汇总表（火焰法）

单位：mg/kg

实验室号	试样 1			试样 2			试样 3		
	X _i	S _i	RSD _i	X _i	S _i	RSD _i	X _i	S _i	RSD _i
1	55.6	1.85	3.33	691	9.17	1.33	44777	1860	4.15
2	54.4	0.72	1.32	677	9.20	1.36	42379	702	1.66
3	55.9	1.04	1.86	679	11.2	1.66	44099	1445	3.28
4	56.8	0.98	1.73	677	15.4	2.27	44384	1837	4.14
5	56.7	1.89	3.33	674	18.1	2.69	44777	1860	4.15
6	56.1	2.29	4.09	678	12.9	1.91	45246	2317	5.12
X	55.91			679.19			44276.86		
S'	0.89			6.07			1008.41		
RSD'	1.59			0.89			2.28		
重复性限 r	4.40			36.6			4883		
再现性限 R	4.72			37.5			5276		

表 3-12 精密度 Cd 测试数据汇总表（火焰法）

单位：mg/kg

实验室号	试样 1			试样 2			试样 3		
	X _i	S _i	RSD _i	X _i	S _i	RSD _i	X _i	S _i	RSD _i
1	0.217	0.032	14.7	4.40	0.145	3.31	57.4	0.857	1.49
2	0.226	0.036	16.1	4.28	0.192	4.48	57.1	0.966	1.69
3	0.300	0.040	13.3	4.36	0.124	2.84	56.9	1.62	2.84

4	0.244	0.037	15.0	4.21	0.135	3.20	56.0	1.11	1.99
5	0.254	0.025	10.0	4.45	0.145	3.26	56.0	1.11	1.99
6	0.217	0.027	12.6	4.25	0.121	2.84	56.6	1.21	2.14
X	0.24			4.32			56.64		
S'	0.03			0.09			0.60		
RSD'	13.0			2.13			1.05		
重复性限 r	0.094			0.407			3.28		
再现性限 R	0.123			0.452			3.43		

表 3-13 精密度 Pb 测试数据汇总表（石墨炉法）

单位：mg/kg

实验室号	试样 1			试样 2			试样 3		
	X _i	S _i	RSD _i	X _i	S _i	RSD _i	X _i	S _i	RSD _i
1	24.1	0.432	1.80	97.1	3.28	3.38	16114	298	1.85
2	23.3	0.535	2.30	96.5	3.57	3.70	16230	395	2.43
3	23.6	0.769	3.26	99.1	2.62	2.64	16205	286	1.77
4	23.2	0.301	1.30	96.1	2.26	2.35	16029	383	2.39
5	23.6	0.607	2.57	97.0	3.59	3.71	15988	247	1.55
6	23.6	0.548	2.32	99.1	2.98	3.00	15936	335	2.10
X	23.5			97.5			16084		
S'	0.32			1.33			119		
RSD'	1.34			1.36			0.74		
重复性限 r	1.54			8.65			919		
再现性限 R	1.66			8.73			935		

表 3-14 精密度 Zn 测试数据汇总表（火焰）

单位：mg/kg

实验室号	试样 1			试样 2			试样 3		
	X _i	S _i	RSD _i	X _i	S _i	RSD _i	X _i	S _i	RSD _i
1	55.3	3.35	6.06	670	22.5	3.37	43167	2949	6.83
2	55.2	3.76	6.81	672	34.1	5.07	45679	2751	6.02
3	56.7	2.13	3.75	682	19.3	2.83	44261	3341	7.55
4	54.4	1.90	3.49	675	21.8	3.23	45548	1895	4.16
5	57.1	1.62	2.83	682	11.0	1.62	45134	1070	2.37
6	54.9	1.13	2.06	669	20.1	3.00	42109	761	1.81
X	55.6			675			44316		
S'	1.09			5.67			1431		
RSD'	1.95			0.84			3.23		
重复性限 r	6.99			63.0			6541		
再现性限 R	7.07			66.2			7191		

表 3-15 精密度 Cd 测试数据汇总表（石墨炉法）

单位：mg/kg

实验室号	试样 1			试样 2			试样 3		
	X _i	S _i	RSD _i	X _i	S _i	RSD _i	X _i	S _i	RSD _i
1	0.088	0.004	4.93	4.26	0.145	3.39	55.8	4.33	7.76
2	0.083	0.005	6.61	4.34	0.220	5.08	58.3	6.46	11.1
3	0.083	0.006	7.43	4.30	0.141	3.29	58.0	2.15	3.72

4	0.084	0.005	5.74	4.18	0.163	3.91	57.3	1.31	2.29
5	0.087	0.003	3.67	4.11	0.191	4.65	56.3	0.88	1.56
6	0.085	0.006	6.85	4.49	0.160	3.57	57.6	1.20	2.09
X	0.085			4.28			57.2		
S'	0.002			0.13			0.98		
RSD'	2.40			3.05			1.72		
重复性限 r	0.014			0.483			9.50		
再现性限 R	0.014			0.572			9.89		

3.3 方法准确度数据汇总

3.3.1 浸提量方法准确度数据汇总

6家实验室分别对低、中、高三种不同含量的实际样品进行了加标回收率实验，分别以火焰原子吸收法和石墨炉原子吸收法测定，其准确度数据见表3-16、表3-17。

表 3-16 浸提量准确度数据汇总（火焰法）

	铅			锌			镉		
	试样 1	试样 2	试样 3	试样 1	试样 2	试样 3	试样 1	试样 2	试样 3
1	99.4	93.5	103	95.7	105	108	95.8	91.8	94.6
2	97.4	106	93.7	93.1	92.5	90.3	93.9	97.5	95.1
3	96.3	95.9	91.2	91.9	98.5	98.4	95.3	89.1	104
4	106	102	88.0	94.3	93.5	100	91.3	91.7	94.4
5	105	93.8	96.3	92.3	90.7	92.2	96.2	97.8	105
6	102	95.2	92.2	92.1	95.2	95.4	106	90.3	91.8
P	101	97.8	94.0	93.2	95.8	97.3	96.5	93.0	97.5
S _p	3.94	5.07	5.12	1.48	5.02	6.20	5.09	3.68	5.69
P±2S _p	101±7.88	97.8±10.1	94.0±10.2	93.2±2.96	95.8±10.0	97.3±12.4	96.5±10.2	93.0±7.36	97.5±11.4

表 3-17 浸提量准确度数据汇总（石墨炉法）

	铅			锌			镉		
	试样 1	试样 2	试样 3	试样 1	试样 2	试样 3	试样 1	试样 2	试样 3
1	93.2	92.9	89.3	107.2	92.7	86.9	93.2	87.6	93.8
2	95.0	92.6	85.3	93.2	90.2	90.7	100.6	84.6	91.5
3	94.7	90.5	83.5	95.3	85.5	84.5	95.9	93.5	89.0
4	97.9	102.1	95.5	89.0	86.8	83.0	96.1	89.5	87.7
5	95.7	88.4	87.3	86.8	89.8	85.3	106.2	102.0	86.8
6	105	87.9	97.5	91.4	80.8	87.9	95.5	89.4	85.3
P	96.9	92.4	89.8	93.8	87.6	86.4	97.9	91.1	89.0
S _p	4.16	5.17	5.62	7.19	4.20	2.72	4.71	6.10	3.14
P±2S _p	96.9±8.32	92.4±10.3	89.8±11.2	93.8±14.4	87.6±8.4	86.4±5.44	97.9±9.42	91.1±12.2	89.0±6.28

3.3.2 全量方法准确度数据汇总

6家实验室分别对有证标准物质 ESS-1、GSS-1、ISS-2 进行了加标回收率实验，分别以火焰原子吸收法和石墨炉原子吸收法测定，准确度数据见表 3-18、表 3-19。

表 3-18 全量准确度数据（火焰法）

Pb	ESS-1		GSS-1		ISS-2	
	X_i	Re_i (%)	X_i	Re_i (%)	X_i	Re_i (%)
实验室 1	23.7	0.42	97.0	-1.07	16176	0.47
实验室 2	23.8	0.64	98.9	0.90	16285	1.15
实验室 3	23.4	-1.06	95.7	-2.40	15926	-1.08
实验室 4	24.0	1.48	96.9	-1.12	16167	0.42
实验室 5	23.6	0.07	99.9	1.89	16166	0.41
实验室 6	23.3	-1.41	97.8	-0.22	16093	-0.04
RE	0.02		-0.34		0.22	
S_{RE}	1.09		1.54		0.74	
$RE \pm 2S_{RE}$	0.02 ± 2.18		-0.34 ± 3.08		0.22 ± 1.48	
Zn	ESS-1		GSS-1		ISS-2	
	X_i	Re_i (%)	X_i	Re_i (%)	X_i	Re_i (%)
实验室 1	55.6	0.66	691	1.64	44777	1.77
实验室 2	54.4	-1.45	677	-0.42	42379	-3.68
实验室 3	55.9	1.21	679	-0.22	44099	0.23
实验室 4	56.8	2.96	677	-0.51	44384	0.87
实验室 5	56.7	2.75	674	-0.88	44777	1.77
实验室 6	56.1	1.60	678	-0.32	45246	2.83
RE	1.29		-0.12		0.63	
S_{RE}	1.61		0.89		2.29	
$RE \pm 2S_{RE}$	1.29 ± 3.22		-0.12 ± 1.78		0.63 ± 4.58	
Cd	ESS-1		GSS-1		ISS-2	
	X_i	Re_i (%)	X_i	Re_i (%)	X_i	Re_i (%)
实验室 1	0.217	161	4.40	2.29	57.4	0.64
实验室 2	0.226	173	4.28	-0.47	57.1	0.20
实验室 3	0.300	262	4.36	1.40	56.9	-0.18
实验室 4	0.244	194	4.21	-2.05	56.0	-1.84
实验室 5	0.254	206	4.45	3.45	56.0	-1.84
实验室 6	0.217	162	4.25	-1.16	56.6	-0.73
RE	193		0.57		-0.62	
S_{RE}	38.2		2.14		1.05	
$RE \pm 2S_{RE}$	193 ± 76.4		0.57 ± 4.28		-0.63 ± 2.10	

表 3-19 全量准确度数据（石墨炉法）

Pb	ESS-1		GSS-1		ISS-2	
	X_i	Re _i (%)	X_i	Re _i (%)	X_i	Re _i (%)
实验室 1	24.1	1.98	97.1	-0.95	16114	0.08
实验室 2	23.3	-1.41	96.5	-1.53	16230	0.81
实验室 3	23.6	-0.14	99.1	1.14	16205	0.65
实验室 4	23.2	-1.84	96.1	-1.97	16029	-0.44
实验室 5	23.6	0.00	97.0	-1.05	15988	-0.69
实验室 6	23.6	0.00	99.1	1.16	15936	-1.02
RE	-0.24		-0.54		-0.10	
S _{RE}	1.34		1.35		0.74	
RE ± 2S _{RE}	-0.24 ± 2.68		-0.54 ± 2.70		-0.10 ± 1.48	
Zn	ESS-1		GSS-1		ISS-2	
	X_i	Re _i (%)	X_i	Re _i (%)	X_i	Re _i (%)
实验室 1	55.3	0.09	670	-1.52	43167	-1.89
实验室 2	55.2	0.03	672	-1.18	45679	3.82
实验室 3	56.7	2.75	682	0.29	44261	0.59
实验室 4	54.4	-1.54	675	-0.71	45548	3.52
实验室 5	57.1	3.47	682	0.22	45134	2.58
实验室 6	54.9	-0.57	669	-1.57	42109	-4.30
RE	0.70		-0.74		0.72	
S _{RE}	1.97		0.83		3.25	
RE ± 2S _{RE}	0.70 ± 3.94		-0.74 ± 1.66		0.72 ± 6.50	
Cd	ESS-1		GSS-1		ISS-2	
	X_i	Re _i (%)	X_i	Re _i (%)	X_i	Re _i (%)
实验室 1	0.088	5.62	4.26	-0.89	55.8	-2.11
实验室 2	0.083	-0.40	4.34	0.89	58.3	2.28
实验室 3	0.083	0.00	4.30	-0.12	58.0	1.70
实验室 4	0.084	1.41	4.18	-2.79	57.3	0.47
实验室 5	0.087	4.62	4.11	-4.34	56.3	-1.29
实验室 6	0.085	1.81	4.49	4.38	57.6	1.11
RE	2.18		-0.48		0.36	
S _{RE}	2.45		3.03		1.72	
RE ± 2S _{RE}	2.18 ± 4.90		-0.48 ± 6.06		0.36 ± 3.44	

4 方法验证结论

(1) 验证过程中6家实验室未报告异常值的情况。

(2) 6家实验室分别测定的检出限、精密度和准确度试验汇总结果，见附表4-1~4-9。

由表可见火焰法测定各元素测定浸提量结果的实验室内相对标准偏差均在3.35%~8.60%，实验室间相对标准偏差在2.12%~7.02%，石墨炉法测定各元素测定浸提量结果的实验室内相对标准偏差均在3.28%~9.92%，实验室间相对标准偏差在2.78%~8.62%。

火焰法测定各元素测定全量结果的实验室内相对标准偏差均在1.18%~3.39%，实验室间相对标准偏差在0.74%~1.55%，石墨炉法测定各元素测定全量结果的实验室内相对标准偏差均在1.30%~3.71%，实验室间相对标准偏差在0.74%~1.36%。

6家验证实验室对3个不同浓度水平的样品进行浸提量火焰法加标回收实验，加标浓度从0.5 mg/L ~3.0mg/L。铅、锌、镉的加标回收率分别为：88.0%~106%，90.7%~108%，89.1%~106%；加标回收率最终值分别为：(94.0%±10.2)~(101%±7.88)，(93.2%±2.96)~(97.3%±12.4)，(93.0%±7.36)~(97.5%±11.4)。

6家验证实验室对3个不同浓度水平的样品进行浸提量石墨炉法加标回收实验，加标浓度从0.5 mg/L ~3.0mg/L。铅、锌、镉的加标回收率分别为：83.5%~105%，80.8%~107%，84.6%~106%；加标回收率最终值分别为：(89.8%±11.2)~(96.9%±8.32)，(86.4%±5.44)~(93.8%±14.4)，(89.0%±6.28)~(97.9%±9.42)。

6家验证实验室选取ESS-1、GSS-1、ISS-2有证标准物质进行全量火焰法准确度实验，铅、锌、镉的相对误差分别为-2.40~1.48%，-3.68~2.95%，-2.05~2.29%。

6家验证实验室选取ESS-1、GSS-1、ISS-2有证标准物质进行全量石墨炉法准确度实验，铅、锌、镉的相对误差分别为-1.97~1.98%，-4.30~3.82%，-4.34~5.62%。

(3) 该方法具有较好的重复性和再现性，方法各项特性指标达到预期要求。

4-1 全量及浸出液的检出限、测定下限

	检出限	测定下限		检出限	测定下限
铅火焰法 (mg/L)	0.06	0.25	铅火焰法 (mg/kg)	0.64	2.58
铅石墨炉法 (µg/L)	0.90	3.62	铅石墨炉法 (mg/kg)	0.21	0.85
锌火焰法 (mg/L)	0.06	0.25	锌火焰法 (mg/kg)	0.71	2.83
锌石墨炉法 (µg/L)	0.61	2.44	锌石墨炉法 (mg/kg)	0.14	0.56
镉火焰法 (mg/L)	0.05	0.20	镉火焰法 (mg/kg)	0.22	0.89
镉石墨炉法 (µg/L)	0.60	2.40	镉石墨炉法 (mg/kg)	0.03	0.14

4-2 浸提量精密度 (火焰法)

	总均值 (mg/kg)	实验室间标准偏差 (mg/kg)	实验室内相对标准偏差 (%)	实验室间相对标准偏差 (%)	重复性限 r	再现性限 R
Pb	0.328	0.007	3.35~6.99	2.12	0.048	0.048
Zn	0.657	0.029	3.35~4.57	4.45	0.071	0.104
Cd	0.100	0.007	4.62~8.60	7.02	0.020	0.027

4-3 浸提量精密度 (石墨炉法)

	总均值 (mg/kg)	实验室间标准偏差 (mg/kg)	实验室内相对标准偏差 (%)	实验室间相对标准偏差 (%)	重复性限 r	再现性限 R
Pb	0.329	0.009	4.03~7.74	2.78	0.054	0.056
Zn	0.668	0.02	3.28~6.29	2.96	0.099	0.106
Cd	0.102	0.009	6.39~9.92	8.62	0.022	0.032

4-4 全量精密度 (火焰法)

	总均值 (mg/kg)	实验室间标准偏差 (mg/kg)	实验室内相对标准偏差 (%)	实验室间相对标准偏差 (%)	重复性限 r	再现性限 R
Pb	23.6	0.256	1.64~2.90	1.09	1.49	1.54
Zn	97.7	1.512	1.36~3.39	1.55	4.40	4.72
Cd	16135	120	1.18~1.82	0.74	0.094	0.123

4-5 全量精密度 (石墨炉法)

	总均值 (mg/kg)	实验室间标准偏差 (mg/kg)	实验室内相对标准偏差 (%)	实验室间相对标准偏差 (%)	重复性限 r	再现性限 R
Pb	23.5	0.316	1.30~3.26	1.34	1.54	1.66
Zn	97.5	1.327	2.35~3.71	1.36	6.99	7.07
Cd	16084	119	1.55~2.43	0.74	0.014	0.014

4-6 浸提量准确度数据汇总（火焰法）

	铅			锌			镉		
	试样 1	试样 2	试样 3	试样 1	试样 2	试样 3	试样 1	试样 2	试样 3
1	99.4	93.5	103	95.7	105	108	95.8	91.8	94.6
2	97.4	106	93.7	93.1	92.5	90.3	93.9	97.5	95.1
3	96.3	95.9	91.2	91.9	98.5	98.4	95.3	89.1	104
4	106	102	88.0	94.3	93.5	100	91.3	91.7	94.4
5	105	93.8	96.3	92.3	90.7	92.2	96.2	97.8	105
6	102	95.2	92.2	92.1	95.2	95.4	106	90.3	91.8
P	101	97.8	94.0	93.2	95.8	97.3	96.5	93.0	97.5
S _p	3.94	5.07	5.12	1.48	5.02	6.20	5.09	3.68	5.69
P±2S _p	101±7.88	97.8±10.1	94.0±10.2	93.2±2.96	95.8±10.0	97.3±12.4	96.5±10.2	93.0±7.36	97.5±11.4

表 4-7 浸提量准确度数据汇总（石墨炉法）

	铅			锌			镉		
	试样 1	试样 2	试样 3	试样 1	试样 2	试样 3	试样 1	试样 2	试样 3
1	93.2	92.9	89.3	107.2	92.7	86.9	93.2	87.6	93.8
2	95.0	92.6	85.3	93.2	90.2	90.7	100.6	84.6	91.5
3	94.7	90.5	83.5	95.3	85.5	84.5	95.9	93.5	89.0
4	97.9	102.1	95.5	89.0	86.8	83.0	96.1	89.5	87.7
5	95.7	88.4	87.3	86.8	89.8	85.3	106.2	102.0	86.8
6	105	87.9	97.5	91.4	80.8	87.9	95.5	89.4	85.3
P	96.9	92.4	89.8	93.8	87.6	86.4	97.9	91.1	89.0
S _p	4.16	5.17	5.62	7.19	4.20	2.72	4.71	6.10	3.14
P±2S _p	96.9±8.32	92.4±10.3	89.8±11.2	93.8±14.4	87.6±8.4	86.4±5.44	97.9±9.42	91.1±12.2	89.0±6.28

表 4-8 全量准确度数据（火焰法）

Pb	ESS-1		GSS-1		ISS-2	
	X_i	Re _i (%)	X_i	Re _i (%)	X_i	Re _i (%)
实验室 1	23.7	0.42	97.0	-1.07	16176	0.47
实验室 2	23.8	0.64	98.9	0.90	16285	1.15
实验室 3	23.4	-1.06	95.7	-2.40	15926	-1.08
实验室 4	24.0	1.48	96.9	-1.12	16167	0.42
实验室 5	23.6	0.07	99.9	1.89	16166	0.41
实验室 6	23.3	-1.41	97.8	-0.22	16093	-0.04
RE	0.02		-0.34		0.22	
S _{RE}	1.09		1.54		0.74	
RE ± 2S _{RE}	0.02 ± 2.18		-0.34 ± 3.08		0.22 ± 1.48	
Zn	ESS-1		GSS-1		ISS-2	
	X_i	Re _i (%)	X_i	Re _i (%)	X_i	Re _i (%)
实验室 1	55.6	0.66	691	1.64	44777	1.77
实验室 2	54.4	-1.45	677	-0.42	42379	-3.68
实验室 3	55.9	1.21	679	-0.22	44099	0.23
实验室 4	56.8	2.96	677	-0.51	44384	0.87
实验室 5	56.7	2.75	674	-0.88	44777	1.77
实验室 6	56.1	1.60	678	-0.32	45246	2.83
RE	1.29		-0.12		0.63	
S _{RE}	1.61		0.89		2.29	
RE ± 2S _{RE}	1.29 ± 3.22		-0.12 ± 1.78		0.63 ± 4.58	
Cd	ESS-1		GSS-1		ISS-2	
	X_i	Re _i (%)	X_i	Re _i (%)	X_i	Re _i (%)
实验室 1	0.217	161	4.40	2.29	57.4	0.64
实验室 2	0.226	173	4.28	-0.47	57.1	0.20
实验室 3	0.300	262	4.36	1.40	56.9	-0.18
实验室 4	0.244	194	4.21	-2.05	56.0	-1.84
实验室 5	0.254	206	4.45	3.45	56.0	-1.84
实验室 6	0.217	162	4.25	-1.16	56.6	-0.73
RE	193		0.57		-0.62	
S _{RE}	38.2		2.14		1.05	
RE ± 2S _{RE}	193 ± 76.4		0.57 ± 4.28		-0.63 ± 2.10	

表 4-9 全量准确度数据（石墨炉法）

Pb	ESS-1		GSS-1		ISS-2	
	X_i	Re _i (%)	X_i	Re _i (%)	X_i	Re _i (%)
实验室 1	24.1	1.98	97.1	-0.95	16114	0.08
实验室 2	23.3	-1.41	96.5	-1.53	16230	0.81
实验室 3	23.6	-0.14	99.1	1.14	16205	0.65
实验室 4	23.2	-1.84	96.1	-1.97	16029	-0.44
实验室 5	23.6	0.00	97.0	-1.05	15988	-0.69
实验室 6	23.6	0.00	99.1	1.16	15936	-1.02
RE	-0.24		-0.54		-0.10	
S _{RE}	1.34		1.35		0.74	
RE ± 2S _{RE}	-0.24 ± 2.68		-0.54 ± 2.70		-0.10 ± 1.48	
Zn	ESS-1		GSS-1		ISS-2	
	X_i	Re _i (%)	X_i	Re _i (%)	X_i	Re _i (%)

实验室 1	55.3	0.09	670	-1.52	43167	-1.89
实验室 2	55.2	0.03	672	-1.18	45679	3.82
实验室 3	56.7	2.75	682	0.29	44261	0.59
实验室 4	54.4	-1.54	675	-0.71	45548	3.52
实验室 5	57.1	3.47	682	0.22	45134	2.58
实验室 6	54.9	-0.57	669	-1.57	42109	-4.30
RE	0.70		-0.74		0.72	
S _{RE}	1.97		0.83		3.25	
RE ± 2S _{RE}	0.70 ± 3.94		-0.74 ± 1.66		0.72 ± 6.50	
Cd	ESS-1		GSS-1		ISS-2	
	X _i	Re _i (%)	X _i	Re _i (%)	X _i	Re _i (%)
实验室 1	0.088	5.62	4.26	-0.89	55.8	-2.11
实验室 2	0.083	-0.40	4.34	0.89	58.3	2.28
实验室 3	0.083	0.00	4.30	-0.12	58.0	1.70
实验室 4	0.084	1.41	4.18	-2.79	57.3	0.47
实验室 5	0.087	4.62	4.11	-4.34	56.3	-1.29
实验室 6	0.085	1.81	4.49	4.38	57.6	1.11
RE	2.18		-0.48		0.36	
S _{RE}	2.45		3.03		1.72	
RE ± 2S _{RE}	2.18 ± 4.90		-0.48 ± 6.06		0.36 ± 3.44	