

附件 3

《固体废物 金属元素的测定 电感耦合等
离子体质谱法》
(征求意见稿)
编制说明

《固体废物 金属元素的测定 电感耦合等离子体质谱法》

标准编制组

2013 年 7 月

项目名称：固体废物 金属元素的测定 电感耦合等离子体质谱法

项目统一编号：1106

项目承担单位：青岛市环境监测中心站

编制组主要成员：谭丕功、宣肇菲、张婷婷、蒋海威、姜辉、褚春莹、
孟晓琦

标准所技术管理负责人：戴天有

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	标准制定的必要性	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	4
2.3	污染物分析方法的最新进展	7
3	国内外相关分析方法研究	12
3.1	主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究	12
3.2	国内相关分析方法研究	13
4	标准修订的基本原则和技术路线	13
4.1	标准修订的基本原则	13
4.2	标准的适用范围和主要技术内容	13
4.3	标准修订的技术路线	14
5	方法研究报告	14
5.1	方法研究的目标	14
5.2	适用范围	14
5.3	规范性引用文件	14
5.4	方法原理	16
5.5	干扰和消除	16
5.6	试剂和材料	17
5.7	仪器和设备	17
5.8	样品	18
5.9	实验部分	18
5.10	ICP-MS 分析测定	28
5.11	结果计算与表示	31
5.12	方法检出限和测定下限试验	31
5.13	方法的精密度	32
5.14	方法的准确度	32
5.15	方法的质量控制和质量保证	33
6	方法验证	41
6.1	方法验证方案	41
6.2	方法验证过程	42
6.3	方法验证结论	43
7	与开题报告的差异说明	43
8	参考文献	43
	方法验证报告	45

1 项目背景

1.1 任务来源

2009年3月国家环保部办公厅下达了《固体废物 痕量金属元素的测定 微波酸溶/电感耦合等离子体质谱法》标准制订文件（环办函[2009]221号），此标准修订被列为2009年度国家环境保护标准制修订项目之一，项目统一编号1106，标准制订项目由青岛市环境监测中心站承担完成。

1.2 工作过程

（1）成立标准编制组，查询国内外资料

接到任务后，青岛市环境监测中心站成立标准编制组。2009年3月~10月，收集国内外有关电感耦合等离子体质谱法测定固体废物中金属元素的资料，调查我国监测系统及相关行业在固体废物中金属元素测定所采用的方法及状况。

（2）组织专家论证

2010年1月在北京由环保部科技标准司标准处组织专家进行了开题论证，论证委员会听取了标准主编单位所作的标准开题论证报告和标准初稿内容介绍，经质询、讨论，形成以下论证意见：

- 一、标准主编单位提供的材料齐全、内容较为详实完整、格式较规范；
- 二、标准主编单位对国内外相关标准及文献进行了充分调研；
- 三、本标准适用范围、主要内容及编制标准的技术路线较合理可行。

论证委员会通过了该标准的开题论证。提出了以下具体修改意见和建议：

- 1、按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ/T168）和《国家环境污染物监测方法标准制修订工作暂行要求》（环科函〔2009〕10号）的要求开展实验和标准草案的编制工作；
- 2、标准名称更改为《固体废物 金属元素的测定 电感耦合等离子体质谱法》；
- 3、适用范围中适当增加其他金属元素，如：锰、砷、铊、铋、钴等；
- 4、试样制备中的浸出方法直接引用现有标准中的浸出方法，固体废物及其浸出液的消解方法应采用微波消解法和高压密闭消解法；
- 5、通过实验确定最佳酸消解体系；
- 6、实验室内验证选择几种代表性固体废物(如污水处理厂污泥、矿渣、冶炼厂废渣、有证标准物质等)，实验室间验证选择一种具有代表性的统一样品；
- 7、质量保证和质量控制中增加空白控制指标、空白加标和基体加标频次和控制指标。

在本标准开展研究工作以后，为了进一步统一固体废物监测标准的前处理方法，

在 2011 年 3 月，江苏省环境监测中心、南京市环境监测中心站和我站在江苏省环境监测中心开展的研讨会。研讨会主要确定了酸消解体系和消解方法，会议认为高压密闭消解罐安全性不高、操作时间较长、价格也较昂贵，现在微波消解比高压密闭消解罐的普及性更高，建议不研究高压密闭消解罐的消解方法。另外，电热板也可以进行消解，但是电热板消解的速度很慢，由于电热板需要在通风柜中长时间消解，其消解过程常常出现污染问题导致空白值升高，另外我们观察有 ICP/MS 的单位基本都配备了微波消解。因此本标准只进行了微波消解的消解方法研究。

(3) 制定技术路线，进行方法研究

2010 年 2 月~2012 年 10 月，制定总的技术路线，进行实验方法研究，确定出分析方法的最佳分析条件以及质量控制/质量保证的方法。

(4) 进行方法验证工作

2012 年 10 月~2013 年 4 月，根据《环境监测 分析方法标准制订技术导则》(HJ168-2010)的要求，选择了黑龙江省环境监测中心站、济南市环境监测中心站、哈尔滨市环境监测中心站、烟台市环境监测中心站、枣庄市环境监测站、青岛经济技术开发区供排水监测站进行方法的验证，6 月，进行了数据的汇总和统计工作，并编写完成了《固体废物 金属元素的测定 电感耦合等离子体质谱法》验证汇总报告，验证汇总报告见附件 2。

(5) 编写征求意见稿和编制说明

2013 年 6 月~7 月，根据实验研究结果、方法验证结果，在总结分析国内外相关标准的基础上，完成了《固体废物 金属元素的测定 电感耦合等离子体质谱法》的征求意见稿及编制说明的编写。

2 标准制定的必要性

2.1 被测对象（污染物项目）的环境危害

“固体废物”，是指在生产建设、日常生活和其他活动中产生的污染环境的固态、半固态废弃物。固体废物如果不进行正确处置排入环境中，固体废物中的一些有毒成份如金属元素就会污染河流、湖泊或海洋或者进入土壤中，使得这些水体和土壤受到污染。由于金属元素具有不能被生物降解的特性，一旦金属元素进入水体和土壤，往往难以清除，并且会通过食物链在生物体内富集，最后进入人体，引发诸如水俣病、骨痛病等疾病，严重危害人民的身体健康。各金属元素的理化性质与环境危害详见表 1。

表 1 各金属元素的理化性质与环境危害

元素名称	原子序数	原子量	简介
铍 (Be)	4	9.012	铍及其化合物毒性极强，即使是极少量也会由于局部刺激而伤害皮肤、粘膜，使结膜、角膜发生炎症，引起肺气肿、肺炎等。因为铍的毒性极强而持续作用又强，即使是痕迹量也可使人中毒，吸入较高量铍会中毒致死。铍的工业污染主要来自冶炼采矿以及特种材料无线电器材和仪表零件的生产废水。而天然水中含量铍极低。
钒 (V)	23	50.9	钒具有生物活性，是人体所必需的微量元素之一。钒可减少龋齿发病率，对造血过程有一定的积极作用，并减弱合成胆固醇的作用，使血管收缩，增强心肌的收缩力，还有降低血压的作用。钒能抑制合成胆固醇的某些酶的作用，增加肝内磷脂的氧化。吸入体内会影响消化及神经系统，损害心脏及肾脏。天然水中钒含量很低，对人和动植物一般不会产生毒害作用。
铬 (Cr)	24	52.0	铬是人体必需的微量元素，铬的化合物常见的价态有三价和六价。三价的铬是对人体有益的元素，而六价铬是有毒的。我国已把六价铬规定为实施总量控制的指标之一。铬的污染来源主要是含铬矿石的加工、金属表面处理、皮革鞣制、印染等行业。
锰 (Mn)	25	54.9	锰有钢铁样的金属光泽，锰的化合物有多种价态，主要有二价、三价、四价、六价和七价。锰是生物必须的微量元素之一。锰盐毒性不大，但水中锰可使衣物、纺织品和纸呈现斑痕。主要污染源是黑色金属矿山、冶金、化工排放的废水。
钴 (Co)	27	58.9	钴是人体和植物所必需微量元素之一，在人体内主要通过形成维生素 B ₁₂ 发挥生物学作用及生理功能。此外对铁的代谢、血红蛋白合成、细胞发育及酶的功能等均有重要生理作用。天然水中钴含量很低，对人、动植物不会产生毒害作用。
镍 (Ni)	28	58.7	银白色硬金属，其化合物有氧化镍、氢氧化镍、硫酸镍、羰基镍等，其中羰基镍毒性最大。它们以蒸汽形式迅速经呼吸道吸收，主要表现为急性中毒，如头痛头晕、恶心呕吐、胸痛、呼吸困难、紫钳及肺水肿等。镍是最常见的致敏性金属，镍离子可以通过毛孔和皮脂腺渗透到皮肤里面去，从而引起皮肤过敏发炎。镍的主要工业污染源是采矿、冶炼、电镀等工业排放的废水和废渣。
铜 (Cu)	29	63.5	铜是人体必需的微量元素。铜对水生生物毒性很大，其对水生生物毒性与其在水体中的的形态有关，游离铜离子的毒性比络合铜要大得多。铜的主要污染源有电镀、冶炼、五金、石油化工和化学工业等企业排放的废水。
锌 (Zn)	30	58.7	锌是人体必不可少的有益元素。锌的粉尘对眼有刺激性，口服刺激胃肠道，长期反复接触对皮肤有刺激性。锌的主要污染源是电镀、冶金、颜料及化工等部门排放的废水
砷 (As)	33	74.9	砷是人体非必需元素，对人体有剧毒，通过呼吸道、消化道和皮肤接触进入人体，从而引起慢性砷中毒。在一般情况下，土壤、水、空气、植物和人体都含有微量的砷，对人体不会构成危害。砷是我国实施排放总量控制的指标之一。主要污染源来源于采矿、冶金、化工、化学制药、农药生产、纺织、玻璃、制革等部门的工业废水。

硒 (Se)	34	78.8	水中硒以无机的六价、四价、负二价及某些有机硒的形式存在，也可能有极微量的元素硒附着在悬浮颗粒物上。含硒废水主要来源于硒矿山开采、冶炼、炼油、精炼铜、制造硫酸及特种玻璃等行业。微量硒是生物体必需的营养元素，但其有用性和制毒性之间界限很窄，过量的硒能引起中毒，使人脱发、脱指甲、四肢发麻甚至偏瘫等病症。
钼 (Mo)	40	91.2	钼是一切固氮植物所必需的营养成分，对植物内维生素 C 的合成、含量与分解具有一定作用。钼也是人体黄嘌呤氧化酶、醛氧化酶、亚硫酸氧化酶等多种酶的重要成分，是人体必需的微量元素。天然水中钼的含量为每升数微克。人体中含钼过多可使钙、磷和铜的代谢受到影响，发生病变。
银 (Ag)	47	108	银是人体非必需的微量元素。银或银盐被人摄入后，会在人的皮肤、眼睛及粘膜沉着，使这些部位产生一种永久性的、可怕的蓝灰色色变。银及其盐类具有很强的杀菌性。银的主要污染源是感光材料生产、胶片洗印、印刷制版、冶炼、金属及玻璃镀银等行业排放废水。
镉 (Cd)	48	112	镉不是人体的必需元素。镉的毒性很大，可在人体内积蓄，主要积蓄在肾脏，引起泌尿系统的功能变化。镉的主要污染源有电镀采矿冶炼染料电池和化学工业等排放的废水。
铊 (Sb)	51	121	铊是银白色金属，负三价铊的氢化物毒性剧烈，在自然界中不稳定，易氧化分解为金属和水。铊会刺激人的眼、鼻、喉咙及皮肤，持续接触可破坏心脏及肝脏功能，吸入高含量的铊会导致铊中毒，症状包括呕吐、头痛、呼吸困难，严重者可能死亡。水中铊的污染主要来自选矿、冶金、电镀、制药、铅字印刷、皮革等行业排放的废水。
钡 (Ba)	56	137	钡广泛存在于环境中，化学性质相当活泼，能与大多数非金属反应，在高温及氧中燃烧会生成过氧化钡。易氧化，能与水作用，生成氢氧化物和氢；溶于酸，生成盐，钡盐除硫酸钡外都有剧毒。
铊 (Tl)	81	204	为强烈的神经毒物，对肝、肾有损害作用。吸入、口服可引起急性中毒；可经皮肤吸收。土壤铊含量与植物含量有一定相关性，铊污染的土壤使硝化菌的形成收到抑制。植物中高含量的铊对动物会造成毒害。在有色金属矿山开采及冶炼过程中常有大量铊排放到水环境中，从而造成污染事故。
铅 (Pb)	82	207	铅是可在人体和动物组织中蓄积的有毒金属。铅的主要毒性是导致贫血症、神经机能失调和肾损伤。铅的主要污染源是蓄电池、冶炼、五金、机械、涂料和电镀工业等排放的废水。铅是我国实施排放总量控制的指标之一。

2.2 相关环保标准和环保工作的需要

为了防治固体废物污染环境，我国于 1995 年颁布了《中华人民共和国固体废物污染环境防治法》。为了全面贯彻实施该法律，国家又陆续制定了一系列配套的管理制度、措施和污染控制标准，其中《危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别》(GB 5085.3-2007) 是我国最新的关于固体废物的鉴别标准。目前出台的有关固废污染控制标准有 6 项，具体标准见表 2~表 7。

表 2 《农用污泥中污染物控制标准》(GB4284-84)

干污泥

单位: mg/kg

项目	最高容许含量	
	在酸性土壤上 (PH<6.5)	在中性和碱性土壤上 (PH≥6.5)
镉及其化合物 (以 Cd 计)	5	20
汞及其化合物 (以 Hg 计)	5	15
铅及其化合物 (以 Pb 计)	300	1000
铬及其化合物 (以 Cr 计) ①	600	1000
砷及其化合物 (以 As 计)	75	75
铜及其化合物 (以 Cu 计) ②	250	500
锌及其化合物 (以 Zn 计) ②	500	1000
镍及其化合物 (以 Ni 计) ②	100	200

① 铬的控制标准适用于一般含六价铬极少的具有农用价值的各种污泥, 不适用于含有大量六价铬的工业废渣或某些化工厂的沉积物

② 暂作参考标准

表 3 《城镇垃圾农用控制标准》(GB 8172-87)

项目	标准限值
总镉 (以 Cd 计)	≤3 mg/kg
总汞 (以 Hg 计)	≤5 mg/kg
总铅 (以 Pb 计)	≤100 mg/kg
总铬 (以 Cr 计)	≤300 mg/kg
总砷 (以 As 计)	≤30 mg/kg
总钾 (以 K ₂ O 计)	≥1.0%

表 4 《农用粉煤灰中污染物控制标准》(GB8173-87)

干粉煤灰

单位: mg/kg

项目	最高允许含量	
	在酸性土壤上 (PH<6.5)	在中性和碱性土壤坑壤上 (PH≥6.5)
总镉 (以 Cd 计)	5	10
总砷 (以 As 计)	75	75
总钼 (以 Mo 计)	10	10
总硒 (以 Se 计)	15	15
总镍 (以 Ni 计)	200	300
总铬 (以 Cr 计)	250	500
总铜 (以 Cu 计)	250	500
总铅 (以 Pb 计)	250	500

表 5 浸出毒性鉴别标准值 (GB 5085.3-2007)

危害成分项目	浸出液中危害成分浓度限值 (mg/L)
铜 (以总铜计)	100
锌 (以总锌计)	100
镉 (以总镉计)	1
铅 (以总铅计)	5
总铬	15
汞 (以总汞计)	0.1
铍 (以总铍计)	0.02
钡 (以总钡计)	100
镍 (以总镍计)	5
砷 (以总砷计)	5
硒 (以总硒计)	1
总银	5

表 6 《危险废物填埋污染控制标准》(GB18598-2001)

项目	稳定化控制限值 (mg/L)
铅 (以总铅计)	5
镉 (以总镉计)	0.50
总铬	12
铜及其化合物 (以总汞计)	75
锌及其化合物 (以总锌计)	75
铍及其化合物 (以总铍计)	0.20
钡及其化合物 (以总钡计)	150
镍及其化合物 (以总镍计)	15
砷及其化合物 (以总砷计)	2.5

表 7 《生化垃圾填埋场污染控制标准》(GB16889-2008)

(1) 浸出液污染物浓度限值

污染物项目	浓度限值 (mg/L)
铜	40
锌	100

铅	0.25
镉	0.15
铍	0.02
钡	25
镍	0.5
砷	0.3
总铬	4.5
硒	0.1

(2) 现有和新建生活垃圾填埋场水污染物排放浓度限值和特别排放限值

控制污染物	排放浓度限值	污染物排放监控位置
总镉 (mg/L)	0.01	常规污水处理设施排放口
总铬 (mg/L)	0.1	常规污水处理设施排放口
总砷 (mg/L)	0.1	常规污水处理设施排放口
总铅 (mg/L)	0.1	常规污水处理设施排放口

在国外，一些国家也制定了有关固体废物的相关控制标准和检测方法，美国的《固体废弃物试验评价手册》(SW-846)是一套最完整的关于废弃物的试验评价方法体系。日本于1996年出版了《产业废弃物分析手册》。

就整个监测技术方法体系而言，虽然我国固体废物的监测取得了一定的进展，但仍存在许多问题，目前没有颁布有关固体废物监测方法的国家或行业标准，对于固体废物中金属元素的分析方法采用的是《危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别》中附录所规定的方法。按照《国家环境保护“十二五”计划》，要推进固体废物安全处理处置，实现固体废物的科学管理和无害化处置，必须开展固体废物在各环节的常规环境监测和实验室分析试验，并逐步建立并形成完整的固体废物监测分析的技术体系，使我国具备全面执行固体废物相关法规和标准的监测技术支撑能力。

2.3 污染物分析方法的最新进展

2.3.1 固体废物的采样制样方法

固体废物的采样方法直接影响固体废物监测结果的代表性和准确性。我国于1998年公布了“工业固体废物采样制样技术规范”(HJ/T20-1998)。该规范规定了固体废物的采集方法以及样品的风干、破碎、筛分、混合和缩分等制样程序。但该标准中没有包括固体废物样品的制备对粒径的要求、全量分析用试液的制备、浸出试验用试液的制备以及分析试液的前处理的方法等。国内外在该方面的研究进展如下：

2.3.1.1 对粒径的要求

目前国内外对固体废物制样时粒径的要求尚无统一的规定。美国EPA规定将采集

到的有代表性的固体废物样品风干后，若粒径大于 9.5mm 或表面积小于 3.1cm²/g，则应进行粉碎、过筛，直至粒径不大于 9.5mm。日本 JIS 规定当固体废物粒径小于 5mm 时，样品可以直接供浸出毒性试验用，大于 5mm 时，采集的原样应进行经风干、粉碎、过筛，取粒径 0.5~5mm 部分作为浸出毒性试验用样品。中国医科院等单位编写的《工业废渣监测检验方法》规定将风干样品研磨至全量通过 100 目筛；当分析废渣中痕量金属成分时，要求样品粒径不得大于 0.1mm，即全量通过 150 目筛。《工业固体废物有害特性试验与监测分析方法》（试行本）中规定固体废物样品粒径为 5mm，与日本 JIS 规定相同。中国环境监测总站在“八五”期间，曾就固体废物试样应粉碎至何种程度开展过初步研究，基本结论是固体废物样品粒径 40 目左右比较合适。我国目前的《农用污泥中污染物控制标准》、《城镇垃圾农用控制标准》和《农用粉煤灰中污染物控制标准》中参照的监测方法分别为《农用污泥监测分析方法》、《城镇垃圾农用监测分析方法》和《农用粉煤灰监测分析方法》，这三种方法均要求样品过 100 目的尼龙筛。《土壤和固体废弃物监测分析技术》对于污泥的消解，使用的是 100 目尼龙筛。

2.3.1.2 分析试液的制备

目前，固体废物中痕量金属测定的样品制备方法主要有两种，一种是固体废物的酸浸出法，另一种是固体废物样品全溶解方法。浸出毒性是评价固体废物可能造成环境污染，特别是水环境污染的重要指标，既可用于固体废物有害特性的鉴别，又可用于污染源、堆放场及填埋场的环境影响评价。我国目前制定的固体废物鉴别标准全部是基于以浸出毒性为特征的危险废物鉴别，并没有固体废物中金属元素全溶解的鉴别标准。我国危险废物鉴别方法标准规定的固体废物浸出毒性浸出方法有四种：《固体废物 浸出毒性浸出方法 翻转法》（GB5086.1-1997）、《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）、《固体废物 浸出毒性浸出方法 水平振荡法》（HJ577-2009）。四种方法的适用范围是不同的，翻转法适合于固体废物中无机物（氰化物和硫化物等不稳定污染物除外）的浸出毒性鉴别。水平振荡法适用于评估在受到地表水和地下水浸沥时，固体废物及其他固态物质中无机污染物（氰化物和硫化物等不稳定污染物除外）的浸出风险。硫酸硝酸法适用于固体废物及再利用产物以及土壤中有机物和无机物的浸出毒性鉴别。醋酸缓冲溶液法适用于固体废物及再利用产物中有机物和无机物的浸出毒性鉴别，不适用于氰化物的浸出毒性鉴别。在浸出试验中，一般规定固液比为 1:10，对某些含水较高的废物首先需测定水分含量，经校正后进行固液比的调整。使用浸出过程中对于容器的容积，通常以混合液占总容积一半为宜，振荡时间，从 6-48h 不等。有关浸出方法、浸出溶剂的选择等条件详见表 8、表 9。

表 8 国内的浸出试验标准

试验方法	翻转法 GB 5086.1	硫酸硝酸法 HJ/T299	醋酸缓冲溶液法 HJ/T300	水平振荡法 HJ577
样品量 /g	试样干基重量为 70.0g	150~200g	75~100g	100 g
液固比	10: 1	10: 1	20: 1	10;1
浸提剂	去离子水或同等 纯度的蒸馏水	质量比为2: 1的浓 硫酸和浓硝酸混 合液加入试剂水 中,使PH为3.20± 0.05	浸提剂1#: 加5.7ml 冰 醋酸至500ml 试剂水 中,加64.3ml 1mol/L 氢氧化钠,稀释至1L。 配制后溶液的pH 值应 为4.93±0.05。 浸提剂2#: 用试剂水稀 释17.25ml 的冰醋酸 至1L。配制后溶液的pH 值应为2.64±0.05。	去离子水或同等纯 度的蒸馏水
pH值		3.20±0.05	4.93±0.05/2.64± 0.05	
接触 时间/h	18	18±2	18±2	8
温度	室温	23±2° C	23±2° C	室温
提取条 件	翻转振荡转速为 30±2r/min	翻转振荡转速为 30±2r/min	翻转振荡转速为 30±2r/min	振荡频率 110±10次/min
液固分 离	0.45um微孔滤膜 或中速蓝带定量 滤纸,加压或真空 过滤,难过滤的也 可采用离心分离 装置	0.6-0.845um微孔 滤膜或玻纤滤膜, 压力过滤(真空过 滤器或正压过滤 器)	0.6-0.8um微孔滤膜或 玻纤滤膜,真空过滤或 正压过滤	0.45um微孔滤膜
浸提次 数	1	1	1	1
制样 标准	按附录A有关生活 垃圾进行制样采 样	样品颗粒过9.5mm 孔径的筛	样品颗粒过9.5mm孔径 的筛	样品颗粒过3mm孔径 的筛

注 1: 各方法适用范围:

《GB 5086.1-1997 固体废物 浸出毒性浸出方法 翻转法》: 主要适用于固体废物中无机污染物的浸出毒性鉴别。

《HJ/T299-2007 固体废物 浸出毒性浸出方法 硫酸硝酸法》: 本方法以硝酸/硫酸混合溶液为浸提剂, 模拟废物在不规范填埋处置、堆存、或经无害化处理后废物的土地利用时, 其中的有害组分在酸性降水影响下, 从废物中浸出而进入环境的过程。

《HJ/T300-2007 固体废物 浸出毒性浸出方法 醋酸缓冲溶液法》: 本方法以醋酸缓冲溶液为浸提剂, 模拟工业废物在进入卫生填埋场后, 其中的有害组分在填埋场渗滤液的影响下, 从废物中浸出的过程。

注2: 关于《HJ/T300-2007固体废物 浸出毒性浸出方法 醋酸缓冲溶液法》中浸提剂的选择:

取5.0g 样品至500ml 烧杯或锥形瓶中, 加入96.5ml 试剂水, 盖上表面皿, 用磁力搅拌器猛烈搅拌5min, 测定pH, 如果pH<5.0, 用浸提剂1#; 如果pH>5.0, 加3.5ml 1M盐酸, 盖上表面皿, 加热至50℃, 并在此温度下保持10min。将溶液冷却至室温, 测定pH, 如果pH<5.0, 用浸提剂1#; 如果pH>5.0, 用浸提剂2#。

表 9 国外采用的典型浸出方法

试验方法	日本浸出 试验方法	美国浸出试验方法			法国浸出试 验方法 MWE P法
		EPA 法	ASTM-A 法	TCLP 法	
样品量/g	50	100	350	100	100
液固比	10: 1	20: 1	4: 1	20: 1	10: 1
浸提剂	HCl 或 NaOH	0.5mol/L 乙 酸盐缓冲溶 液	去离子水	0.1mol/L 乙 酸盐缓冲溶 液	去离子水
PH 值	5.8-6.3	4.8-5.2		5	4.5
接触时间/h	6	24	48	18	24
温度	室温	室温	室温	室温	室温
混合方法	振荡	搅拌	振荡	翻转	振荡
液固分离	0.45um 滤膜 过滤或离心 过滤	0.45um 滤膜 过滤	0.45um 滤膜 加压或真空 过滤	0.45um 滤膜 加压或真空 过滤	
浸提次数	1	1	1	1	1

注: 各方法适用范围: 日本政府 1973 年公布的浸出试验方法是一个具有法律性质的间歇试验方法, 主要用于有害特性鉴别及分类, 并根据试验结果选择处理处置方法。

美国 EPA 法, 其作用是为了以特定条件下的浸出结果为依据, 鉴定废物是否属有害废物, 试验的重点是强调实验室再现性和适用性, 而不是力求反映具体的处置条件, 进行环境影响评价。

ASTM-A 法主要用于固体废物的有害特性鉴别。

TCLP 法, 即毒性特征浸出程序是美国环保局研究与发展办公室/固体废物办公室研究提出的。该法有立法含意, 用于有害特性鉴别, 评价某种工业固体废物与城市垃圾共处置时产生毒性浸出液的可能性。该法采用的是美国标准局建议的翻转式混合浸出设备。根据美国多家实验室间对各种浸出方法的评价试验结果, 这种搅拌方式能使废物样品同浸提剂均匀混合, 试验结果的再现性较好。

2.3.1.3 固液分离方法

目前固液分离的方法主要有过滤法和离心法, 具体信息详见表 8、表 9。

2.3.1.4 分析试液的前处理方法

目前国内外采用的前处理方法主要为微波辅助酸消解法。中国环境监测总站在

“八五”期间，曾就微波辅助酸消解方法与现在国内外常用的敞口酸消解和高压釜酸消解方法进行了比较研究，结果表明微波辅助酸消解法与高压釜酸消解方法所获得的分析结果有良好的可比性。并且具有快速、试剂用量少、挥发性成分不易逸失、很少产生二次污染等特点。

我国最新的固体废物前处理方法为《GB 5085.3-2007 危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别》附录S 固体废物-金属元素分析的样品前处理 -微波辅助酸消解法，该方法是将45ml固体废物浸出液和浓硝酸定量地加入密封消解罐中，在设定的时间和温度下微波加热，消解后经过滤或离心后按一定的体积稀释，然后选择适当的分析方法进行测试。美国《固体废弃物试验评价手册》中适用于固体废物浸出液样品的微波辅助酸消解前处理方法为EPA3015，该方法原理与GB 5085.3-2007 相同。《固体废弃物试验评价手册》中适用于固体废物固体样品溶解的前处理方法为EPA3051和EPA3052，其中EPA3051方法是将少于0.5g的固体样品与浓硝酸定量的加入密封消解罐中，在设定的时间和温度下微波加热，消解后经过离心或过滤后按一定体积稀释后选择适当的方法进行测试。EPA3052方法与EPA3051方法有所差别，它是对固体样品进行完全溶解的方法，其中包括消解包含在土壤晶格中的金属元素，该方法是将少于0.5g的固体样品与浓硝酸、氢氟酸（若样品含有较高的有机物质，可加入适量的双氧水）定量地加入到密封消解罐中，在设定的时间和温度下微波加热，消解后经过离心或过滤后按一定体积稀释后选择适当的方法进行测试。

2.3.2 分析方法

目前我国固体废物中金属元素分析方法见表10。

表10 国内相关标准方法

标准编号	标准名称	标准内容
GB 5085.3-2007 附录 A	固体废物 元素的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法	适用于固体废物和固体废物浸出液中银、铝等元素的电感耦合等离子体原子发射光谱法测定
GB 5085.3-2007 附录 B	固体废物 元素的测定 电感耦合等离子体质谱法	适用于固体废物和固体废物浸出液中银、铝等元素的电感耦合等离子体质谱法测定
GB 5085.3-2007 附录 C	固体废物 金属元素的测定 石墨炉原子吸收光谱法	适用于固体废物和固体废物浸出液中银、砷等元素的石墨炉原子吸收法测定
GB 5085.3-2007 附录 D	固体废物 金属元素的测定 火焰原子吸收光谱法	适用于固体废物和固体废物浸出液中银、铝等元素的火焰原子吸收光谱测定
GB 5085.3-2007 附录 E	固体废物 砷、锑、铋、硒的测定 原子荧光法	适用于固体废物中砷、锑、铋、硒的原子荧光法测定
15555.2-1995	固体废物 镉、铜、铅、锌的测定 原	适用于固体废物浸出液中镉、铜、铅、

	子吸收分光光度法	锌的测定
15555.3-1995	固体废物 砷的测定 二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法	适用于固体废物浸出液中砷的测定
15555.5-1995	固体废物 总铬的测定 二苯碳酰二肼分光光度法	适用于固体废物浸出液中总铬的测定
15555.6-1995	固体废物 总铬的测定 直接吸入火焰原子吸收分光光度法	适用于固体废物浸出液中总铬的测定
15555.8-1995	固体废物 总铬的测定 硫酸亚铁铵滴定法	适用于固体废物浸出液中总铬的测定
15555.9-1995	固体废物 镍的测定 直接吸入火焰原子吸收分光光度法	适用于固体废物浸出液中镍的测定
15555.10-1995	固体废物 镍的测定 丁二酮肟分光光度法	适用于含镍废渣浸出液中镍的测定

3 国内外相关分析方法研究

3.1 主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究

3.1.1 美国 EPA 的金属元素分析方法

在美国 EPA 的固体废物的分析方法体系中，金属元素的分析方法主要有 6 种：

- a. 等离子体发射光谱法 (ICP)。
- b. 直接吸入火焰原子吸收光谱法 (FLAAS)，如美国 EPA 的方法 7020 测 Al；方法 7190 测 Cr；方法 7950 测 Zn 等。
- c. 石墨炉原子吸收光谱法 (GFAAS)，如 EPA7081 测 Ba；EPA7191 测 Cr。
- d. 氢化物发生原子吸收光谱法 (HGAAS)，如 EPA7061A 测 As；EPA7741 测 As。
- e. 冷蒸气原子吸收光谱法 (CVAAS)，如 EPA7074 和 7471 测 Hg。
- f. 电感耦合等离子体质谱法 (ICP-MS)，如 EPA6020，其应用的重点是监控因为有害废弃物处理所可能造成的地下水、地表水、工业污水、固体废弃物的水浸出样等。

3.1.2 日本的金属元素分析方法

在日本的固体废物的分析方法体系中，金属元素测定分析技术主要有 5 种：

- a. 分光光度法 (SP 法)。
- b. 火焰原子吸收法 (FLAAS)。
- c. 石墨炉原子吸收法 (GFAAS)。
- d. 等离子体发射光谱法 (ICP)。
- e. 电感耦合等离子体质谱法 (ICP-MS)。

目前，并没有查到针对固体废物浸出样品的 ISO 方法，但针对地下水、地表水等样品的 ISO17294-1: 2006 方法可以作为分析方法及其干扰消除方法予以借鉴。

3.2 国内相关分析方法研究

我国目前固体废物中金属元素的测定主要是基于以浸出毒性为特征的危险废物鉴别，分析方法采用火焰原子吸收光谱技术（FLAAS）、石墨炉原子吸收光谱技术（GFAAS）、氢化物发生原子吸收光谱技术（HGAAS）、氢化物发生原子荧光光谱技术（HGAFS）、ICP 发射光谱技术（ICP）和 ICP-MS 技术。近年来，ICP-MS 分析技术有了飞跃的发展，由于具有多元素同时测定的能力、干扰少以及高的检测灵敏度等优点，在金属元素分析中的应用越来越广。

我国目前对分析溶液的制备方法主要采用敞口酸消解技术、高压釜酸分解技术和微波辅助酸溶解技术，试液主要采用单酸或混酸消解的前处理方法并结合其他分离技术来获得。我国学者在分析溶液的制备方法上做了大量的比较实验，并借鉴了很多国外的综述性文章和论述，证明微波消解的溶样效果最好，具有以下优点：① 溶样方便快捷，几乎不需人员照看；② 试剂用量少，很少二次污染；③ 待测成分不易损失且少有交叉污染；④ 可用于不同的样品，其分析数据与高压釜密闭酸消解方法所得数据具有良好的可比性。对于酸体系的选择，我国目前常用的有：① HCl 或 HNO₃ ② HNO₃-HClO₄ ③ HNO₃-H₂SO₄。

4 标准修订的基本原则和技术路线

4.1 标准修订的基本原则

- （1）方法的检出限和测定范围满足相关环保标准和环保工作的要求。
- （2）制订的方法应与国际固体废物检验方法接轨，参考国际固体废物检验标准方法。
- （3）广泛征求、采纳使用者的意见。
- （4）方法准确可靠，满足各项方法特性指标的要求。
- （5）方法具有普遍适用性，适合我国国情，可操作性强，易于推广使用。

4.2 标准的适用范围和主要技术内容

根据调研，我们发现我国目前尚未发布有关固体废物和固体废物浸出液中金属元素的 ICP/MS 的测定方法，为此本标准以开发适用于固体废物和固体废物浸出液中两种基体中银（Ag）、砷（As）等 17 种金属元素的测定。

本标准的主要技术内容为有三点，一是确定消解方法，包括消解体系、酸用量、消解程序和赶酸温度；二是通过实验分析，优化测定条件，确定各项关键技术指标如仪器技术参数、测元素质量数、方法检出限、精密度、准确度和适用范围等；三是通过通过标准参考物质实验和外部实验室验证试验确定本方法的准确性和再现性；用合理的统计检验技术确认外部实验室验证试验结果的准确性。

4.3 标准修订的技术路线

本标准引用固体废物《浸出毒性浸出方法 硫酸硝酸法》(HJ/T 299)、《固体废物浸出毒性浸出方法 醋酸缓冲溶液法》(HJ/T 300)对固体废物进行浸出处理,引用《工业固体废物采样制样技术规范》(HJ/20)对固体废物全消解样品进行前处理。然后参照 EPA3015, EPA3051 对浸出液样品和全消解样品进行微波辅助酸消解,消解过后参照 EPA6020 方法对消解后样品进行 ICP-MS 分析,质量控制及干扰消解参照相应的 EPA 方法。在标准编制过程中着重于从样品采集、仪器分析到数据处理整个过程的质量保证和质量控制。注重标准方法的可操作性与实用性,按照工作流程叙述,力求条理清晰、文字简洁。技术路线见图 1。

5 方法研究报告

5.1 方法研究的目标

根据我国目前已颁布的固体废物控制标准和危险废物的控制标准确定污染物,参照 EPA 3015、EPA3051 和 EPA6020,对样品的预处理方法、分析测定条件进行优化完善,通过实验和验证确定方法的可行性和适用性。

5.2 适用范围

根据我国最新的危险废物鉴别标准和污染物控制标准(《农用污泥中污染物控制标准》、《农用粉煤灰中污染物控制标准》、《城镇垃圾农用控制标准》、《生活垃圾填埋场污染控制标准》),参照美国 EPA6020,确定本标准适用于固体废物中痕量锌、铜、铅、镉、铬、铍、钡、镍、银、砷、硒和钼的测定。结合“国家环境保护标准开题论证会纪要”,在适用范围中增加了锰、钒、铈、铈、锆五种元素。

由于目前我国固体废物的控制标准主要有全量的控制标准和浸出液的控制标准,因此本标准针对这两种基体进行方法的研究,建立适合固体废物和固体废物浸出液的 ICP/MS 的测定方法。

5.3 规范性引用文件

本标准作为规范性引用文件引用了 7 个标准和规范。其中《工业固体废物采样制样技术规范》(HJ/T 20)用于固体废物的采样和制样。《危险废物鉴别技术规范》(HJ/T 298)主要用于固体废物危险性鉴别中样品的采集和检测结果的判断。对于固体废物浸出液的制备方法,根据固体废物检测的目的和用途,可以选择 GB5086.1、HJ 557、HJ/T 299 和 HJ/T 300 制备浸出液,这几种方法基本涵盖不同的用途,由于本标准为监测方法标准,根据开题论证会的要求,本标准对浸出液的制备可直接引用上述四种方法,不再对浸出方法进行研究。对全消解的固体废物需要进行水分的测定,目前尚未有单独测定固体废物水分的方法,在 HJ557、HJ/T 299 和 HJ/T 300 中均有含水率的

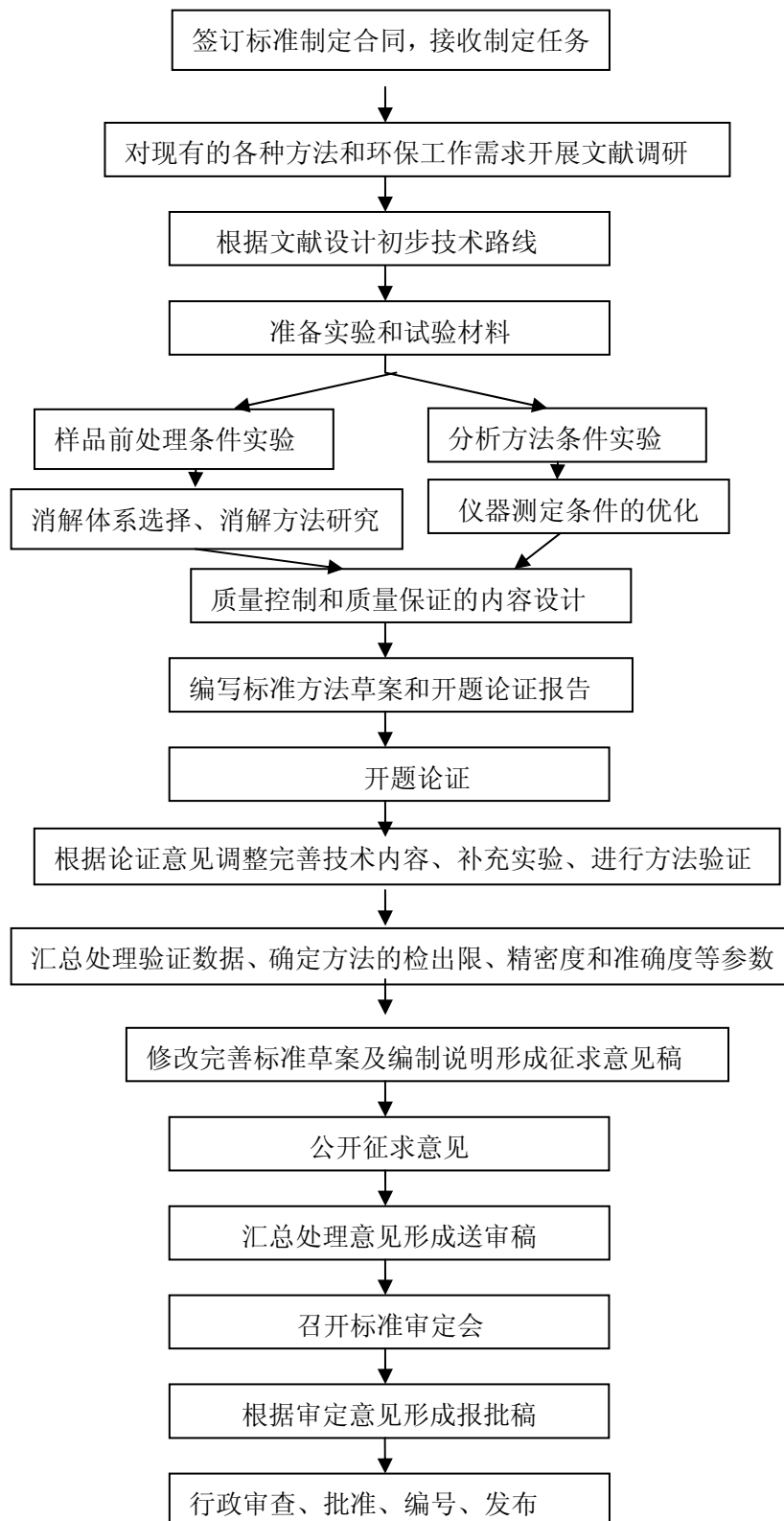


图 1 标准技术路线

测定，三个方法测定含水率几乎与 HJ613 相同，这说明 HJ613 也适用于固体废物含水率的测定，但 HJ613 作为单独的方法对测定过程规定的更细，为此本标准引用了 HJ613 做为固体废物含水率的测定方法。

5.4 方法原理

本方法使用的分析方法是 ICP/MS，即利用等离子体炬焰将待测元素变成带正电荷的离子，利用质谱的质荷比进行定性。总的方法原理描述为样品经制备后，采用电感耦合等离子体质谱仪测定，样品溶液经雾化后由载气送入 ICP 炬焰中，经过蒸发、解离、原子化、电离等过程转化为带正电荷的正离子，经离子采集系统进入质谱仪，质谱仪根据质荷比进行分离。对于一定的质荷比，质谱峰面积与进入质谱仪中的离子数成正比，通过测量质谱的峰面积来测定样品中元素的浓度。

5.5 干扰和消除

利用无机质谱测定金属元素，主要的干扰有两种，分别是质谱型干扰和非质谱型干扰。

5.5.1 质谱型干扰

质谱型干扰主要包括同量异位素重叠干扰、多原子离子重叠干扰、氧化物和双电荷干扰等。消除同量异位素的干扰可以采取选用次灵敏度的质量数或使用数学方程式

进行校正或在分析前对样品进行化学分离。但最主要的方法是使用数学方程式的方法消除干扰，为此本标准参照 EPA6020 方法给出。在附录 B-1 中给出主要干扰校正方程。

多原子离子重叠干扰是样品本身和等离子体本身中未完全分解的分子发生电离等，在离子化时相互结合，形成多原子离子。在实际分析中，只有少数的这种离子才会产生严重的干扰效应。多原子离子干扰可以利用校正方程、仪器优化以及碰撞反应池技术加以解决。由于碰撞反应池是 ICP-MS 仪器的选用配件，为了扩大该方法的适用范围，本方法采用优化仪器条件和干扰方程消除此类干扰。

氧化物和双电荷干扰，是由于样品基体不完全解离或由于在等离子体尾焰中解离元素再结合而产生的，通过调节仪器参数可以降低影响。

5.5.2 非质谱型干扰

非质谱型干扰主要包括基体抑制干扰、空间电荷效应干扰、物理效应干扰等。非质谱型干扰程度与样品基体性质有关，通过内标法、仪器条件最佳化等措施可以消除，本标准给出了常用内标元素参见附录 B 中表 B-2。

所有分析都应使用内标标准化来校正仪器漂移和物理干扰。EPA6020 中推荐的内标元素有 ${}^6\text{Li}$ ， ${}^{45}\text{Sc}$ ， ${}^{89}\text{Y}$ ， ${}^{103}\text{Rh}$ ， ${}^{115}\text{In}$ ， ${}^{159}\text{Tb}$ ， ${}^{165}\text{Ho}$ ， ${}^{74}\text{Ge}$ ， ${}^{209}\text{Bi}$ 。其中 ${}^6\text{Li}$ ， ${}^{89}\text{Y}$ ， ${}^{209}\text{Bi}$ 在环境

样品中可能出现,⁴⁵Sc 存在多原子离子 CO₂H⁺的干扰,¹¹⁵In 与 ¹¹⁵Sn 存在同重异素体干扰,¹⁵⁹Tb, ¹⁶⁵Ho 和 ⁷⁴Ge 虽然不存在如上干扰,但属于放射性元素,不易获得,¹⁰³Rh 不存在上述干扰,且属于比较常见元素,是目前比较常用的内标元素。在内标的选择上,根据质量数相近的原则,建议选用 ⁶Li, ¹⁰³Rh, ²⁰⁹Bi 作为内标元素,但在使用 ⁶Li 和 ²⁰⁹Bi 时,应考虑其在环境样品中的浓度,必要时可以增大 ⁶Li 和 ²⁰⁹Bi 的浓度,使样品本身存在的 ⁶Li 和 ²⁰⁹Bi 的浓度可忽略。

5.6 试剂和材料

由于 ICP/MS 是灵敏度很高的分析方法,因此 ICP/MS 使用的水和酸均要求纯度很高,实验证明,只有优级纯以上的化学试剂才能满足要求,实验用水为新制备的去离子水。

金属元素的标准可以通过纯金属或金属盐来配制,也可以购买各元素的有证标准溶液。由于单独配制各种金属非常麻烦,并且配制后需要进行溯源,目前有证标准溶液可以方便的得到,因此本标准没有写出单独使用纯金属或金属盐配制标准贮备液的方法,而只写出如何通过稀释标准溶液的方法。

根据 EPA6020a 方法的要求,用于配制 ICP/MS 标准溶液的酸度最好不超过 2%硝酸,因为酸度过高将会缩短仪器接口的寿命或增加同量异位素重叠干扰的程度。为此本标准选用 1%硝酸作溶剂。根据 EPA6020a 的要求,氩气的纯度不低于 99.99%。

5.7 仪器和设备

5.7.1 电感耦合等离子体质谱仪。

对仪器的要求,EPA6020a 要求能够扫描的质量范围为 6~240 amu,在 10%峰高时分辨率应优于 1.0 amu。EPA10-3.5 要求质量范围为 5~250 amu,分辨率在 5%峰高处,至少能分辨 1amu。作为同类方法,本标准按照 EPA6020a 提出了仪器的要求。

5.7.2 微波消解装置:具有可编程控制功能,可对温度和时间(升温时间和保持时间)进行全程监控;具有安全防护机制。

对于微波消解仪的功率要求,在 GB5085.3-2007 中要求输出功率为 1000-1600W,EPA3052《硅质和有机基体的微波辅助酸溶》中说明一般微波消解的输出功率为 600-1200W。目前市场上国内外微波消解其功率均能达到 1400W 以上。因此本标准要求的微波消解仪功率在 1400 以上,消解时使用 1600W。

5.7.3 分析天平:精度 0.1000g。

5.7.4 消解罐:聚四氟乙烯 PFA 或同等材质,可抗压、耐酸和耐腐蚀,具有泄压功能。

5.7.5 尼龙筛:(0.15mm)100 目。

我国目前的《农用污泥中污染物控制标准》、《城镇垃圾农用控制标准》和《农用粉煤灰中污染物控制标准》中参照的监测方法分别为《农用污泥监测分析方法》、《城

镇垃圾农用监测分析方法》和《农用粉煤灰监测分析方法》，这三种方法均要求样品过 100 目的尼龙筛。《土壤和固体废弃物监测分析技术》对于污泥的消解，使用的也是 100 目尼龙筛。因此，本标准采用 100 目尼龙筛对全消解样品进行预处理。

5.7.6 小口试剂瓶：聚四氟乙烯或聚丙烯瓶，螺旋封口，容积 125-250 ml。

5.7.7 一般实验室常用仪器和设备。

5.8 样品

5.8.1 采集与保存

采样点和采样方法按照《工业固体废物采样制样技术规范》HJ/20 和《危险废物鉴别技术规范》HJ/T 298 的要求进行，见 5.3。

固体样品分析前不需要处理，只需在 4℃ 保存。用于金属分析的浸出液在贮存之前应用硝酸酸化至 pH<2，于 4℃ 下保存。

5.8.2 试样的制备

本标准的试样制备包括两种方法，一种是将固体废物进行全消解，另一种是先将固体废物进行浸出，制成浸出液，再进行消解和测定。由于本标准的题目是微波辅助酸消解，因此其消解方法主要使用微波消解的方式。

5.8.2.1 浸出液的制备

目前浸出液的制备有两种方式和三种提取剂，两种方式为翻转震荡和水平震荡，提取剂主要有水、硫酸硝酸混合溶液和醋酸缓冲溶液三种，现已有的标准有 4 个，各方法具体的用途见 2.3.1.2。本标准全部引用了 4 个标准作为浸出液的制备方法。

5.8.2.2 全消解试样的制备

全消解试样的制备参照《农用污泥监测分析方法》、《城镇垃圾农用监测分析方法》和《农用粉煤灰监测分析方法》和《土壤和固体废弃物监测分析技术》将风干后的样品，用有机玻璃棒或木棒碾碎后过 100 目尼龙筛，备用。

5.9 实验部分

5.9.1 固体废物样品全消解/微波辅助酸溶

5.9.1.1 酸体系的选择

参照 EPA3051、EPA3052 方法，选择不同酸体系对 GSS-1、GSS-3 和 ISS-1 铬渣三种有证标准物质进行测定，测定结果与标准值比值的回收率见表 12。

由表 12 可知，对于 GSS-1、GSS-3 样品，大部分元素使用 HNO₃、HCl、H₂O₂ 体系，消解后的回收率差异不明显；使用加入 HF 的酸体系，会增加一些元素的浓度值。对于铬渣样品，所测元素在 HNO₃ 和 HNO₃-HCl 体系中消解效果较好。

元素 V 虽然在各种酸体系下测定结果无差异，但是却偏离标准值，测定值只达到了真值的 50%。由于在铬渣中 Cr 浓度非常高，是 V 浓度的 86.8 倍，为此，编制组对不同浓度下 Cr 对 V 测定值的影响进行试验，试验方法是对铬渣样品中的 V、Cr 同时

测定和单独进行 V 的测定，V 的测定结果如表 13 所示。

表 13 铬渣中 V 的测定结果 单位: mg/kg

测定方式	第一次	第二次	第三次	V 的标准值
V、Cr 同时测定	153	167	175	370
V 单独测定	160	172	170	370

由表 13 可知，在 Cr 浓度过高时，无论是单独测定 V 还是与 Cr 同时测定，V 的测定值均受到影响。

为了试验 Cr 浓度对 V 的影响，分别在 1000 $\mu\text{g/L}$ 的 Cr 标准中，加入不同浓度的 V 标准溶液，即 Cr 与 V 在不同浓度倍数下，V 的测定值与真值的比较结果见表 14。

表 14 V 在与 Cr 在不同浓度倍数时的测定值 单位: $\mu\text{g/L}$

Cr/V 倍数	125	40	25	10	5	1
V 测定值	-8	3.42	22.4	118	186	1167
V 真值	8	20.0	40.0	120	200	1000
V 回收率%	0	17	56	98	93	117

由表 14 可知，当 Cr 的浓度为 V 的 25 倍以上时，V 的测定结果明显偏低。

使用 GSS-3 标准样品，对其中的 V 进行测定，然后参考铬渣中 Cr 与 V 的浓度比值，向 GSS-3 消解溶液中加入 Cr，V 的测定结果见表 15。

表 15 GSS-3 中加入 Cr 标准溶液后 V 的测定值 单位: mg/kg

Gss-3 中 V 测定值	33	32	32
加入 Cr 后 Gss-3 中 V 测定值	<0	<0	<0

由以上结果可知，高浓度的 Cr 对 V 的测定有抑制作用。Cr 电离能为 6.765，V 的电离能 6.74，Cr 对 V 的抑制作用主要是空间电荷效应的影响，离子在离开截取锥向质量分离器飞行的过程中，由于只剩下带正电荷的离子，同种电荷离子相互排斥，质量数较轻的同位素离子受排斥力作用而容易丢失，引起信号减弱；而质量数较大的离子在排斥力作用下仍能保持在飞行的路线上而产生较强的信号。与 Cr 相比，V 的质量数较轻，因此在高浓度 Cr 的存在下，会使 V 的离子信号减弱，因此 ISS-1 铬渣标准样品中 V 的测定值会较低。

综合表 12 的试验结果，对于加入 HF 的体系，虽然消解效果较好，但考虑到由于 HF 一般用于破坏土壤、沉积物中矿物晶格，使其释放出晶格中重金属，而包含在硅酸盐晶格中的这部分金属元素在自然环境中不参与迁移转化，且 ICP-MS 的雾化器、炬管等多为石英材质，氢氟酸的存在会损害仪器，故在消解时不使用 HF。

而对于加入 H_2O_2 的体系，其消解效果与不加 H_2O_2 的没有较大差异，且过氧化氢可能会在易氧化材料表面快速和剧烈的反应，因此，如果样品中可能包含大量的易氧化的有机成分则不能加入过氧化氢。所以，考虑在保证消解效果的前提下，使用尽量少的

酸种类，有利于控制样品的空白等因素。因此，我们进一步对不同基体的固体废物

表 12 铬渣、GSS-3、GSS-1 在不同酸体系测定结果

单位：%

	HNO ₃			HNO ₃ - HCl			HNO ₃ - HCl -H ₂ O ₂			HNO ₃ - HF			HNO ₃ -HF-HCl			HNO ₃ -HF -H ₂ O ₂		
	铬渣	GSS-1	GSS-3	铬渣	GSS-1	GSS-3	铬渣	GSS-1	GSS-3	铬渣	GSS-1	GSS-3	铬渣	GSS-1	GSS-3	铬渣	GSS-1	GSS-3
Be	/	63	90	/	73	93	/	63	91	/	74	102	/	72	107	/	70	90
B	/	33	40	/	42	42	/	46	43	/	67	65	/	22	67	/	60	62
V	42	83	95	40	105	103	45	69	110	42	88	112	40	80	102	39	75	115
Cr	82	77	92	85	74	94	63	67	90	88	83	92	85	66	101	85	60	93
Mn	105	117	110	94	93	100	85	64	92	90	88	110	80	83	115	80	88	117
Co	-	115	115	/	120	112	/	61	115	/	89	106	/	80	110	/	75	115
Ni	84	115	90	106	87	108	85	79	111	97	95	115	83	96	117	83	90	120
Cu	107	105	93	110	108	92	82	78	90	111	91	92	79	92	95	108	88	93
Zn	88	114	95	113	116	95	71	68	95	90	100	101	89	102	105	101	111	106
As	/	98	99	/	140	95	/	68	123	/	96	90	/	66	119	/	80	96
Se	/	93	82	/	82	90	/	71	96	/	79	98	/	120	101	/	79	111
Mo	/	89	83	/	113	86	/	104	100	/	94	96	/	100	95	/	88	90
Ag	/	42	56	/	98	103	/	63	92	/	56	63	/	103	110	/	52	72
Cd	/	121	102	/	121	90	/	98	92	/	109	93	/	95	95	/	93	93
Sb	/	27	60	/	110	75	/	28	89	/	44	53	/	115	78	/	95	71
Ba	/	72	75	/	84	88	/	74	80	/	75	85	/	75	97	/	80	76
Tl	/	101	102	/	116	75	/	82	75	/	112	77	/	120	82	/	113	81
Pb	/	110	90	/	113	92	/	97	90	/	106	95	/	118	110	/	84	86

表 16 不同基体固体废物加标回收率测定结果

单位: mg/kg

元素	GSS-1		铬渣		污泥		氰化废渣		矿渣	
	硝酸	盐酸	硝酸	盐酸	硝酸	盐酸	硝酸	盐酸	硝酸	盐酸
Be	92	100	96	93	82	85	93	99	82	88
B	99	118	90	90	110	84	102	102	111	117
V	115	120	102	121	94	119	101	115	80	104
Cr	98	96	82	84	81	85	81	117	90	97
Mn	93	100	105	94	95	92	100	94	95	116
Co	118	119	107	104	103	119	116	98	90	94
Ni	102	79	87	107	89	95	118	102	98	93
Cu	104	105	111	110	92	91	101	81	90	88
Zn	103	103	88	91	93	92	95	77	96	89
As	104	127	102	198	111	113	101	98	102	140
Se	105	129	104	135	112	116	107	126	108	131
Mo	99	119	119	104	106	108	100	97	122	124
Ag	52	98	46	95	109	105	45	101	69	117
Cd	112	116	113	115	103	109	107	113	90	104
Sb	56	110	65	108	68	101	48	99	59	96
Ba	94	109	104	112	94	106	112	106	106	99
Tl	116	119	105	105	106	107	110	113	88	107
Pb	108	93	118	102	104	94	110	115	90	87

样品研究硝酸及硝酸-盐酸体系对加标回收率影响，结果见表 16。

由表 16 可知，大部分元素在两种介质中回收率均满足 EPA6020 加标回收率±25% 的要求。其中，Ag、Sb 只有在盐酸介质中回收率较好；As、Se 在盐酸介质和硝酸介质中回收率没有显著差异，但是在盐酸介质中，回收率偏高，这是因为在盐酸介质中，氯离子会干扰砷、硒的测定。

综合表 12 和表 16 的测定结果，选择硝酸-盐酸体系作为固体废物样品的消解体系，同时选择赶酸步骤降低氯离子浓度，以减少氯离子对砷、硒的干扰。另外，我国目前固废控制有三个方面的需求，一是固废是否属于危险废物，现有的危险废物控制标准是浸出液。二是固废堆放后或填埋能否造成环境危害，主要表现是固废堆放由于雨淋或水浸是否浸出物进入环境污染环境，此部分也是测定浸出液即可；但前两种尽管都是浸出液，但目的不同，使用的浸出方法是不同的。三是现有的固废控制标准如《农用污泥中污染物控制标准》、《农用粉煤灰污染物控制标准》和《城镇垃圾农用控制标准》，这几个标准是防止固体废物农用后污染土壤和被作物吸收后影响食品安全，因此这几个标准重点关注的重点是固废中有害元素能被作物利用，因此对应的监测方法应该是固废中有效态污染物的含量。因此消解方法就应该使用有效态的消解，对于在硅酸盐晶格内的金属，由于他们既不能被作物吸收，也不能污染环境，所以没有必要关注此部分的含量。

因此通过上面的分析我们认为使用浓硝酸+氢氟酸+高氯酸或硝酸+盐酸+氢氟酸的方法是不适合固体废物的测定。

综上所述，本标准选择硝酸-盐酸作为固体废物的消解体系。

5.9.1.2 酸度的影响及赶酸温度选择

使用标准溶液配制浓度均为 90μg/L 的混合标准溶液，进行赶酸温度的试验，实验结果见表 17。

表 17 赶酸温度对测定结果的影响 单位：μg/L

元素名称	不同温度对测定结果的影响		
	100℃	150℃	200℃
Be	85.2	83.5	83.4
B	87.4	89.6	76.7
V	82.0	82.2	81.1
Cr	88.6	88.8	88.2
Mn	88.3	87.5	86.8
Co	88.8	88.2	85.8
Ni	89.6	91.9	89.0
Cu	89.6	88.8	88.3

Zn	90.2	90.0	92.0
As	85.1	85.9	85.3
Se	83.5	83.5	82.8
Mo	89.4	89.4	87.5
Ag	83.5	83.4	82.4
Cd	82.6	82.5	83.7
Sb	88.9	82.5	33.7
Ba	88.8	89.4	87.7
Tl	83.0	81.7	82.7
Pb	89.1	88.2	87.1

由表 17 的结果可知，赶酸温度从 100℃升高到 200℃时，除 Sb 损失较大外，其余元素没有明显变化。因此，将赶酸温度设定为 150℃。

实际样品测定过程，由于使用敞口赶酸，温度不易控制，因此测定铋时，最好不赶酸。做其他金属元素时，为降低干扰和保护仪器应进行赶酸。砷、硒在不同基体、不同介质中回收率见表 11。

表 11 砷、硒在不同基体、不同介质中回收率比较

元素	GSS-1		铬渣		污水厂污泥		氰化废渣		矿渣	
	HNO ₃	HNO ₃ -HCl	HNO ₃	HNO ₃ -HCl	HNO ₃	HNO ₃ -HCl	HNO ₃	HNO ₃ -HCl	HNO ₃	HNO ₃ -HCl
砷	104	127	102	198	111	113	101	98	102	140
硒	105	129	104	135	112	116	107	126	108	131

5.9.1.3 酸用量的选择

为了保证消解后测试的样品酸度对测定结果无影响，使用 2%-20%的硝酸配制标准溶液，分别对高、中、低质量数的元素进行测定，不同酸度下元素的回收率测定结果见表 18。

表 18 不同酸度下元素回收率测定结果 单位：%

元素	2%硝酸	5%硝酸	10%硝酸	20%硝酸
Be	92	95	97	98
Cd	96	102	100	105
Pb	94	101	104	111

由表 18 可知，酸度对测定结果没有影响，即在仪器条件允许的情况下，消解后溶液酸度在 20%以内可以直接上机测定。但考虑到仪器的长期稳定性，还是应该尽量降低溶液酸度，因此，对不同的酸用量进行了比较试验，结果见表 19。

表 19 不同酸用量测定结果

单位: mg/kg

元素 名称	氰化废渣测定均值		铬渣测定均值	
	9mlHNO ₃ - 3mlHCl	4mlHNO ₃ - 1mlHCl	9mlHNO ₃ - 3mlHCl	4mlHNO ₃ - 1mlHCl
Be	0.901	0.892	0.441	0.47
B	21.3	22.4	0.000	0.00
V	30.9	28.4	160.5	162.3
Cr	114	105	30945	30866
Mn	1038	1007	1499	1488
Co	96.6	94.6	210	210
Ni	79.1	77.6	794	795
Cu	713	710	14.6	14.9
Zn	1031	1037	194	194
As	146	147	3.38	3.33
Se	1.73	1.77	0.328	0.294
Mo	11.6	11.8	0.539	0.639
Ag	18.3	17.9	0.000	0.00
Cd	5.85	5.86	0.000	0.000
Sb	0.416	0.418	0.560	0.56
Ba	233	231	73.4	77.4
Tl	0.520	0.524	0.072	0.066
Pb	2297	2353	4.49	4.55

由表 19 可知, 氰化废渣和铬渣样品, 在 9m 硝酸-4mL 盐酸与 4mL 硝酸-1mL 盐酸, 两种酸度下, 溶出效果差异不明显。

综合以上测定结果, 在保证消解效果的前提下, 尽量降低消解后样品溶液的酸度, 本标准选择 4mlHNO₃-1mlHCl 体系, 对固体废物样品进行消解。

5.9.1.4 消解程序的选择

参照 EPA3051, 对不同消解程序进行比较:

消解程序 1#: 10min 内升高到 175℃, 并在 175℃保持 10min。

消解程序 2#: 10min 内升高到 175℃, 并在 175℃保持 20min。

消解程序 3#: 将消解程序 2#, 运行两遍。

按照以上三种消解程序, 对铬渣、氰化废渣进行消解, 结果见表 20。

表 20 全消解样品不同消解程序测定结果 单位: mg/kg

消解程序	1#		2#		3#	
	铬渣	氰化废渣	铬渣	氰化废渣	铬渣	氰化废渣
Be	48.2	4.71	50.7	4.94	48.3	5.04
B	ND	ND	ND	ND	ND	ND
V	190	39.0	185	42.1	191	42.6
Cr	30787	91.8	32070	102	32078	103
Mn	1554	1002	1717	1099	1716	1105
Co	328	109	341	120	334	121
Ni	839	85.3	843	91.3	840	92.7
Cu	13.9	736	13.7	769	13.6	780
Zn	205	1219	204	1318	208	1324
As	70.2	146	76.0	159	74.8	158
Se	49.6	5.72	50.7	5.88	49.5	6.08
Mo	98.1	19.6	98.6	22.4	95.1	20.2
Ag	103	27.1	138	26.5	123	26.8
Cd	19.4	7.14	20.2	7.94	20.2	7.89
Sb	25.4	1.89	30.0	2.41	26.8	3.02
Ba	88	154	87	179	90	177
Tl	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Pb	120	2041	129	2073	123	2057

由表 20 可知, 使用以上三种消解程序, 1#消解程序测定值稍低, 消解程序 2#和消解程序 3#结果基本相同。因此, 选择消解程序 2#, 作为固体废物全消解样品消解程序。

5.9.1.5 取样量及定容体积的选择

对于取样量的要求, EPA3051 和 EPA3052 要求对于土壤、沉积物样品取样量不超过 0.500g, 对于油类样品取样量不超过 0.250g, 对于定容体积没有要求; 《土壤和固体废物监测分析技术中对于粉煤灰等的微波消解法中要求取样量为 0.1g(精确至 0.0002g), 消解后定容至 50ml, EPA6020 要求总溶解固体量低于 0.2%, 以减少锥孔上的固相沉积。

5.9.1.6 固液分离条件的选择

目前, 消解后样品的固液分离方法主要有过滤法、离心法和静置过夜取上清液的方法。其中, 《固体废物 浸出毒性浸出方法 醋酸缓冲溶液法》(HJ/T299)、《固体废

物 浸出毒性浸出方法 醋酸缓冲溶液法》(HJ/T300-2007) 要求使用 0.6-0.8 μ m 微孔滤膜或玻纤滤膜, 加压过滤; 日本浸出试验方法、美国浸出试验方法要求使用 0.45 μ m 滤膜加压或真空过滤; EPA3015、3051 规定了 2000-3000rpm 离心十分钟、放置过夜、过滤共三种分离方法。为了防止交叉污染, 本方法选用静置过夜作为固液分离方法。

5.9.1.7 微波辅助酸溶步骤

综上所述, 最后确定了固体废物全消解样品的微波辅助酸溶步骤为:

准确称取 0.1-0.2g (精确到 0.0001g) 过 100 目筛及干燥恒重后的样品倒入消解罐中, 加入 4 ml 浓硝酸和 1mL 浓盐酸, 将消解罐放入微波消解仪, 设定程序, 使样品在 10min 内升高到 175 $^{\circ}$ C, 并在 175 $^{\circ}$ C 保持 20min。冷却至室温, 在通风橱中小心打开消解罐的盖子。

赶酸时, 在 150 $^{\circ}$ C 敞口赶酸至内容物尽干, 冷却后, 将消解液转移至比色管中, 用去离子水定容至 50 ml, 取上清液测试。若无需赶酸, 则将消解液直接转移至比色管, 去离子水定容至 50 ml, 取上清液测试。分析前根据情况将样品稀释适当倍数待测。同时做全程序空白。

5.9.2 浸出液样品/微波辅助酸溶

5.9.2.1 酸体系及酸用量的选择

同全消解方法, 使用 4mL 硝酸-1mL 盐酸作为固体废物浸出液样品的消解体系。

5.9.2.2 赶酸温度选择

同全消解方法, 赶酸温度设定为 150 $^{\circ}$ C。

5.9.2.3 消解程序的选择

参照 EPA3015 消解程序对实际浸出液样品进行消解, 并对运行 1 次与运行 2 次的结果进行分析, 所得结果一致, 因此, 选择 EPA3015 消解程序作为固体废物浸出液样品的消解程序, 即样品在 10min 内升高到 165 $^{\circ}$ C, 在 165 $^{\circ}$ C 保持 10min。浸出液样品测定结果见表 21。

表 21 浸出液样品不同消解程序测定结果

单位: μ g/L

元素 \ 消解程序	EPA3015 消解程序运行一次		EPA3015 消解程序运行两次	
	飞灰样品	污泥浸出液	飞灰样品	污泥浸出液
Be	1.25	2.54	1.20	2.57
B	127	54.3	130	51.3
V	90.2	2.55	88.7	2.43
Cr	25.6	1.96	25.4	2.19
Mn	145	8.28	146	8.44

Co	1.59	7.59	1.64	7.41
Ni	7.62	50.5	7.81	49.7
Cu	84.2	9.34	80.6	10.58
Zn	615	46.0	617	46.8
As	13.8	3.40	12.8	3.32
Se	21.6	2.14	22.5	2.16
Mo	10.6	2.54	10.6	2.41
Ag	5.03	2.50	4.57	2.15
Cd	0.69	1.17	0.71	1.53
Sb	1.41	1.65	1.37	1.76
Ba	63.7	22.6	62.6	20.7
Tl	1.65	3.12	1.71	3.44
Pb	35.6	8.13	33.8	8.30

5.9.2.4 取样量及定容体积的选择

对于取样量的要求，EPA3015 和 GB5085.3 要求取样量 45ml。微波消解罐一般要求溶液量不得小于 8ml，不大于 30ml。

5.9.2.5 固液分离条件的选择

同消解样品固液分离条件。

综上所述，最后确定了浸出液样品的微波辅助酸溶步骤为：

用量筒量取 25.0 ml 浸出液样品倒入消解罐中，加入 4 ml 浓硝酸和 1 ml 浓盐酸，将消解罐放入微波消解仪，设定程序，使样品在 10 min 内升高到 165℃，并在 165℃ 保持 10 min。冷却至室温，在通风橱中小心打开消解罐的盖子。若需要赶酸，则赶酸要求见 5.8.1.7。同时做全程序空白。

5.10 ICP-MS 分析测定

5.10.1 仪器校准

按照仪器提供的操作条件进行调谐，使其达到仪器规定的要求。仪器点燃后至少预热 30 分钟。数据采集至少需要 3 个重复积分数据，取 3 次积分数据的平均值作为报出数据。应分析包括 Li、Co、In、Tl 的调控溶液，且 RSD 应小于 5%；10%峰高处分辨率小于 0.9amu。

上述条件参照 EPA6020a 10.2、10.4 和安捷伦 ICP-MS 操作手册。

5.10.2 标准曲线绘制

定量分析采用内标校正曲线法。取一定体积的标准贮备溶液（4.3），使用 2%硝酸溶液进行稀释，配制一系列的标准溶液，浓度系列分别为 0、10、20、50、100、500µg/L。

内标溶液（4.5）应加入到每一个溶液中，并与样品充分混合。标准曲线的浓度范围可根据测量要求进行调整。系列标准溶液的保存期为一年。曲线线性应大于 0.998。

标准溶液的保存期参照 EPA6020 10.4.1。曲线线性要求参照 EPA6020 10.4.2。

5.10.3 方法设定

5.10.3.1 元素同位素的选择

对每一个元素，应测定可能影响数据的每一同位素，以减少干扰造成的分析误差，元素的同位素及推荐质量数如下所示：

银（Ag）：同位素有 107、109，其中 EPA6020 推荐监测质量数为 107、109，安捷伦 ICP-MS 仪器推荐质量数为 107，根据实际监测结果，107 与 109 两个质量数的曲线、加标回收率均没有显著差别，由于 107 天然丰度较高，可选择 107 作为推荐的测定质量数，需要同时监测的质量数为 109。

砷（As）：只有一种同位素 75。

钡（Ba）：同位素有 138、137、136、135、134，其中 EPA6020 推荐监测质量数为 135，安捷伦 ICP-MS 仪器推荐质量数为 137，根据实际监测结果，135 与 137 两个质量数的曲线、加标回收率均没有显著差别，因此选择 135 作为推荐的测定质量数，需要同时监测的质量数为 137。

铍（Be）：只有一种同位素 9。

锌（Zn）：同位素有 64、66、67、68、70，EPA6020 推荐质量数为 66、67、68，安捷伦 ICP-MS 推荐质量数为 66，其中 66 的天然丰度为 27.90、67 的天然丰度为 4.10、68 的天然丰度为 18.75，根据样品测定，三个质量数测定结果没有显著差异。因此，选择 66 作为推荐的测定质量数，需要同时监测的质量数为 68、67。

镉（Cd）：同位素有 114、112、111、110、113、116、106，其中 EPA6020 推荐质量数为 114、111，安捷伦 ICP-MS 推荐质量数为 111，根据实际监测结果，在土壤样品中 111 测定值较 114 偏高，因此选择 114 作为推荐的测定质量数，需要同时监测的质量数为 111。

铬（Cr）：同位素有 52、53、50、54，EPA6020 推荐质量数为 50、52、53，仪器推荐质量数为 53。其中 50 的天然丰度为 4.345，52 为 83.79，53 为 9.501，50 的天然丰度最低，干扰较大。52、53 在测定过程中发现，在盐酸介质中 C10+ 会干扰 53 的测定，使测定值偏高，在硝酸介质中，52、53 测定结果基本相同，考虑到 52 天然丰度较高，故选择 52 作为推荐的测定质量数，需要同时监测的质量数为 53、50。

钴（Co）：只有一种同位素 59。

铜（Cu）：同位素有 63、65，EPA6020 推荐质量数为 63、65，安捷伦 ICP-MS 推荐质量数为 63。其中 63 的天然丰度为 69.17、65 的天然丰度为 30.83，根据样品测定，两个质量数测定结果没有显著差异。故选择 63 作为推荐的测定质量数，需要同时监

测的质量数为 65。

锰 (Mn): 只有一种同位素 55。

钼 (Mo): 同位素有 92、95、96、97、98、100, EPA6020 推荐质量数为 97, 安捷伦 ICP-MS 推荐质量数为 95, 根据样品测定, 两个质量数测定结果没有显著差异。故选择 97 作为推荐的测定质量数, 需要同时监测的质量数为 95。

镍 (Ni): 同位素有 58、60、62、61、64, EPA6020 推荐质量数为 60、62、61, 安捷伦 ICP-MS 推荐质量数为 60。其中 61 的天然丰度为 1.140、62 的天然丰度为 3.634, 而 60 的天然丰度为 26.22, 根据实际浸出液样品测定结果, 61、62 由于天然丰度较低, 很小的基体干扰也会对测定结果产生较大的影响, 因此, 选择 60 作为推荐的测定质量数, 需要同时监测的质量数为 61、62。

铅 (Pb): 同位素有 204、206、207、208, EPA6020 推荐质量数为 208、207、206, 安捷伦 ICP-MS 推荐质量数为 208。根据实验结果, 206、207、208 三个质量数的曲线、加标回收率等均没有显著差异, 由于 208 天然丰度最高, 因此, 选择 208 作为推荐的测定质量数, 需要同时监测的质量数为 207、206。

硒 (Se): 同位素有 74、76、77、78、80、82, EPA6020 推荐质量数为 78、82、76、77, 安捷伦 ICP-MS 推荐质量数为 82。其中 76 的天然丰度为 9.37、77 的天然丰度为 7.63、78 的天然丰度为 23.77、82 的天然丰度为 8.73。通过标准曲线的绘制, 76 线性较差, 77 空白浓度较高, 只有 78 和 82 线性较好。因此, 选择 78 作为推荐的测定质量数, 需要同时监测的质量数为 82。

锑 (Sb): 同位素有 121、123, EPA6020 推荐质量数为 123, 安捷伦 ICP-MS 推荐质量数为 121。根据实验结果, 121、123 两个质量数的曲线、加标回收率等均没有显著差异, 因此, 选择 123 作为推荐的测定质量数, 需要同时监测的质量数为 121。

铊 (Tl): 同位素有 203、205, EPA6020 推荐质量数为 205, 安捷伦 ICP-MS 推荐质量数为 205。根据实验结果, 203、205 两个质量数的曲线、加标回收率等均没有显著差异, 因此, 选择 205 作为推荐的测定质量数, 需要同时监测的质量数为 203。

钒 (V): 同位素有 50、51, EPA6020 推荐质量数为 51、50, 安捷伦 ICP-MS 推荐质量数为 51。其中 50 的天然丰度为 0.250、51 的天然丰度为 99.75, 因此, 选择 51 作为推荐的测定质量数, 需要同时监测的质量数为 50。

5.10.3.2 内标元素的选择

根据质量数相近的原则选用内标元素, 常用的内标元素参见 5.5.2 非质谱型干扰。

5.10.3.3 元素干扰方程

参见 5.5.1 质谱型干扰。

5.10.3.4 样品提升时间和清洗时间的确定

由于不同的仪器其结构略有不同，其进样管路的长短，对样品的提升时间和清洗时间有一定的影响。由于 ICP/MS 的高灵敏度特点，在两个样品的进样期间需要进行清洗，尤其是在做污染较重的样品后，必须要有充足的时间去除上一样品的记忆效应。

5.11 结果计算与表示

5.11.1 浸出液元素浓度：

固体废物浸出液中元素的浓度按公式（1）进行计算。

$$\rho = \frac{\rho_1 \cdot V_1}{1000 \cdot V_2} \quad (1)$$

式中： ρ —浸出液中待测元素浓度（mg/L）；

ρ_1 —由校准曲线方程计算的被测元素的浓度（ $\mu\text{g/L}$ ）；

V_1 —定容体积（ml）；

V_2 —消解液体积（ml）。

5.11.2 全消解后元素的浓度按公式（2）计算：

$$\omega = \frac{(\rho_1 - \rho_0) \times V_0}{m \times (1 - f)} \quad (2)$$

式中： ω —固体废物中金属元素的质量浓度，mg/kg

ρ_1 —由校准曲线计算试样中元素的质量浓度，mg/L，

ρ_0 —由校准曲线计算空白中元素的浓度，mg/L；

V_0 —消解后的定容体积，mL；

m —消解样品的重量，g；

f —含水率，%。

5.11.3 结果表示

测定结果保留三位有效数字。

5.12 方法检出限和测定下限试验

5.12.1 方法检出限

按照《环境监测分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）要求，对全程序空白样品，添加低浓度标准，平行重复 7 次测定，按公式（1）计算方法检出限（MDL）。

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

式中： n ——样品平行测定次数；

$t_{(n-1, 0.99)}$ ——自由度为 $n-1$ ，置信度为 99% 的 t 分布（单侧）；

S —— n 次平行测定的标准偏差。

5.12.2 测定下限

《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168）中规定以 4 倍检出限作为测定下限。方法检出限、测定下限的测试结果见表 22。

表 22 各元素的检出限

元素	质量数	t 值	浸出液 (µg/L)		全消解 (mg/kg)	
			检出限	测定下限	检出限	测定下限
银 (Ag)	107	3.143	0.500	1.57	0.25	0.786
砷 (As)	75	3.143	0.42	1.32	0.21	0.660
钡 (Ba)	135	3.143	0.32	1.01	0.16	0.503
铍 (Be)	9	3.143	0.20	0.63	0.1	0.314
镉 (Cd)	114	3.143	0.10	0.31	0.05	0.157
铬 (Cr)	52	3.143	4.50	14.1	2.25	7.07
钴 (Co)	59	3.143	0.54	1.70	0.27	0.849
铜 (Cu)	63	3.143	0.70	2.20	0.35	1.10
锰 (Mn)	55	3.143	0.52	1.63	0.26	0.817
钼 (Mo)	97	3.143	0.61	1.92	0.305	0.959
镍 (Ni)	60	3.143	1.25	3.93	0.625	1.96
铅 (Pb)	208	3.143	4.08	12.8	2.04	6.41
硒 (Se)	78	3.143	2.04	6.41	1.02	3.21
锑 (Sb)	123	3.143	0.71	2.23	0.355	1.116
铊 (Tl)	205	3.143	0.57	1.79	0.285	0.896
钒 (V)	51	3.143	0.56	1.76	0.28	0.880
锌 (Zn)	66	3.143	6.91	21.7	3.455	10.9

本方法标准检出限数值均显著低于相关标准规定的标准限值(见表 2—表 7)。

5.13 方法的精密度

5.13.1 固体废物浸出液精密度

选取固废实际样品 1 (飞灰固化后样品)、固废实际样品 2 (污水厂污泥), 按 HJ/T 300 进行前处理后, 对浸出液进行消解、测定, 结果见表 23、表 24。由表中结果可知, 各元素的相对标准偏差在 (0.363~14.9) %之间, 精密度良好。

5.13.2 全消解样品精密度测试

选取固废实际样品 3 (氰化废渣)、固废实际样品 2 (矿渣), 对样品进行消解、测定, 结果见表 25、表 26。由表中结果可知, 各元素的相对标准偏差在 (1.29~11.9) %之间, 精密度良好。

5.14 方法的准确度

5.14.1 固废浸出液加标回收率测试

对固废实际样品 1 和固废实际样品 2 中添加标液进行准确度实验。各元素加标回

收率在 (82~113) %之间；浸出液加标回收测试结果见表 27~表 28。

5.14.2 固废浸出液样品有证标准物质测试

使用 Wibby 土壤 QC 样-TCLP (lot#7044-52) 金属，进行浸出液有证标准物质测试。平行测定 6 次。测定结果符合标准值的要求，结果见表 29。

5.14.3 固废全消解样品加标回收率测试

对固废实际样品 3 和固废实际样品 4 添加标液进行准确度实验。各元素加标回收率在 75~112%之间；全消解样品加标回收测试结果见表 30~表 31。

5.14.4 固废全消解样品有证标准物质测试

使用 ISS-1 铬渣样品，进行固体废物有证标准物质测试。平行测定 6 次。各元素测定误差在 -6.83~-0.70 %之间；测定结果符合方法不确定度的要求。ISS-1 测定结果见表 32。

使用 ISS-1 铬渣样品，进行固体废物有证标准物质测试。平行测定 6 次。各元素测定误差在 (-6.83~-0.70) %之间；测定结果符合方法不确定度的要求。ISS-1 测定结果见表 32。

5.15 方法的质量控制和质量保证

在 EPA6020A 中，质量控制和质量保证主要包括的内容有：

5.15.1 内标的要求：在每次分析中必须监测内标的强度，试样中内标的响应值不能低于校准曲线响应值的 70%以上，否则说明仪器响应发生漂移或有干扰产生，应查找原因进行重新分析。如果是基体干扰，需要进行稀释后测定。

5.15.2 全程序空白：对于每批样品的分析，至少应分析一个全程序空白。全程序空白值应符合下列的情况之一才能被认为是可接受的。(1) 全程序空白值应低于核查样品测定值的 10%；(2) 标准限值的 10%；(3) 每一批样品最低测定值的 10%。

5.15.3 实验室控制样品：在处理的每批样品中，应在试剂空白中加入每种分析物质，其浓度应与校准曲线中间浓度相当，然后按照整个步骤进行预处理和测定，其加标回收率应在 80%~120%之间。也可以使用有证标准样品代替加标，其测定值应在标准要求的范围内。

5.15.4 基体加标和基体重复加标：每批样品应至少测定一个基体加标和一个基体重复加标，测定的加标回收率应在 75%~125%之间，两个加标样品测定值的偏差在 20%以内。

5.15.5 校准曲线：校准曲线的相关系数应大于 0.998，每天应使用一个校准空白和三个浓度点建立校准曲线，曲线的浓度范围应涵盖样品测定范围。

5.15.6 连续校准：每分析 10 个样品，应分析一次校准曲线中间浓度点，其测定结果与实际浓度值相对偏差应小于等于 10%，否则应查找原因或重新建立校准曲线。每

批样品分析完毕后，应进行一次曲线最低点的分析，其测定结果与实际浓度值相对偏差应小于等于 30%。

根据 EPA6020A 的要求，本标准也引用上述的要求。

表 29 准确度测试数据-TCLP

平行号	Be	B	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	As	Se	Ag	Cd	Ba	Tl	Pb	
测定 结果 mg/L	1	3.78	10.6	4.78	4.01	4.12	7.79	10.2	7.76	5.12	2.21	3.34	7.12	5.19	6.29
	2	3.54	11.5	5.02	4.12	4.00	8.12	11.1	7.58	5.33	2.39	3.28	7.01	5.24	6.56
	3	3.29	9.87	4.95	3.96	4.08	8.06	9.95	7.49	5.49	2.05	3.16	7.19	5.55	6.61
	4	3.74	12.1	5.03	4.08	4.16	8.21	10.68	7.61	5.53	2.41	3.34	7.05	5.31	6.27
	5	3.82	10.7	4.77	3.88	4.18	7.96	10.72	7.44	5.67	2.17	3.57	7.13	5.14	6.08
	6	3.49	11.1	4.96	4.03	4.03	8.14	9.87	7.92	5.93	2.22	3.19	7.00	5.23	6.35
平均值 \bar{x}_i (mg/L)	3.61	11.0	4.92	4.01	4.10	8.05	10.4	7.63	5.51	2.24	3.31	7.08	5.28	6.36	
标准值(mg/L)	3.99	9.82	5.62	5.05	5.43	7.14	8.09	9.76	6.40	3.68	4.21	8.08	7.63	8.56	
标准值范围(mg/L)	1.60-5.59	3.93-13.8	2.25-7.87	2.02-7.07	1.09-7.60	2.86-10.0	3.23-11.3	3.91-13.7	2.56-8.96	0.368-5.16	1.68-5.90	3.23-11.3	3.05-10.7	3.42-12.0	

表 30-1 加标回收率测试数据-全消解样品 3#

元素测定结果 (mg/kg)	Be		B		V		Cr		Mn		Co		Ni		Cu		Zn	
	加标 样品	回收 率	加标 样品	回收 率	加标 样品	回收 率	加标 样品	回收 率	加标 样品	回收 率	加标 样品	回收 率	加标 样品	回收 率	加标 样品	回收 率	加标 样品	回收 率
1	1.75	115	34.47	78	42.9	92	102.7	106	504	90	26.3	98	51.2	117	334	102	986	89
2	1.73	112	32.62	75	45.8	101	105.6	115	503	88	26.0	96	50.7	103	359	106	962	86
3	1.69	107	37.10	71	43.5	85	109.4	120	510	87	25.3	95	47.8	101	367	115	989	91
4	1.62	101	37.49	72	43.9	84	100.9	103	500	83	25.7	89	52.3	115	350	107	1019	95
5	1.56	99	34.60	76	41.7	106	108.7	112	522	95	24.0	87	55.4	120	373	121	1048	97
6	1.71	120	38.05	80	44.9	111	106.6	107	531	97	24.5	91	51.0	108	362	109	1038	97
加标量 (μg)	0.1		2		2		5		20		2		2		20		40	
平均值 P_i (%)	109		75		97		111		90		93		111		110		93	
标准偏差 S_i (mg/kg)	8.2		3.4		11.2		6.3		5.2		4.3		7.8		6.9		4.5	
相对标准偏差 RSD_i (%)	7.5		4.6		11.6		5.7		5.8		4.7		7.1		6.2		4.9	

表 30-2 加标回收率测试数据-全消解样品 3#

元素测定结果 (mg/kg)	As		Se		Mo		Ag		Cd		Sb		Ba		Tl		Pb	
	加标样品	回收率	加标样品	回收率	加标样品	回收率	加标样品	回收率	加标样品	回收率	加标样品	回收率	加标样品	回收率	加标样品	回收率	加标样品	回收率
1	34.5	117	16.8	113	17.1	95	3.60	89	2.34	110	1.30	87	1889	106	87.6	79	180.5	102
2	34.4	120	16.3	108	16.4	91	3.66	91	2.38	100	1.23	85	1899	109	92.7	85	181.5	98
3	34.7	116	16.0	106	16.1	87	3.73	93	2.18	103	1.36	89	1914	117	86.8	84	170.5	97
4	32.3	108	17.1	117	17.0	93	3.80	96	2.26	107	1.29	91	1834	103	91.7	87	189.8	106
5	32.1	107	14.8	101	16.0	92	3.02	87	2.32	106	1.40	93	1751	97	78.0	79	177.2	95
6	32.6	104	15.6	103	16.9	88	3.21	90	2.39	97	1.39	94	1779	99	82.9	85	188.1	110
加标量 (μg)	2		1		1		0.1		0.1		0.1		100		5		10	
平均值 P_i (%)	112		108		91		91		104		90		105		83		101	
标准偏差 S_i (mg/kg)	6.5		6.1		3.0		3.2		4.8		3.5		7.3		3.4		5.8	
相对标准偏差 RSD_i (%)	5.8		5.6		3.3		3.5		4.6		3.9		6.9		4.1		5.7	

表 31-1 加标回收率测试数据-全消解样品 4#

元素测定结果 (mg/kg)	Be		B		V		Cr		Mn		Co		Ni		Cu		Zn	
	加标 样品	回收 率	加标 样品	回收 率	加标 样品	回收 率	加标 样品	回收 率	加标 样品	回收 率	加标 样品	回收 率	加标 样品	回收 率	加标 样品	回收 率	加标 样品	回收 率
1	1.65	120	27.0	79	38.4	101	193.5	100	2079	110	183	95	167	98	1667	105	1894	95
2	1.66	115	27.0	81	38.6	97	191.5	96	1940	96	184	93	170	96	1675	100	1941	96
3	1.48	117	26.9	86	35.2	99	174.4	91	1920	105	175	94	153	91	1508	103	1785	91
4	1.65	109	28.0	87	40.4	95	191.3	94	1952	97	183	91	171	94	1669	109	1949	97
5	1.63	106	27.8	79	37.3	91	180.7	85	2010	105	185	93	174	93	1782	117	1923	93
6	1.57	103	25.7	73	37.4	93	176.6	87	1947	108	180	97	166	91	1666	108	1870	93
加标量 (μg)	0.1		2		2		10		100		10		10		100		100	
平均值 P _i (%)	112		81		96		92		104		94		94		107		94	
标准偏差 S _i (mg/kg)	6.7		5.2		3.7		5.6		5.8		2.0		2.8		5.9		2.2	
相对标准偏 差 RSD _i (%)	6.0		6.4		3.9		6.1		5.6		2.2		3.0		5.5		2.4	

表 31-2 加标回收率测试数据-全消解样品 4#

元素测定结果 (mg/kg)	As		Se		Mo		Ag		Cd		Sb		Ba		Tl		Pb	
	加标 样品	回收 率	加标 样品	回收 率	加标 样品	回收 率	加标 样品	回收 率	加标 样品	回收 率	加标 样品	回收 率	加标 样品	回收 率	加标 样品	回收 率	加标 样品	回收 率
1	274	121	4.26	112	19.3	98	18.3	123	15.9	98	4.34	112	307	96	22.4	81	1718	101
2	278	119	4.60	108	21.1	96	18.3	121	15.3	91	4.63	123	295	97	22.2	83	1649	96
3	251	107	4.07	116	19.0	91	16.9	118	14.7	93	4.49	114	282	93	19.9	87	1652	97
4	269	106	4.87	123	21.5	94	18.2	109	16.3	97	4.21	105	318	99	20.5	92	1796	103
5	275	115	4.52	107	21.7	93	17.4	118	15.5	89	4.82	109	331	102	21.5	94	1944	110
6	267	121	4.20	106	22.1	101	16.6	106	15.3	87	4.47	108	340	108	20.9	97	1746	98
加标量 (μg)	10		0.2		1		1		1		0.2		10		1		100	
平均值 P_i (%)	115		112		96		116		93		112		99		89		101	
标准偏差 S_i (mg/kg)	6.8		6.5		3.6		6.8		4.4		6.3		5.3		6.4		5.2	
相对标准偏 差 RSD_i (%)	5.9		5.8		3.8		5.9		4.7		5.6		5.3		7.1		5.2	

表 32 准确度测试数据-ISS-1

平行号	Cr	Mn	Ni	Cu	Zn	
测定结果 (mg/kg)	1	31800	1403	817	12.5	196
	2	31956	1398	725	12.9	199
	3	32015	1421	826	13.1	201
	4	31211	1416	841	13.7	205
	5	32084	1397	836	14.1	197
	6	32195	1406	827	12.6	200
平均值 \bar{x}_i (mg/kg)	31877	1407	812	13.2	200	
标准值(mg/L)	32100	1510	833	13.8	201	
标准值范围(mg/L)	32100±1300	1510±130	833±40	13.8±2.2	201±8	

6 方法验证

按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168)和《国家环境污染物监测方法标准制修订工作暂行要求》(环科函[2009]10号)的要求,组织6家有资质的实验室进行验证。根据影响方法的精密度和准确度的主要因素和数理统计学的要求,编制方法验证报告,验证数据主要包括检出限、测定下限、精密度以及加标回收率等。

6.1 方法验证方案

6.1.1 参与方法验证的实验室、验证人员的基本情况

编号	验证单位	验证人员	性别	年龄	职务或职称	所学专业	参加分析工作年限
1	济南市环境监测中心站	战锡林	男	31	工程师	应用化学	5年
2	黑龙江省环境监测中心站	魏庆彬	男	30	工程师	环境科学	2年
3	哈尔滨市环境监测中心站	马倩	女	29	助理工程师	环境工程	6年
4	枣庄市环境监测站	彭秋红 杨修芳	女 女	29 27	助理工程师 助理工程师	环境工程 环境工程	2年 2年
5	烟台市环境监测中心站	于虎	男	38	高级工程师	化学	8年
6	青岛经济技术开发区供排水监测站	巴金强 王静	男 女	25 24	助理工程师	环境科学 化学工程与工艺	3年 1年

6.1.2 方法的验证方案

(1) 检出限及测定下限的确定

测定向空白消解罐中加入 1.60 $\mu\text{g/L}$ 包含全部测定元素的混合标准溶液,按照浸出液试样制备的全部步骤,重复7次空白试验,计算7次平行测定的标准偏差 S,计算方法检出限 $\text{MDL}=3.143\times S$ 。本方法以4倍检出限作为目标物的测定下限。

(2) 精密度的测定

选择实际固废浸出液样品 5#,按照浸出液试样制备的步骤,进行6次全程序平行测定,计算银(Ag)、砷(As)、钡(Ba)、铍(Be)、镉(Cd)、铬(Cr)、钴(Co)、锌(Zn)、钼(Mo)、铅(Pb)、硒(Se)、锑(Sb)、铊(Tl)、钒(V)、(B)、锰(Mn)、镍(Ni)、铜(Cu)的平均值、标准偏差、相对标准偏差。

选择实际固废样品 6#, 按照全消解试样制备的步骤, 进行 6 次全程序平行测定, 测定银 (Ag)、砷 (As)、铍 (Be)、镉 (Cd)、铬 (Cr)、钴 (Co)、钼 (Mo)、硒 (Se)、锑 (Sb)、铊 (Tl)、钒 (V)、硼 (B)、镍 (Ni)、铜 (Cu)、(Mn)、钡 (Ba)、铅 (Pb)、锌 (Zn) 的平均值、标准偏差、相对标准偏差。

(3) 准确度测试

使用 Wibby 土壤 QC 样-TCLP (lot#7044-52) 金属, 按浸出液试样制备的步骤, 进行浸出液有证标准物质测试。平行测定 6 次, 计算平均值、标准偏差和相对误差。

选择实际固废浸出液样品 5#, 进行加标回收率测定。样品及加标后均平行测定 6 次, 计算加标回收率、相对标准偏差。

使用 ISS-1 铬渣样品, 进行固体废物有证标准物质测试。平行测定 6 次, 计算平均值、标准偏差和相对误差。

选择实际固废样品 6#, 进行加标回收率测定。样品及加标后均平行测定 6 次, 计算加标回收率、相对标准偏差。

6.2 方法验证过程

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

6.2.1 方法检出限、测定下限验证

6 个验证实验室按照《固体废物 无机元素的测定 电感耦合等离子体质谱法》中样品分析的全部步骤, 对全程空白进行测定, 平行测定 7 次, 按 HJ168 中检出限计算公式得出方法检出限。对全程空白中未检出的金属元素, 取浓度为估计方法检出限的 2~5 倍的空白加标样品进行测定, 平行测定 7 次, 按照 HJ 168 相关计算方法计算方法检出限。最终的方法检出限为各实验室所得检出限数据的最高值, 测定下限为检出限值的 4 倍。

6.2.2 精密度验证

6 个实验室分别对实际浸出液样品和实际固体废物全消解样品进行了测定, 并对各样品中各金属元素含量、实验室内相对标准偏差、实验室间相对标准偏差、重复性限、再现性限等各项参数进行了计算。

6.2.3 准确度验证

6 个实验室分别对浸出液实际样品和实际固体废物全消解样品进行了加标

回收率的测定,分别计算了个样品中金属元素回收率均值及其标准偏差和加标回收率最终值等准确度指标。并且对浸出液有证标准物质 TCLP (lot#7044-52) 和固废有真标准物质铬渣 ISS-1 进行了测定,并分别计算了相应的相对误差和相对误差最终值。

6.3 方法验证结论

本标准制定的《方法验证总报告》见附一。

各实验室验证结果表明:方法精密度和准确度统计结果能够满足方法特性指标的要求。

7 与开题报告的差异说明

在开题论证会上将该标准的名称由《固体废物 痕量金属元素的测定 微波酸溶/电感耦合等离子体质谱法》改为《固体废物 无机元素的测定 电感耦合等离子体质谱法》,经过我们的研究,我们认为原来的痕量金属元素和更改后的无机元素的测定均是不合理的,首先无机元素的范围太宽,尽管 ICP/MS 可以测定部分无机非元素,但主要还是测定金属元素。一些非金属元素其测定的条件与金属元素差别较大。计划下达的题目是痕量金属元素的测定,也是不正确的,由于测定固体废物不像空气、地表水等基体,许多固体废物中重金属的浓度是非常高的,例如本标准做的铬渣,其铬的含量高达 30945mg/Kg,氰化废渣中铅的浓度高达 2353 mg/Kg, EPA6020A 测定的目标元素也只是金属元素。因此我们认为将该方法的名称改为《固体废物 金属元素的测定 电感耦合等离子体质谱法》更合理。

8 参考文献

- 1) GB4284-84 农用污泥中污染物控制标准
- 2) GB 8172-87 城镇垃圾农用控制标准
- 3) GB8173-87 农用粉煤灰中污染物控制标准
- 4) GB 5085.3-2007 危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别
- 5) GB18598-2001 危险废物填埋污染控制标准
- 6) GB16889-2008 生化垃圾填埋场污染控制标准
- 7) HJ/T20-1998 工业固体废物采样制样技术规范
- 8) USEPA Method 3015A Microwave assisted acid digestion of aqueous samples and extracts
- 9) USEPA Method 3051A Microwave assisted acid digestion of sediments,sludges,soils,and oils
- 10) USEPA Method 3052 Microwave assisted acid digestion of siliceous and organically based matrices
- 11) USEPA Method 6020A Inductive coupled plasma-mass spectrometry
- 12) ISO17294-1:2006 Water quality-Application of inductively coupled plasma mass

spectrometry(ICP-MS)

- 13) 中国医科院等单位编写的《工业废渣监测检验方法》
- 14) 《固体废物 浸出毒性浸出方法 翻转法》(GB5086.1-1997)
- 15) 《固体废物 浸出毒性浸出方法 硫酸硝酸法》(HJ/T 299-2007)
- 16) 《固体废物 浸出毒性浸出方法 醋酸缓冲溶液法》(HJ/T 300-2007)、
- 17) 《固体废物 浸出毒性浸出方法 水平振荡法》(HJ/T 577-2009)
- 18) 《固体废物 浸出毒性浸出方法 水平振荡法》(HJ/T 557-2010)
- 19) 15555.6-1995 固体废物 总铬的测定 直接吸入火焰原子吸收分光光度法
- 20) 15555.9-1995 固体废物 镍的测定 直接吸入火焰原子吸收分光光度法
- 21) 15555.2-1995 固体废物 镉、铜、铅、锌的测定 原子吸收分光光度法
- 22) 与目标化合物相关的其它在用的国家或行业方法标准
- 23) HJ/T 298 危险废物鉴别技术规范
- 24) 水和废水监测分析方法 (中国环境科学出版社), 第四版
- 25) 城镇垃圾农用监测分析方法
- 26) 农用粉煤灰监测分析方法
- 27) 农用污泥监测分析方法
- 28) 固体废物试验与监测分析方法, 化学工业出版社
- 29) 国家环境保护标准制修订工作管理办法
- 30) 土壤和固体废弃物监测分析技术, 化学工业出版社
- 31) GB/T20001.4-2001 标准编写规则 第4部分: 化学分析方法
- 32) HJ 168-2010 环境监测分析方法标准制订导则

方法验证报告

方法名称: 固体废物 金属元素的测定
电感耦合等离子体质谱法

项目承担单位: 青岛市环境监测中心站

验证单位: 济南市环境监测中心站、黑龙江省环境监测中心站、哈尔滨市环
境监测中心站、枣庄市环境监测站、烟台市环境监测中心站、青
岛经济技术开发区供排水监测站

项目负责人及职称: 谭丕功 研究员

通讯地址: 青岛市延安一路 39 号 电话: 0532-82869261

报告编写人及职称: 谭丕功 研究员

报告日期: _____年 _____月 _____日

1 原始测试数据

1.1 实验室基本情况

表1-1 参加验证的人员情况登记表

编号	单位	姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	从事相关分析年限
1	济南市环境监测中心站	战锡林	男	31	工程师	应用化学	5年
2	黑龙江省环境监测中心站	魏庆彬	男	30	工程师	环境科学	2年
3	哈尔滨市环境监测中心站	马倩	女	29	助理工程师	环境工程	6年
4	枣庄市环境监测站	彭秋红 杨修芳	女 女	29 27	助理工程师 助理工程师	环境工程 环境工程	2年 2年
5	烟台市环境监测中心站	于虎	男	38	高级工程师	化学	8年
6	青岛经济技术开发区供排水监测站	巴金强 王静	男 女	25 24	助理工程师	环境科学 化学工程与工艺	3 1

表1-2 使用仪器情况登记表

编号	验证实验室	仪器名称	规格型号	仪器出厂编号	性能状况
1	济南市环境监测中心站	电感耦合等离子体质谱仪	PE ELAN DRC-e	AH14840902	自动进样良好
2	黑龙江省环境监测中心站	电感耦合等离子体质谱仪	PerkinElmer ICP-MS 300X	81XN1110803	手动进样良好
3	哈尔滨市环境监测中心站	电感耦合等离子体质谱仪	NexION 300 series	81XN1120503	手动进样良好
4	枣庄市环境监测站	电感耦合等离子体质谱仪	Agilent 7700	JP11090918	自动进样良好
5	烟台市环境监测中心站	电感耦合等离子体质谱仪	Agilent 7500a	JP 51201444	自动进样正常
6	青岛经济技术开发区供排水监测站	电感耦合等离子体质谱仪	7500a	JP51202125	手动进样良好

按照《环境监测分析方法标准制修订技术导则》(HJ/T168-2010)的规定,组织 6 家有资质的实验室进行对《水质 挥发性有机物的测定 吹脱捕集/气相色谱-质谱法》进行方法验证,其中实验室 1 为济南市环境监测中心站,实验室 2 为黑龙江省环境监测中心站,实验室 3 为哈尔滨市环境监测中心站,实验室 4 为枣庄市环境监测站,实验室 5 为烟台市环境监测中心站,实验室 6 为青岛经济技术开发区供排水监测站。对验证数据进行汇总及统计分析,其结果如下:

1.2 方法检出限、测定下限测试数据

表1-3 检出限、测定下限测试数据表(浸出液)

验证单位：济南市环境监测中心站

平行样品编号	Se	Ba	Be	Cd	Cr	Co	Cu	Pb	Mn	Mo	Ni	Ag	Tl	V	Zn	As	Sb	
测定 结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	1.24	2.51	1.91	1.52	1.41	1.7	1.58	1.51	1.96	1.56	1.38	1.57	1.42	1.86	1.9	1.98	1.60
	2	1.31	2.1	1.81	1.76	1.69	1.67	1.76	1.26	1.7	1.57	1.26	1.75	1.41	1.79	2.12	1.85	1.66
	3	1.16	2.37	1.56	1.58	1.64	1.64	1.4	1.42	1.78	1.42	1.23	1.46	1.27	1.99	1.78	1.64	1.42
	4	1.28	1.9	1.68	1.67	1.44	1.68	1.22	1.39	1.84	1.49	1.53	1.49	1.35	1.7	2.04	1.79	1.48
	5	1.07	1.8	1.64	1.62	1.41	1.74	1.44	1.24	1.89	1.42	1.44	1.42	1.23	1.83	1.92	1.95	1.44
	6	1.24	2.24	1.87	1.8	1.64	1.69	1.22	1.39	2.05	1.56	1.53	1.76	1.47	1.9	1.6	1.46	1.57
	7	1.29	2.16	1.92	1.78	1.37	1.73	1.42	1.17	1.64	1.53	1.36	1.45	1.65	1.97	2.06	1.68	1.66
平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{g/L}$)	1.23	2.15	1.77	1.68	1.51	1.69	1.43	1.34	1.84	1.51	1.39	1.56	1.4	1.86	1.92	1.76	1.55	
标准偏差 S_i ($\mu\text{g/L}$)	0.085	0.25	0.143	0.108	0.136	0.035	0.192	0.119	0.144	0.065	0.119	0.143	0.139	0.102	0.181	0.184	0.101	
t 值	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	
检出限 ($\mu\text{g/L}$)	0.27	0.78	0.45	0.34	0.43	0.11	0.60	0.38	0.45	0.21	0.37	0.45	0.44	0.32	0.57	0.58	0.32	
测定下限 ($\mu\text{g/L}$)	1.1	3.1	1.8	1.4	1.7	0.4	2.4	1.5	1.8	0.82	1.5	1.8	7.2	1.3	2.3	2.3	1.3	

表1-4 检出限、测定下限测试数据表（全消解）

验证单位：济南市环境监测中心站

平行样品编号	Se	Ba	Be	Cd	Cr	Co	Cu	Pb	Mn	Mo	Ni	Ag	Tl	V	Zn	As	Sb	
测定 结果 (mg/kg)	1	0.62	1.26	0.96	0.76	0.71	0.85	0.79	0.76	0.98	0.78	0.69	0.79	0.71	0.93	0.95	0.99	0.80
	2	0.66	1.05	0.91	0.88	0.85	0.84	0.88	0.63	0.85	0.79	0.63	0.88	0.71	0.90	1.06	0.93	0.83
	3	0.58	1.19	0.78	0.79	0.82	0.82	0.70	0.71	0.89	0.71	0.62	0.73	0.64	1.00	0.89	0.82	0.71
	4	0.64	0.95	0.84	0.84	0.72	0.84	0.61	0.70	0.92	0.75	0.77	0.75	0.68	0.85	1.02	0.90	0.74
	5	0.54	0.90	0.82	0.81	0.71	0.87	0.72	0.62	0.95	0.71	0.72	0.71	0.62	0.92	0.96	0.98	0.72
	6	0.62	1.12	0.94	0.90	0.82	0.85	0.61	0.70	1.03	0.78	0.77	0.88	0.74	0.95	0.80	0.73	0.79
	7	0.65	1.08	0.96	0.89	0.69	0.87	0.71	0.59	0.82	0.77	0.68	0.73	0.83	0.99	1.03	0.84	0.83
平均值 \bar{x}_i (mg/kg)	0.61	1.08	0.89	0.84	0.76	0.85	0.72	0.67	0.92	0.75	0.70	0.78	0.70	0.93	0.96	0.88	0.77	
标准偏差 S_i (mg/kg)	0.04	0.12	0.07	0.05	0.07	0.02	0.10	0.06	0.07	0.03	0.06	0.07	0.07	0.05	0.09	0.09	0.05	
t 值	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	
检出限 (mg/kg)	0.13	0.39	0.22	0.17	0.21	0.05	0.30	0.19	0.23	0.10	0.19	0.22	0.22	0.16	0.28	0.29	0.16	
测定下限 (mg/kg)	0.53	1.6	0.90	0.68	0.85	0.22	1.2	0.75	0.90	0.41	0.75	0.90	0.87	0.64	1.14	1.16	0.63	

表1-5检出限、测定下限测试数据表（浸出液）

验证单位：黑龙江省环境监测中心站

平行样品编号	Se	Ba	Be	Cd	Cr	Co	Cu	Pb	Mn	Mo	Ni	Ag	Tl	V	Zn	As	Sb	
测定 结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	1.65	4.05	1.96	1.82	2.58	4.01	1.53	2.34	1.63	1.9	1.26	2.84	1.03	1.35	3.54	3.54	3.13
	2	1.2	3.05	1.72	1.97	2.75	5.23	2.89	1.59	1.95	2.65	2.31	1.97	1.54	1.23	3	3	3.41
	3	1.55	4.13	1.83	2.52	3.16	4.19	3.02	1.47	2.01	2.03	2.17	3.02	1.26	1.08	3.44	3.44	2.95
	4	2.03	4.34	1.81	1.28	2.73	5.24	2	2.51	2.51	3.01	1.54	2.15	2.05	1.58	3.57	3.57	3.42
	5	1.45	3.28	2	2.03	1.84	3.28	1.11	2.65	1.64	2.61	1.38	1.31	1.5	1.3	3.18	3.18	1.51
	6	1.96	3.76	1.75	1.95	1.73	4.19	2.53	2.04	1.87	2.16	2.43	2.1	2.14	1.16	3.21	3.21	1.12
	7	1.4	4.58	1.97	1.78	2.96	4.02	1.22	2.49	2.28	2.43	3.15	3.02	1.88	1.47	3.26	3.26	3.74
平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{g/L}$)	1.61	3.88	1.86	1.91	2.54	4.31	2.04	2.16	1.98	2.40	2.03	2.34	1.63	1.31	3.31	3.31	2.75	
标准偏差 S_i ($\mu\text{g/L}$)	0.30	0.56	0.11	0.37	0.55	0.70	0.79	0.47	0.32	0.39	0.68	0.64	0.41	0.17	0.21	0.21	1.02	
t 值	3.14	3.14	3.14	3.14	3.14	3.14	3.14	3.14	3.14	3.14	3.14	3.14	3.14	3.14	3.14	3.14	3.14	
检出限 ($\mu\text{g/L}$)	0.94	1.7	0.36	1.2	1.7	2.2	2.5	1.5	1.0	1.2	2.1	2.0	1.3	0.55	0.66	0.66	3.2	
测定下限 ($\mu\text{g/L}$)	3.8	7.0	1.4	4.6	6.9	8.9	9.9	5.9	4.1	4.9	8.5	8.1	5.2	2.2	2.6	2.6	12.8	

表1-6出限、测定下限测试数据表（全消解）

验证单位：黑龙江省环境监测中心站

平行样品编号	Se	Ba	Be	Cd	Cr	Co	Cu	Pb	Mn	Mo	Ni	Ag	Tl	V	Zn	As	Sb	
测定 结果 (mg/kg)	1	0.83	2.03	0.98	0.91	1.29	2.01	0.77	1.17	0.82	0.95	0.63	1.42	0.52	0.68	1.77	1.77	1.57
	2	0.60	1.53	0.86	0.99	1.38	2.62	1.45	0.80	0.98	1.33	1.16	0.99	0.77	0.62	1.50	1.50	1.71
	3	0.78	2.07	0.92	1.26	1.58	2.10	1.51	0.74	1.01	1.02	1.09	1.51	0.63	0.54	1.72	1.72	1.48
	4	1.02	2.17	0.91	0.64	1.37	2.62	1.00	1.26	1.26	1.51	0.77	1.08	1.03	0.79	1.79	1.79	1.71
	5	0.73	1.64	1.00	1.02	0.92	1.64	0.56	1.33	0.82	1.31	0.69	0.66	0.75	0.65	1.59	1.59	0.76
	6	0.98	1.88	0.88	0.98	0.87	2.10	1.27	1.02	0.94	1.08	1.22	1.05	1.07	0.58	1.61	1.61	0.56
	7	0.70	2.29	0.99	0.89	1.48	2.01	0.61	1.25	1.14	1.22	1.58	1.51	0.94	0.74	1.63	1.63	1.87
— 平均值 \bar{x}_i (mg/kg)	0.80	1.94	0.93	0.95	1.27	2.15	1.02	1.08	0.99	1.20	1.02	1.17	0.81	0.66	1.66	1.66	1.38	
标准偏差 S_i (mg/kg)	0.15	0.28	0.06	0.18	0.27	0.35	0.39	0.23	0.16	0.20	0.34	0.32	0.21	0.09	0.10	0.10	0.51	
t 值	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	
检出限 (mg/kg)	0.47	0.87	0.18	0.58	0.86	1.1	1.2	0.7	0.5	0.6	1.1	1.0	0.65	0.27	0.33	0.33	1.6	
测定下限 (mg/kg)	1.9	3.5	0.7	2.3	3.4	4.4	5.0	2.9	2.0	2.5	4.3	4.0	2.6	1.1	1.3	1.3	6.4	

表1-7检出限、测定下限测试数据表(浸出液)

验证单位：哈尔滨市环境监测中心站

平行样品编号	Se	Ba	Be	Cd	Cr	Co	Cu	Pb	Mn	Mo	Ni	Ag	Tl	V	Zn	As	Sb	
测定 结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	1.97	1.15	1.12	0.77	1.32	0.67	2.52	2.23	0.75	2.29	5.1	0.78	2.02	0.72	16.3	1.01	1.63
	2	1.47	1.32	1.12	0.76	0.67	0.64	2.6	1.57	0.57	2.31	4.05	0.85	1.04	0.55	16.6	1.2	1.31
	3	1.36	1.68	1.14	0.82	1.32	0.68	2.62	2.64	1.2	1.87	3.64	0.98	1.02	0.61	12.6	1.27	1.35
	4	1.46	1.57	1.1	0.72	1.54	0.63	2.19	2.87	0.64	1.98	4.42	1.48	0.96	0.54	12.4	0.97	1.36
	5	1.44	2.01	1.12	0.73	2.79	0.63	2	4.51	0.78	2.15	3.85	1.3	0.91	0.55	15	1.23	1.42
	6	1.43	1.45	1.09	0.76	5.46	0.6	1.63	5.42	2.48	2.67	3.69	1.53	0.86	0.71	12.6	1.09	1.41
	7	1.37	0.91	1.09	0.67	3.48	0.59	1.92	3.66	3.45	2.19	3.68	0.87	1.12	0.49	13.7	0.95	1.32
平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{g/L}$)	1.50	1.44	1.11	0.75	2.37	0.63	2.21	3.27	1.41	2.21	4.06	1.11	1.13	0.60	14.17	1.10	1.40	
标准偏差 S_i ($\mu\text{g/L}$)	0.21	0.36	0.02	0.05	1.67	0.03	0.38	1.34	1.12	0.26	0.53	0.32	0.40	0.09	1.80	0.13	0.11	
t 值	3.14	3.14	3.14	3.14	3.14	3.14	3.14	3.14	3.14	3.14	3.14	3.14	3.14	3.14	3.14	3.14	3.14	
检出限 ($\mu\text{g/L}$)	0.66	1.1	0.06	0.1	5.2	0.10	1.2	4.2	3.5	0.81	1.7	1.0	1.3	0.28	5.65	0.41	0.3	
测定下限 ($\mu\text{g/L}$)	2.7	4.5	0.23	0.59	21.0	0.4	4.8	16.9	14.0	3.2	6.7	4.0	5.0	1.1	22.6	1.6	1.4	

表1-8检出限、测定下限测试数据表(全消解)

验证单位：哈尔滨市环境监测中心站

平行样品编号	Se	Ba	Be	Cd	Cr	Co	Cu	Pb	Mn	Mo	Ni	Ag	Tl	V	Zn	As	Sb	
测定 结果 (mg/kg)	1	0.99	0.58	0.56	0.39	0.66	0.34	1.26	1.12	0.38	1.15	2.55	0.39	1.01	0.36	8.15	0.51	0.82
	2	0.74	0.66	0.56	0.38	0.34	0.32	1.30	0.79	0.29	1.16	2.03	0.43	0.52	0.28	8.30	0.60	0.66
	3	0.68	0.84	0.57	0.41	0.66	0.34	1.31	1.32	0.60	0.94	1.82	0.49	0.51	0.31	6.30	0.64	0.68
	4	0.73	0.79	0.55	0.36	0.77	0.32	1.10	1.44	0.32	0.99	2.21	0.74	0.48	0.27	6.20	0.49	0.68
	5	0.72	1.01	0.56	0.37	1.40	0.32	1.00	2.26	0.39	1.08	1.93	0.65	0.46	0.28	7.50	0.62	0.71
	6	0.72	0.73	0.55	0.38	2.73	0.30	0.82	2.71	1.24	1.34	1.85	0.77	0.43	0.36	6.30	0.55	0.71
	7	0.69	0.46	0.55	0.34	1.74	0.30	0.96	1.83	1.73	1.10	1.84	0.44	0.56	0.25	6.85	0.48	0.66
— 平均值 \bar{x}_i (mg/kg)	0.75	0.72	0.56	0.37	1.18	0.32	1.11	1.64	0.71	1.10	2.03	0.56	0.57	0.30	7.09	0.55	0.70	
标准偏差 S_i (mg/kg)	0.11	0.18	0.01	0.02	0.84	0.02	0.19	0.67	0.56	0.13	0.27	0.16	0.20	0.04	0.90	0.07	0.05	
t 值	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	
检出限 (mg/kg)	0.33	0.57	0.03	0.07	2.62	0.05	0.60	2.1	1.8	0.41	0.84	0.50	0.63	0.14	2.83	0.21	0.17	
测定下限 (mg/kg)	1.3	2.3	0.12	0.29	10.5	0.21	2.4	8.4	7.0	1.6	3.4	2.0	2.5	0.6	11.3	0.82	0.69	

表1-9 检出限、测定下限测试数据表(浸出液)

验证单位：枣庄市环境监测中心站

平行样品编号	Se	Ba	Be	Cd	Cr	Co	Cu	Pb	Mn	Mo	Ni	Ag	Tl	V	Zn	As	Sb	
测定 结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	0.62	1.41	0.698	0.851	2.18	0.914	2.52	2.5	1.56	0.635	1.46	1.8	1.03	0.469	13.3	0.677	1.67
	2	0.707	1.96	0.808	1	2.41	1.05	1.84	3.45	1.89	0.717	4.41	1.36	1.15	1.38	7.99	1.34	1.96
	3	0.794	2.18	0.835	0.989	2.27	1.07	1.81	3.48	2.29	0.721	1.42	2.55	1.21	0.679	10.3	0.825	1.65
	4	0.801	1.84	0.09	0.967	2.45	1.08	1.73	3.86	2.22	0.722	7.65	3.32	1.17	1.17	9.8	1.1	1.95
	5	0.744	2.27	0.018	1	2.25	1.12	2.75	3.78	2.52	0.691	5.98	1.87	1.2	0.737	11.1	1.01	1.71
	6	0.655	2.68	0.003	0.982	2.45	1.18	2.22	3.12	2.72	0.591	5.36	3.94	1.14	1.26	7.13	1.49	1.96
	7	0.556	1.7	0.573	0.781	3.6	0.87	1.48	2.69	1.6	0.569	6.21	1.9	0.99	0.748	10.7	0.726	1.89
平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{g/L}$)	0.70	2.01	0.43	0.94	2.52	1.04	2.05	3.27	2.11	0.66	4.64	2.39	1.13	0.92	10.05	1.02	1.83	
标准偏差 S_i ($\mu\text{g/L}$)	0.09	0.41	0.38	0.09	0.49	0.11	0.46	0.52	0.45	0.06	2.39	0.93	0.08	0.35	2.04	0.31	0.14	
t 值	3.14	3.14	3.14	3.14	3.14	3.14	3.14	3.14	3.14	3.14	3.14	3.14	3.14	3.14	3.14	3.14	3.14	
检出限 ($\mu\text{g/L}$)	0.29	1.3	1.19	0.27	1.5	0.35	1.4	1.6	1.4	0.20	7.5	2.9	0.27	1.1	6.4	0.97	0.45	
测定下限 ($\mu\text{g/L}$)	1.1	5.2	4.8	1.1	6.2	1.4	5.8	6.6	5.6	0.8	30	12	1.1	4.3	26	3.9	1.8	

表1-10 检出限、测定下限测试数据表(全消解)

验证单位：枣庄市环境监测中心站

平行样品编号	Se	Ba	Be	Cd	Cr	Co	Cu	Pb	Mn	Mo	Ni	Ag	Tl	V	Zn	As	Sb	
测定 结果 (mg/kg)	1	0.31	0.71	0.35	0.43	1.09	0.46	1.26	1.25	0.78	0.32	0.73	0.90	0.52	0.23	6.65	0.34	0.84
	2	0.35	0.98	0.40	0.50	1.21	0.53	0.92	1.73	0.95	0.36	2.21	0.68	0.58	0.69	4.00	0.67	0.98
	3	0.40	1.09	0.42	0.49	1.14	0.54	0.91	1.74	1.15	0.36	0.71	1.28	0.61	0.34	5.15	0.41	0.83
	4	0.40	0.92	0.05	0.48	1.23	0.54	0.87	1.93	1.11	0.36	3.83	1.66	0.59	0.59	4.90	0.55	0.98
	5	0.37	1.14	0.01	0.50	1.13	0.56	1.38	1.89	1.26	0.35	2.99	0.94	0.60	0.37	5.55	0.51	0.86
	6	0.33	1.34	0.00	0.49	1.23	0.59	1.11	1.56	1.36	0.30	2.68	1.97	0.57	0.63	3.57	0.75	0.98
	7	0.28	0.85	0.29	0.39	1.80	0.44	0.74	1.35	0.80	0.28	3.11	0.95	0.50	0.37	5.35	0.36	0.95
— 平均值 \bar{x}_i (mg/kg)	0.35	1.00	0.22	0.47	1.26	0.52	1.03	1.63	1.06	0.33	2.32	1.20	0.56	0.46	5.02	0.51	0.91	
标准偏差 S_i (mg/kg)	0.05	0.21	0.19	0.04	0.24	0.06	0.23	0.26	0.22	0.03	1.20	0.47	0.04	0.17	1.02	0.15	0.07	
t 值	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	
检出限 (mg/kg)	0.14	0.65	0.60	0.14	0.77	0.17	0.72	0.82	0.70	0.10	3.76	1.46	0.13	0.54	3.21	0.49	0.23	
测定下限 (mg/kg)	0.57	2.6	2.4	0.55	3.1	0.70	2.9	3.3	2.8	0.41	15.0	5.9	0.53	2.2	12.8	1.94	0.90	

表1-11 检出限、测定下限测试数据表(浸出液)

验证单位：烟台市环境监测中心站

平行样品编号	Se	Ba	Be	Cd	Cr	Co	Cu	Pb	Mn	Mo	Ni	Ag	Tl	V	Zn	As	Sb	
测定 结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	1.11	3.03	1.96	1.72	1.58	1.89	3.04	2.54	2.65	2.12	2.29	3.49	2.12	0.155	3.69	0.997	3.9
	2	1.23	3.41	1.92	1.69	1.57	1.81	2.98	2.52	2.73	2.07	2.01	2.74	1.98	0.103	3.1	1.1	2.41
	3	1.27	3.13	1.83	1.71	1.62	1.8	3.12	2.5	2.68	2.01	2.22	2.79	2.05	0.175	3.46	1.08	3.68
	4	1.49	3.4	1.91	1.68	1.67	1.7	3.01	2.51	2.45	2.12	2.21	2.77	2.16	0.155	3.49	1.01	3.65
	5	1.69	3.02	1.93	1.71	1.6	1.8	3.06	2.49	2.56	2.17	2.16	2.86	1.88	0.126	3.28	1.03	3.55
	6	1	3.23	1.92	1.71	1.6	1.8	3.07	2.5	2.58	2.11	2.1	2.6	1.88	0.129	3.36	1.03	3.71
	7	1.42	3.25	1.89	1.7	1.6	1.59	3.12	2.5	2.49	2.2	2.19	2.87	1.99	0.155	3.26	1.14	3.62
平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{g/L}$)	1.32	3.21	1.91	1.70	1.61	1.77	3.06	2.51	2.59	2.11	2.17	2.87	2.01	0.14	3.38	1.06	3.50	
标准偏差 S_i ($\mu\text{g/L}$)	0.24	0.16	0.04	0.01	0.03	0.10	0.05	0.02	0.10	0.06	0.09	0.29	0.11	0.02	0.19	0.05	0.49	
t 值	3.14	3.14	3.14	3.14	3.14	3.14	3.14	3.14	3.14	3.14	3.14	3.14	3.14	3.14	3.14	3.14	3.14	
检出限 ($\mu\text{g/L}$)	0.74	0.50	0.13	0.04	0.10	0.30	0.17	0.05	0.32	0.20	0.29	0.90	0.34	0.08	0.60	0.16	1.55	
测定下限 ($\mu\text{g/L}$)	3.0	2.0	0.51	0.17	0.41	1.2	0.66	0.21	1.3	0.78	1.1	3.6	1.4	0.31	2	0.66	6.2	

表1-12 检出限、测定下限测试数据表（全消解）

验证单位：烟台市环境监测中心站

平行样品编号	Se	Ba	Be	Cd	Cr	Co	Cu	Pb	Mn	Mo	Ni	Ag	Tl	V	Zn	As	Sb	
测定 结果 (mg/kg)	1	0.56	1.52	0.98	0.86	0.79	0.95	1.52	1.27	1.33	1.06	1.15	1.75	1.06	0.08	1.85	0.50	1.95
	2	0.62	1.71	0.96	0.85	0.79	0.91	1.49	1.26	1.37	1.04	1.01	1.37	0.99	0.05	1.55	0.55	1.21
	3	0.64	1.57	0.92	0.86	0.81	0.90	1.56	1.25	1.34	1.01	1.11	1.40	1.03	0.09	1.73	0.54	1.84
	4	0.75	1.70	0.96	0.84	0.84	0.85	1.51	1.26	1.23	1.06	1.11	1.39	1.08	0.08	1.75	0.51	1.83
	5	0.85	1.51	0.97	0.86	0.80	0.90	1.53	1.25	1.28	1.09	1.08	1.43	0.94	0.06	1.64	0.52	1.78
	6	0.50	1.62	0.96	0.86	0.80	0.90	1.54	1.25	1.29	1.06	1.05	1.30	0.94	0.06	1.68	0.52	1.86
	7	0.71	1.63	0.95	0.85	0.80	0.80	1.56	1.25	1.25	1.10	1.10	1.44	1.00	0.08	1.63	0.57	1.81
— 平均值 \bar{x}_i (mg/kg)	0.66	1.61	0.95	0.85	0.80	0.89	1.53	1.25	1.30	1.06	1.08	1.44	1.00	0.07	1.69	0.53	1.75	
标准偏差 S_i (mg/kg)	0.12	0.08	0.02	0.01	0.02	0.05	0.03	0.01	0.05	0.03	0.05	0.14	0.05	0.01	0.10	0.03	0.25	
t 值	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	
检出限 (mg/kg)	0.37	0.25	0.06	0.02	0.05	0.15	0.08	0.03	0.16	0.10	0.14	0.45	0.17	0.04	0.30	0.08	0.78	
测定下限 (mg/kg)	1.5	1.0	0.26	0.09	0.20	0.61	0.33	0.11	0.64	0.39	0.57	1.8	0.69	0.15	1.2	0.33	3.10	

表1-13 检出限、测定下限测试数据表(浸出液)

验证单位：青岛经济技术开发区排水监测站

平行样品编号	Se	Ba	Be	Cd	Cr	Co	Cu	Pb	Mn	Mo	Ni	Ag	Tl	V	Zn	As	Sb	
测定 结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	2.36	1.67	0.584	1.38	9.3	2.11	3.46	1.41	2.83	2.47	2.93	2.33	2.2	2.88	4.28	7.25	1.6
	2	1.95	3.66	0.856	2.27	5.1	2.32	2.57	4.15	4.38	2.22	4.98	2.62	1.5	2.93	7.94	8.56	2.25
	3	1.32	3.24	0.986	0.8	5.55	1.9	1.89	4.92	1.57	1.37	2.25	1.8	1.23	2.42	4.15	7.01	0.94
	4	1.26	2.95	0.922	0.85	4.74	1.85	2.11	3.23	1.3	1.25	2.14	1.69	1.17	2.27	2.48	6.76	0.97
	5	1.38	1.64	1.25	0.86	4.57	2.1	1.57	2.32	1.62	1.34	2.05	1.94	1.3	2.52	4.9	7.32	0.98
	6	1.46	3.94	1.04	2.06	11.85	2.26	2.03	2.36	3.32	1.43	2.34	2.11	1.29	2.86	5.72	8.43	1.84
	7	1.28	2.48	1.26	0.88	5.2	2.27	1.81	2.31	1.71	1.35	2.13	2	1.28	2.86	3.87	7.81	1.02
平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{g/L}$)	1.57	2.80	0.99	1.30	6.62	2.12	2.21	2.96	2.39	1.63	2.69	2.07	1.42	2.68	4.76	7.59	1.37	
标准偏差 S_i ($\mu\text{g/L}$)	0.42	0.91	0.23	0.63	2.82	0.18	0.63	1.22	1.15	0.49	1.05	0.32	0.36	0.27	1.71	0.70	0.53	
t 值	3.14	3.14	3.14	3.14	3.14	3.14	3.14	3.14	3.14	3.14	3.14	3.14	3.14	3.14	3.14	3.14	3.14	
检出限 ($\mu\text{g/L}$)	1.32	2.86	0.74	1.97	8.87	0.58	1.99	3.83	3.61	1.55	3.31	1.00	1.12	0.84	5.39	2.19	1.66	
测定下限 ($\mu\text{g/L}$)	5.3	11.5	2.95	7.86	35.46	2.3	7.96	15.33	14.5	6.22	13.2	4.0	4.5	3.36	22	8.75	6.6	

表1-14 检出限、测定下限测试数据表(全消解)

验证单位：青岛经济技术开发区排水监测站

平行样品编号	Se	Ba	Be	Cd	Cr	Co	Cu	Pb	Mn	Mo	Ni	Ag	Tl	V	Zn	As	Sb	
测定 结果 (mg/kg)	1	1.18	0.84	0.29	1.20	4.65	1.06	1.73	0.71	1.42	1.24	1.47	1.17	1.10	1.44	2.14	3.63	0.80
	2	0.98	1.83	0.43	1.14	2.55	1.16	1.29	2.08	2.19	1.11	2.49	1.31	0.75	1.47	3.97	4.28	1.13
	3	0.66	1.62	0.49	0.68	2.78	0.95	0.95	2.46	0.79	0.69	1.13	0.90	0.62	1.21	2.08	3.51	0.47
	4	0.63	1.48	0.46	0.72	2.37	0.93	1.06	1.62	0.65	0.63	1.07	0.85	0.59	1.14	1.24	3.38	0.49
	5	0.69	0.82	0.63	0.8	2.29	1.05	0.79	1.16	0.81	0.67	1.03	0.97	0.65	1.26	2.45	3.66	0.49
	6	0.73	1.97	0.52	1.03	5.93	1.13	1.02	1.18	1.66	0.72	1.17	1.06	0.65	1.43	2.86	4.22	0.92
	7	0.64	1.24	0.63	0.80	2.60	1.14	0.91	1.16	0.86	0.68	1.07	1.00	0.64	1.43	1.94	3.91	0.51
— 平均值 \bar{x}_i (mg/kg)	0.79	1.40	0.49	0.84	3.31	1.06	1.10	1.48	1.20	0.82	1.34	1.04	0.71	1.34	2.38	3.80	0.69	
标准偏差 S_i (mg/kg)	0.21	0.46	0.12	0.21	1.41	0.09	0.32	0.61	0.57	0.25	0.53	0.16	0.18	0.13	0.86	0.35	0.26	
t 值	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	
检出限 (mg/kg)	0.66	1.4	0.37	0.66	4.4	0.29	1.0	1.9	1.8	0.78	1.7	0.50	0.56	0.42	2.7	1.1	0.83	
测定下限 (mg/kg)	2.6	5.7	1.5	2.3	17.6	1.2	4.0	7.7	7.2	3.1	6.6	2.0	2.2	1.7	10.8	4.4	3.3	

1.3 方法精密度测试数据（不赶酸）

表1-15 精密度测试数据-浸出液样品(不赶酸)

验证单位：济南市环境监测中心站

平行号	Be	V	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	Mo	Ag	Cd	Sb	Ba	Tl	Pb	
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	17.6	48.8	26.2	867	12.3	194	200	128	14.4	7.26	18.3	22.2	17.3	24.3	71.3
	2	22.0	51.1	30.1	842	14.4	202	199	125	16.8	7.96	21.2	25.8	19.9	28.0	82.1
	3	22.9	48.8	28.5	1011	15.8	250	239	124	18.1	8.28	22.7	27.6	22.7	29.3	88.2
	4	19.5	45.8	29.5	998	12.8	241	238	120	15.1	7.44	19.4	22.8	18.2	25.8	73.5
	5	21.2	52.5	29.2	985	13.6	232	239	115	15.8	7.57	20.1	24.1	24.7	26.7	78.0
	6	24.7	55.4	33.2	776	16.1	199	214	121	18.5	8.61	23.0	28.2	23.1	31.0	91.8
平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{g/L}$)	21.3	50.3	29.5	913	14.2	220	221	122	16.5	7.85	20.8	25.1	21.0	27.5	80.8	
标准偏差 S_i ($\mu\text{g/L}$)	2.51	3.41	2.28	97.9	1.56	24.2	19.5	4.54	1.64	0.52	1.86	2.49	2.96	2.43	8.11	
相对标准偏差 RSD_i (%)	11.8	6.77	7.75	10.7	11.0	11.0	8.82	3.71	9.99	6.66	8.95	9.92	14.1	8.83	10.0	

表1-16 精密度测试数据-全消解样品（不赶酸）

验证单位：济南市环境监测中心站

平行号	Be	V	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	Mo	Ag	Sb	Cd	Ba	Tl	Pb	
测定结果 (mg/kg)	1	1.98	76.6	57.5	1931	13.9	21.2	20.4	769	1.17	0.41	0.42	4.82	294	0.82	101
	2	2.09	76.9	51.1	1914	13.4	19.6	20.7	756	1.26	0.35	0.47	4.63	270	0.81	99.8
	3	2.02	77.7	53.4	2100	13.8	19.9	19.7	855	1.28	0.36	0.48	4.83	306	0.83	105
	4	1.99	78.3	51.7	1869	12.0	17.4	17.1	742	1.13	0.35	0.34	4.23	295	0.77	96.5
	5	1.89	76.0	48.9	1913	12.2	17.7	17.4	759	1.04	0.34	0.33	4.21	285	0.77	98.4
	6	2.03	78.8	55.3	2042	13.5	19.5	19.0	825	0.89	0.38	0.43	4.73	315	0.83	104
平均值 \bar{x}_i (mg/kg)	2.00	77.4	53.0	1962	13.1	19.2	19.1	784	1.13	0.36	0.41	4.58	294	0.81	101	
标准偏差 S_i (mg/kg)	0.07	1.07	3.09	89.2	0.82	1.43	1.52	45.0	0.15	0.03	0.06	0.28	15.8	0.03	3.26	
相对标准偏差 RSD_i (%)	3.32	1.38	5.84	4.55	6.27	7.44	7.96	5.74	12.9	7.07	15.3	6.22	5.36	3.50	3.24	

表1-17 精密度测试数据-浸出液样品(不赶酸)

验证单位：黑龙江省环境监测中心站

平行号	Be	V	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	Mo	Ag	Cd	Sb	Ba	Tl	Pb	
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	18.0	25.2	32.4	803	15.2	203	230	110	18.2	12.0	21.2	22.9	21.2	28.8	82.8
	2	18.9	25.3	33.0	818	15.2	203	233	110	18.3	12.5	22.1	23.3	21.4	28.7	83.1
	3	18.0	25.3	33.6	814	15.1	201	217	110	18.2	12.3	20.8	23.2	21.1	28.7	83.0
	4	18.7	25.1	33.4	812	15.2	203	222	111	18.4	12.5	21.6	23.3	21.4	28.7	81.0
	5	18.3	25.1	33.0	811	15.1	203	226	110	18.6	12.1	21.3	23.2	21.2	28.9	81.3
	6	19.3	25.7	35.5	825	14.8	209	233	109	18.7	12.7	21.2	22.7	21.1	28.7	81.4
平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{g/L}$)	18.5	25.3	33.5	814	15.1	204	227	110	18.4	12.4	21.4	23.1	21.2	28.8	82.1	
标准偏差 S_i ($\mu\text{g/L}$)	0.512	0.245	1.06	7.43	0.137	2.59	6.29	0.436	0.204	0.256	0.415	0.254	0.155	0.067	0.949	
相对标准偏差 RSD_i (%)	2.76	0.970	3.16	0.913	0.909	1.27	2.77	0.397	1.11	2.07	1.94	1.10	0.732	0.232	1.16	

表1-18 精密度测试数据-全消解样品(不赶酸)

验证单位：黑龙江省环境监测中心站

平行号	Be	V	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	Mo	Ag	Cd	Sb	Ba	Tl	Pb	
测定结果 (mg/kg)	1	1.43	67.9	44.6	1593	12.8	18.3	19.1	1049	1.28	0.674	4.37	0.00	210	0.159	93.6
	2	1.54	73.7	49.0	1652	13.9	19.8	20.1	896	1.31	0.948	4.73	0.00	224	0.231	98.8
	3	1.46	71.0	47.6	1629	13.3	18.4	20.2	928	1.27	0.831	4.57	0.00	216	0.189	97.3
	4	1.53	69.9	45.0	1624	13.0	18.8	20.0	1034	1.27	0.673	4.40	0.00	212	0.175	95.2
	5	1.53	71.6	48.9	1625	13.5	19.1	20.8	873	1.29	0.843	4.81	0.00	223	0.193	97.6
	6	1.54	70.3	47.5	1643	13.4	18.3	20.3	904	1.29	0.835	4.55	0.00	216	0.175	97.8
平均值 \bar{x}_i (mg/kg)	1.50	70.7	47.1	1628	13.3	18.8	20.1	947	1.28	0.801	4.57	0.00	217	0.187	96.7	
标准偏差 S_i (mg/kg)	0.049	1.92	1.93	20.2	0.365	0.596	0.558	75.2	0.016	0.108	0.173	0.00	5.80	0.025	1.94	
相对标准偏差 RSD_i (%)	3.25	2.72	4.09	1.24	2.75	3.17	2.77	7.94	1.22	13.45	3.80		2.68	13.2	2.01	

表1-19 精密度测试数据-浸出液样品(不赶酸)

验证单位：哈尔滨市环境监测中心站

平行号	Be	V	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	Mo	Ag	Cd	Sb	Ba	Tl	Pb	
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	14.7	25.2	36.1	853	16.7	205	208	124	18.3	9.05	23.0	14.0	13.4	30.6	88.4
	2	17.2	25.2	35.2	872	17.2	206	248	144	18.0	10.1	20.9	14.4	12.1	32.5	79.5
	3	15.6	22.5	34.4	860	15.9	220	211	136	19.0	10.2	21.2	14.6	12.5	29.7	91.2
	4	19.3	23.8	36.0	888	17.2	187	205	143	18.9	9.85	21.4	14.6	14.1	28.9	88.7
	5	15.3	21.1	35.2	855	16.4	199	215	126	19.2	10.1	18.5	15.2	13.2	30.1	75.4
	6	16.8	20.2	31.3	876	16.9	211	208	138	17.9	8.52	19.5	16.3	12.7	27.6	95.6
平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{g/L}$)	16.5	23.0	34.7	867	16.7	205	216	135	18.5	9.64	20.7	14.8	13.0	29.9	86.5	
标准偏差 S_i ($\mu\text{g/L}$)	1.67	2.11	1.78	13.6	0.504	10.8	16.0	8.53	0.551	0.691	1.58	0.803	0.733	1.66	7.56	
相对标准偏差 RSD_i (%)	10.2	9.20	5.14	1.56	3.02	5.29	7.43	6.31	2.97	7.17	7.61	5.41	5.63	5.54	8.74	

表1-20 精密度测试数据-全消解样品(不赶酸)

验证单位：哈尔滨市环境监测中心站

平行号	Be	V	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	Mo	Ag	Cd	Sb	Ba	Tl	Pb	
测定结果 (mg/kg)	1	1.40	78.1	52.4	1617	14.2	24.5	25.0	588	1.25	1.54	4.10	0.270	239	0.265	109
	2	1.32	71.3	38.3	1587	14.0	20.5	20.5	602	1.23	1.24	4.16	0.190	236	0.268	89.9
	3	1.83	73.5	41.7	1616	13.3	25.0	24.0	547	1.57	1.95	4.33	0.190	237	0.290	99.4
	4	1.31	71.6	53.2	1585	15.3	28.9	20.6	565	1.66	1.46	4.22	0.205	265	0.285	98.2
	5	2.02	74.2	49.7	1573	15.2	26.7	21.0	621	1.45	1.26	3.97	0.210	243	0.275	97.8
	6	1.27	68.6	47.7	1609	14.6	24.5	20.1	632	1.35	1.25	3.97	0.270	240	0.343	80.0
平均值 \bar{x}_i (mg/kg)	1.53	72.9	47.2	1598	14.4	25.0	21.9	592	1.42	1.45	4.13	0.223	250	0.288	95.7	
标准偏差 S_i (mg/kg)	0.318	3.24	5.98	18.6	0.76	2.78	2.08	32.6	0.173	0.276	0.142	0.038	10.8	0.029	9.78	
相对标准偏差 RSD_i (%)	20.8	4.44	12.7	1.16	5.29	11.1	9.50	5.50	12.2	19.0	3.44	16.9	4.33	9.96	10.2	

表1-21 精密度测试数据-浸出液样品(不赶酸)

验证单位：枣庄市环境监测中心站

平行号	Be	V	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	Mo	Ag	Cd	Sb	Ba	Tl	Pb	
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	13.8	20.1	23.8	850	14.0	212	215	190	15.7	5.95	20.8	25.7	29.1	23.0	69.2
	2	13.6	22.1	24.6	862	13.7	232	223	195	15.6	5.94	20.9	25.0	28.8	23.0	69.6
	3	13.7	21.5	21.4	879	13.4	231	227	193	15.7	6.38	20.7	25.1	28.1	23.0	69.4
	4	13.7	24.1	20.6	880	13.4	242	231	192	15.9	6.18	20.8	25.3	29.6	23.5	70.3
	5	13.7	24.1	20.0	878	13.8	231	230	194	15.8	6.20	21.1	25.5	29.3	24.1	71.1
	6	13.6	25.6	20.7	877	13.7	234	226	193	15.7	6.94	21.0	25.5	28.3	23.9	71.6
平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{g/L}$)	13.7	22.9	21.9	871	13.7	230	225	193	15.7	6.26	20.9	25.3	28.9	23.4	70.2	
标准偏差 S_i ($\mu\text{g/L}$)	0.068	2.03	1.88	12.2	0.219	10.0	5.75	1.87	0.095	0.372	0.148	0.253	0.576	0.518	0.990	
相对标准偏差 RSD_i (%)	0.496	8.84	8.58	1.40	1.60	4.36	2.55	0.973	0.601	5.94	0.709	1.00	1.99	2.21	1.41	

表1-22 精密度测试数据-全消解样品(不赶酸)

验证单位：枣庄市环境监测中心站

平行号	Be	V	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	Mo	Ag	Cd	Sb	Ba	Tl	Pb	
测定结果 (mg/kg)	1	1.61	34.1	26.3	1192	18.1	21.2	30.7	591	1.67	0.118	5.05	0.179	292	0.887	54.2
	2	1.52	37.6	20.8	1088	16.8	19.0	29.1	601	1.52	0.215	5.62	0.117	259	0.873	55.7
	3	1.56	32.6	25.9	1011	17.0	21.3	30.1	509	1.57	0.241	3.21	0.107	284	0.900	53.7
	4	1.64	35.6	22.4	1066	17.1	17.8	30.4	564	1.67	0.249	4.42	0.108	254	0.824	56.8
	5	1.60	35.5	27.3	1343	17.0	18.0	30.0	598	1.45	0.296	5.27	0.226	226	0.814	54.9
	6	1.55	35.4	27.3	1119	16.7	19.0	30.1	595	1.20	0.294	5.95	0.130	269	0.853	53.9
平均值 \bar{x}_i (mg/kg)	1.58	35.1	25.0	1137	17.1	19.4	30.1	576	1.51	0.236	4.92	0.144	264	0.858	54.9	
标准偏差 S_i (mg/kg)	0.044	1.67	2.75	118	0.509	1.51	0.528	35.6	0.177	0.066	0.986	0.048	23.7	0.034	1.18	
相对标准偏差 RSD_i (%)	2.81	4.76	11.0	10.3	2.98	7.79	1.76	6.18	11.7	27.9	20.0	33.3	8.96	4.01	2.16	

表1-23 精密度测试数据-浸出液样品(不赶酸)

验证单位：烟台市环境监测中心站

平行号	Be	V	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	Mo	Ag	Cd	Sb	Ba	Tl	Pb	
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	18.7	25.4	32.3	803	15.2	201	230	109	18.3	12.4	21.2	23.3	21.3	28.2	81.3
	2	19.0	25.6	33.5	820	15.2	207	233	110	18.5	12.6	21.2	23.4	21.4	28.1	82.1
	3	18.8	25.3	34.8	814	15.3	202	217	110	18.3	12.3	21.3	23.1	21.8	28.8	82.2
	4	19.0	25.2	33.1	809	15.2	205	222	110	18.6	12.6	21.4	23.1	21.4	28.6	82.0
	5	19.0	25.1	33.6	809	15.1	204	226	111	18.8	12.3	20.9	22.8	21.1	27.9	81.2
	6	19.3	25.7	35.5	825	14.8	209	233	109	18.7	12.7	21.2	22.7	21.1	28.7	81.4
平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{g/L}$)	19.0	25.4	33.8	813	15.1	205	227	110	18.5	12.5	21.2	23.1	21.3	28.4	81.7	
标准偏差 S_i ($\mu\text{g/L}$)	0.20	0.23	1.15	8.04	0.16	2.94	6.29	0.58	0.20	0.16	0.17	0.29	0.25	0.40	0.41	
相对标准偏差 RSD_i (%)	1.04	0.91	3.40	0.99	1.04	1.44	2.77	0.53	1.09	1.32	0.78	1.28	1.18	1.39	0.50	

表1-24 精密度测试数据-全消解样品（不赶酸）

验证单位：烟台市环境监测中心站

平行号	Be	V	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	Mo	Ag	Sb	Cd	Ba	Tl	Pb	
测定结果 (mg/kg)	1	1.44	68.2	44.6	1596	12.8	18.6	19.0	1049	1.27	0.62	0.00	4.38	210	0.16	93.6
	2	1.54	74.4	49.0	1655	13.9	19.9	21.0	867	1.30	0.93	0.00	4.79	224	0.23	98.8
	3	1.48	71.7	47.6	1630	13.3	18.7	20.2	915	1.28	0.86	0.00	4.54	216	0.19	97.3
	4	1.45	68.7	45.0	1613	12.9	18.7	19.3	1054	1.29	0.64	0.00	4.41	212	0.18	95.2
	5	1.54	73.4	48.9	1644	13.6	19.2	20.9	864	1.29	0.87	0.00	4.78	223	0.19	98.8
	6	1.52	71.5	47.5	1623	13.3	18.6	20.0	918	1.28	0.86	0.00	4.52	216	0.17	96.7
平均值 \bar{x}_i (mg/kg)	1.49	71.3	47.1	1627	13.3	19.0	20.1	944	1.28	0.80	0.00	4.57	217	0.19	96.7	
标准偏差 S_i (mg/kg)	0.05	2.48	1.93	21.2	0.40	0.52	0.82	86.2	0.01	0.13	0.00	0.18	5.80	0.02	2.07	
相对标准偏差 RSD_i (%)	3.11	3.47	4.09	1.30	2.98	2.72	4.08	9.13	0.81	16.2	0.00	3.86	2.68	13.2	2.14	

表1-25 精密度测试数据-浸出液样品(不赶酸)

验证单位：青岛经济技术开发区排水监测站

平行号	Be	V	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	Mo	Ag	Cd	Sb	Ba	Tl	Pb	
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	20	21.1	30.2	840	12.7	221	258	129	14.9	9.23	16.4	21.6	30.3	23.2	62.2
	2	20.3	22.0	28.6	877	13.0	232	298	126	15.2	8.51	16.8	21.9	33.0	27.4	77.1
	3	17.7	23.9	31.2	884	14.0	242	285	133	16.4	9.50	18.0	23.8	32.1	25.0	70.7
	4	22	24.0	32.1	856	14.1	222	303	143	16.6	9.31	18.3	24.2	31.8	27.8	77.4
	5	19.6	22.4	28.3	873	13.2	228	291	132	15.4	9.18	17.4	22.9	31.8	25.5	70.6
	6	19.2	23.2	30.7	883	13.9	235	282	104	16.2	9.21	18.1	24.1	29.4	29.7	82.9
平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{g/L}$)	19.8	22.8	30.2	869	13.5	230	286	128	15.8	9.16	17.5	23.1	31.6	26.4	73.5	
标准偏差 S_i ($\mu\text{g/L}$)	1.41	1.16	1.65	17.5	0.61	8.01	15.9	13.1	0.71	0.34	0.79	1.13	1.31	2.30	7.23	
相对标准偏差 RSD_i (%)	4.66	4.66	5.17	11.6	4.16	11.6	12.3	1.39	4.11	36.2	4.13	4.54	5.71	8.3	9.29	

表1-26 精密度测试数据-全消解样品（不赶酸）

验证单位：青岛经济技术开发区排水监测站

平行号	Be	V	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	Mo	Ag	Sb	Cd	Ba	Tl	Pb	
测定结果 (mg/kg)	1	1.55	64.2	41.8	1616	12.6	17.7	17.4	524	1.17	0.44	0.65	4.06	200	0.53	94.1
	2	1.38	61.9	42.3	1671	12.5	20.0	21.3	532	1.18	0.35	0.65	4.08	213	0.45	94.6
	3	1.51	63.6	42.7	1579	12.5	17.6	17.3	581	1.22	0.69	0.65	4.03	189	0.69	96.4
	4	1.62	65.2	44.2	1667	12.6	17.8	17.1	611	1.23	0.51	0.65	4.08	209	0.54	93.3
	5	1.41	63.5	40.8	1586	12.4	17.5	17.7	592	1.15	0.35	0.65	4.01	195	0.54	94.9
	6	1.56	63.0	40.8	1632	12.5	17.5	17.4	581	1.20	0.33	0.65	4.08	209	0.45	94.8
平均值 \bar{x}_i (mg/kg)	1.51	63.6	42.1	1625	12.5	18.0	18.0	570	1.19	0.45	0.62	4.06	202	0.53	94.7	
标准偏差 S_i (mg/kg)	0.09	1.11	1.29	39.0	0.08	0.98	1.61	34.6	0.03	0.14	0.05	0.03	9.51	0.09	1.03	
相对标准偏差	6.16	1.75	3.06	2.40	0.60	5.43	8.94	6.07	2.57	31.1	7.88	0.74	4.70	16.5	1.08	

1.4 方法精密度测试数据（赶酸）

表1-27 精密度测试数据-浸出液样品(赶酸)

验证单位：济南市环境监测中心站

平行号	Be	V	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	As	Se	Mo	Ag	Cd	Ba	Tl	Pb	
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	17.6	48.3	26.2	867	12.3	194	200	128	6.86	10.5	14.4	7.26	18.3	17.3	24.3	71.3
	2	22.0	51.1	30.1	842	14.4	202	199	125	6.94	11.7	16.8	7.96	21.2	19.9	28.0	82.1
	3	22.9	48.8	28.5	1011	15.8	250	239	124	7.25	13.4	18.1	8.28	22.7	22.7	29.3	88.2
	4	19.5	45.8	29.5	998	12.8	241	238	120	7.02	12.7	15.1	7.44	19.4	18.2	25.8	73.5
	5	21.2	52.5	29.2	985	13.6	232	239	115	6.75	10.4	15.8	7.57	20.1	24.7	26.7	78.0
	6	24.7	55.4	33.2	776	16.1	199	214	121	6.87	11.3	18.5	8.61	23.0	23.1	31.0	91.8
平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{g/L}$)	21.3	50.3	29.5	913	14.1	220	222	122	6.95	11.7	16.5	7.85	20.8	21.0	27.5	80.8	
标准偏差 S_i ($\mu\text{g/L}$)	2.51	3.41	2.28	97.9	1.56	24.2	19.5	4.54	0.17	1.20	1.64	0.52	1.86	2.96	2.43	8.11	
相对标准偏差 RSD_i (%)	11.8	6.77	7.75	10.7	11.0	11.0	8.82	3.71	2.49	10.3	9.99	6.66	8.95	14.1	8.83	10.0	

表1-28 精密度测试数据-全消解样品（赶酸）

验证单位：济南市环境监测中心站

平行号	Be	V	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	As	Se	Mo	Ag	Cd	Ba	Tl	Pb	
测定结果 (mg/kg)	1	1.98	76.6	57.5	1931	13.9	21.2	20.4	769	36.4	1.38	1.17	0.41	4.82	294	0.82	101
	2	2.09	76.9	51.1	1914	13.4	19.6	20.7	756	35.8	1.26	1.26	0.35	4.63	270	0.81	99.8
	3	2.02	77.7	53.4	2100	13.8	19.9	19.7	855	33.7	1.22	1.28	0.36	4.83	306	0.83	105
	4	1.99	78.3	51.7	1869	12.0	17.4	17.1	742	33.2	1.18	1.13	0.35	4.23	295	0.77	96.5
	5	1.89	76.0	48.9	1913	12.2	17.7	17.4	759	34.5	1.42	1.04	0.34	4.21	285	0.77	98.4
	6	2.03	78.8	55.3	2042	13.5	19.5	19.0	825	36.8	1.31	0.89	0.38	4.73	315	0.83	104
平均值 \bar{x}_i (mg/kg)	2.00	77.4	53.0	1962	13.1	19.2	19.1	784	35.1	1.30	1.13	0.36	4.58	294	0.81	101	
标准偏差 S_i (mg/kg)	0.07	1.07	3.09	89.2	0.82	1.43	1.52	45.0	1.48	0.09	0.15	0.03	0.28	15.8	0.03	3.26	
相对标准偏差 RSD_i (%)	3.32	1.38	5.84	4.55	6.27	7.44	7.96	5.74	4.23	7.17	12.9	7.07	6.22	5.36	3.50	3.24	

表1-29 精密度测试数据-浸出液样品(赶酸)

验证单位：黑龙江省环境监测中心站

平行号	Be	V	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	As	Se	Mo	Ag	Cd	Ba	Tl	Pb	
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	18.4	33.0	28.6	472	10.3	199	257	145	6.64	5.64	15.6	12.2	20.6	27.6	26.8	92.2
	2	18.9	33.9	28.6	483	10.4	198	280	141	6.80	4.72	15.6	12.7	20.1	27.6	26.5	92.1
	3	18.2	34.3	28.6	477	11.6	193	265	154	6.92	5.14	15.2	12.1	19.2	27.9	26.1	93.2
	4	18.2	36.1	28.9	472	11.5	199	261	145	5.91	4.99	15.7	12.6	20.7	27.2	26.2	92.5
	5	18.0	35.2	29.5	481	14.5	195	263	151	6.05	4.39	15.5	12.5	20.6	27.5	26.5	92.5
	6	18.3	37.1	29.7	475	10.9	198	271	150	6.25	4.31	16.1	12.5	20.8	27.2	26.0	93.0
平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{g/L}$)	18.3	34.9	29.0	477	11.5	197	266	148	6.43	4.9	15.6	12.4	20.3	27.5	26.3	92.6	
标准偏差 S_i ($\mu\text{g/L}$)	0.306	1.50	0.504	4.36	1.56	2.70	8.27	4.77	0.418	0.499	0.292	0.240	0.620	0.297	0.305	0.424	
相对标准偏差 RSD_i (%)	1.67	4.31	1.74	0.91	13.5	1.37	3.11	3.23	6.50	10.3	1.87	1.93	3.05	1.08	1.16	0.46	

表1-30 精密度测试数据-全消解样品（赶酸）

验证单位：黑龙江省环境监测中心站

平行号	Be	V	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	As	Se	Mo	Ag	Cd	Ba	Tl	Pb	
测定结果 (mg/kg)	1	1.47	78.0	52.8	1844	15.9	20.3	23.3	789	33.3	1.38	1.63	1.38	5.06	250	1.49	99.3
	2	1.35	84.8	57.0	1850	16.0	20.5	24.8	778	33.3	1.39	1.58	0.89	5.18	273	1.48	98.9
	3	1.42	80.9	53.5	1857	15.6	20.4	25.5	773	34.8	1.22	1.56	1.07	5.61	257	1.48	96.4
	4	1.40	83.2	56.6	1867	16.0	20.5	25.5	769	34.2	1.48	1.61	1.35	5.29	251	1.52	96.4
	5	1.34	84.4	56.3	1843	14.9	21.1	25.0	761	34.4	1.32	1.49	0.944	4.98	274	1.61	98.5
	6	1.35	80.2	53.9	1889	15.4	20.9	24.1	783	32.1	1.29	1.66	1.07	5.37	258	1.40	101
平均值 \bar{x}_i (mg/kg)	1.39	81.9	55.0	1858	15.6	21.6	24.7	776	33.7	1.35	1.59	1.12	5.25	260	1.50	98.4	
标准偏差 S_i (mg/kg)	0.051	2.67	1.82	17.5	0.440	0.307	0.862	9.94	0.977	0.090	0.060	0.206	0.228	10.8	0.068	1.70	
相对标准偏差 RSD_i (%)	3.68	3.25	3.31	0.944	2.81	1.42	3.49	1.28	2.90	6.70	3.77	18.5	4.34	4.16	0	1.73	

表1-31 精密度测试数据-浸出液样品(赶酸)

验证单位：哈尔滨市环境监测中心站

平行号	Be	V	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	As	Se	Mo	Ag	Cd	Ba	Tl	Pb	
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	14.6	23.7	33.7	918	16.8	196	195	121	5.49	8.83	17.8	8.21	22.0	13.1	29.3	93.0
	2	13.8	23.7	32.2	920	16.5	196	194	116	5.68	8.99	18.1	8.83	21.9	12.2	30.4	94.3
	3	14.5	24.2	33.4	934	17.0	202	200	119	5.52	8.46	18.4	8.39	22.4	13.3	29.2	90.4
	4	16.1	25.2	35.5	913	16.3	195	206	124	5.75	9.01	18.7	8.19	22.1	14.1	31.1	92.3
	5	12.3	25.5	32.3	925	16.8	199	204	120	5.67	9.25	18.2	8.58	23.2	15.5	28.8	97.9
	6	16.2	23.8	31.9	918	16.9	199	202	118	5.87	8.14	18.0	8.71	23.1	14.8	29.6	97.6
平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{g/L}$)	14.6	24.3	33.2	921	16.7	198	200	119	5.66	8.78	18.2	8.49	22.4	13.8	29.7	94.2	
标准偏差 S_i ($\mu\text{g/L}$)	1.45	0.782	1.35	7.14	0.256	2.42	4.94	2.58	0.142	0.408	0.300	0.265	0.557	1.21	0.848	3.00	
相对标准偏差 RSD_i (%)	9.97	3.21	4.06	0.77	1.54	1.22	2.47	2.16	2.51	4.65	1.65	3.12	2.48	8.73	2.85	3.18	

表1-32 精密度测试数据-全消解样品（赶酸）

验证单位：哈尔滨市环境监测中心站

平行号	Be	V	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	As	Se	Mo	Ag	Cd	Ba	Tl	Pb	
测定结果 (mg/kg)	1	1.56	71.3	42.3	1769	13.3	21.6	18.6	585	33.9	1.05	2.00	1.19	4.56	244	0.318	105
	2	1.85	70.0	45.4	1803	13.1	19.5	19.4	592	36.2	1.43	2.03	1.40	4.72	250	0.327	101
	3	1.52	64.3	41.3	1805	13.2	24.3	18.6	592	35.0	1.18	1.83	0.96	4.70	239	0.377	97.7
	4	1.73	62.7	44.1	1782	13.3	22.3	19.3	586	34.7	1.37	1.33	1.25	4.55	230	0.287	95.3
	5	1.64	69.5	48.2	1762	13.3	19.7	19.4	592	34.3	1.15	1.31	1.31	4.71	224	0.305	92.7
	6	1.52	71.7	51.2	1789	13.3	22.7	19.6	586	34.5	1.68	1.32	1.15	4.56	225	0.318	94.6
平均值 \bar{x}_i (mg/kg)	1.64	68.3	45.4	1785	13.3	21.7	19.1	589	34.8	1.31	1.64	1.21	4.63	235	0.322	97.8	
标准偏差 S_i (mg/kg)	0.13	3.79	3.72	17.5	0.075	1.84	0.421	3.49	0.779	0.230	0.353	0.151	0.084	10.8	0.030	4.72	
相对标准偏差 RSD_i (%)	8.08	5.56	8.19	0.98	0.57	8.50	2.20	0.59	2.24	17.5	21.6	12.5	1.82	4.58	9.42	4.82	

表1-33 精密度测试数据-浸出液样品(赶酸)

验证单位：枣庄市环境监测中心站

平行号	Be	V	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	As	Se	Mo	Ag	Cd	Ba	Tl	Pb	
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	10.9	12.5	28.8	575	9.58	144	136	54.7	2.75	3.77	10.7	1.04	11.4	24.3	16.8	48.5
	2	11.2	13.8	20.0	595	9.65	146	141	59.4	2.63	4.04	11.3	2.30	11.6	23.7	16.6	50.7
	3	11.5	15.1	20.9	605	9.81	146	143	53.2	2.75	4.39	11.3	2.30	11.6	14.5	16.7	50.5
	4	12.1	15.4	22.5	632	10.2	156	149	58.0	2.70	5.82	12.0	1.74	12.1	26.0	17.5	51.8
	5	12.6	15.8	22.1	647	10.4	159	153	55.2	2.94	4.00	12.1	2.44	12.3	27.2	17.8	52.6
	6	12.9	16.4	23.0	661	10.7	163	156	51.1	2.59	3.53	12.3	1.28	12.5	29.6	18.1	53.1
平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{g/L}$)	11.9	14.8	22.9	619	10.1	152	146	55.3	2.72	4.26	11.6	1.85	11.9	24.2	17.2	51.2	
标准偏差 S_i ($\mu\text{g/L}$)	0.78	1.42	3.13	32.8	0.45	7.99	7.80	3.05	0.12	0.82	0.61	0.59	0.44	5.22	0.65	1.66	
相对标准偏差 RSD_i (%)	6.60	9.57	13.7	5.30	4.49	5.24	5.33	5.52	4.49	19.2	5.27	31.9	3.73	21.6	3.75	3.25	

表1-34 精密度测试数据-全消解样品（赶酸）

验证单位：枣庄市环境监测中心站

平行号	Be	V	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	As	Se	Mo	Ag	Cd	Ba	Tl	Pb	
测定结果 (mg/kg)	1	1.74	36.1	21.2	1576	18.6	27.0	28.3	647	48.1	0.664	1.79	0.194	5.24	291	0.826	50.0
	2	1.56	38.4	27.9	1627	16.0	23.4	21.8	645	41.3	0.607	1.57	0.180	4.57	264	0.723	52.5
	3	1.51	35.5	10.0	1587	16.2	23.3	22.1	603	44.4	0.488	1.60	0.225	4.29	249	0.686	51.0
	4	1.61	36.9	21.6	1652	16.5	24.8	23.0	692	46.5	0.616	1.65	0.269	4.68	264	0.824	49.8
	5	1.54	38.4	13.2	1707	17.3	24.9	22.9	603	44.5	0.525	1.62	0.205	4.50	260	0.719	48.6
	6	1.63	36.4	11.2	1739	17.3	25.0	23.6	647	45.5	0.516	1.60	0.263	4.66	270	0.745	49.6
平均值 \bar{x}_i (mg/kg)	1.60	37.0	17.5	1648	17.0	24.7	23.6	639	45.0	0.569	1.64	0.223	4.66	266	0.754	50.2	
标准偏差 S_i (mg/kg)	0.084	1.22	7.10	65.0	0.957	1.35	2.36	33.4	2.29	0.069	0.080	0.037	0.316	13.8	0.058	1.34	
相对标准偏差 RSD_i (%)	5.26	3.29	40.6	3.94	5.63	5.47	9.99	5.22	5.09	12.2	4.85	16.5	6.78	5.20	7.75	2.67	

表1-35 精密度测试数据-浸出液样品(赶酸)

验证单位：烟台市环境监测中心站

平行号	Be	V	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	As	Se	Mo	Ag	Cd	Ba	Tl	Pb	
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	20.2	26.8	35.3	918	16.7	224	239	103	4.81	1.41	19.2	8.66	19.8	25.4	29.8	94.9
	2	20.1	26.9	35.2	902	16.8	221	236	105	4.81	0.93	19.2	6.66	19.9	25.0	29.3	95.5
	3	20.5	26.4	35.5	923	17.1	225	220	105	4.90	1.16	19.2	8.04	19.7	25.3	29.5	95.2
	4	20.5	26.8	35.6	920	17.0	226	226	102	4.77	1.10	19.2	8.43	19.7	25.5	29.4	94.1
	5	20.2	27.0	36.1	920	16.8	233	239	102	4.92	1.21	19.1	8.47	19.8	25.4	29.6	95.2
	6	20.0	26.6	35.9	909	16.8	233	239	103	4.92	1.21	19.1	8.47	19.8	25.4	29.6	95.2
平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{g/L}$)	20.3	26.8	35.6	916	16.9	227	233	103	4.9	1.2	19.1	8.1	19.8	25.3	29.5	95.0	
标准偏差 S_i ($\mu\text{g/L}$)	0.20	0.20	0.35	8.03	0.13	5.05	8.11	1.40	0.07	0.16	0.08	0.75	0.08	0.16	0.19	0.51	
相对标准偏差 RSD_i (%)	0.97	0.74	0.99	0.88	0.78	2.23	3.47	1.35	1.35	13.4	0.41	9.18	0.42	0.65	0.64	0.53	

表1-36 精密度测试数据-全消解样品（赶酸）

验证单位：烟台市环境监测中心站

平行号	Be	V	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	As	Se	Mo	Ag	Cd	Ba	Tl	Pb	
测定结果 (mg/kg)	1	1.65	81.2	54.2	1876	15.6	21.6	21.4	751	36.5	1.05	1.35	1.38	4.75	250	0.00	105
	2	1.66	84.8	59.0	1797	15.0	21.0	23.3	674	33.8	1.20	0.76	0.89	4.38	273	0.00	98.9
	3	1.66	82.0	55.8	1903	15.6	21.0	22.0	790	36.2	1.08	1.37	1.07	4.72	257	0.00	105
	4	1.64	81.0	54.6	1867	15.6	21.3	21.3	744	36.4	1.06	1.20	1.35	4.74	251	0.00	104
	5	1.68	84.8	58.4	1823	14.6	20.5	23.1	690	34.3	1.20	0.82	0.94	4.35	274	0.00	98.5
	6	1.71	82.3	56.0	1889	15.4	20.9	22.0	788	35.6	1.23	1.36	1.07	4.72	258	0.00	104
平均值 \bar{x}_i (mg/kg)	1.67	82.7	56.3	1859	15.3	21.1	22.2	740	35.5	1.14	1.14	1.12	4.61	260	0.00	103	
标准偏差 S_i (mg/kg)	0.02	1.71	1.97	40.8	0.40	0.37	0.84	48.5	1.15	0.08	0.28	0.21	0.19	10.8	0.00	2.99	
相对标准偏差 RSD_i (%)	1.37	2.07	3.50	2.19	2.61	1.75	3.79	6.56	3.24	7.31	24.8	18.5	4.08	4.16	0.00	2.91	

表1-37 精密度测试数据-浸出液样品(赶酸)

验证单位：青岛经济技术开发区排水监测站

平行号	Be	V	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	As	Se	Mo	Ag	Cd	Ba	Tl	Pb	
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	19.8	26.6	36.2	792	16.1	203	247	113	4.92	4.62	18.6	10.2	17.6	29.3	25.0	72.9
	2	19.5	25.5	37.4	786	15.5	204	245	123	4.59	4.82	18.3	10.4	17.0	33.0	24.0	71.5
	3	20.5	25.6	37.7	788	15.6	204	245	101	4.52	4.87	18.0	10.6	16.4	28.3	22.6	67.4
	4	20.3	25.0	34.2	802	15.3	205	250	116	4.17	4.19	16.8	8.68	15.8	34.2	21.9	65.9
	5	19.9	25.9	33.9	775	16.0	199	242	121	4.57	5.93	18.3	8.84	17.0	25.1	23.9	69.6
	6	19.6	22.9	31.5	758	14.4	191	215	106	4.20	2.32	14.6	8.20	16.5	24.9	23.6	70.5
平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{g/L}$)	19.9	25.3	35.1	783	15.5	201	241	113	4.49	4.46	17.4	9.48	16.7	29.2	23.5	69.6	
标准偏差 S_i ($\mu\text{g/L}$)	0.38	1.27	2.41	15.4	0.62	5.36	12.9	8.73	0.28	1.20	1.51	1.02	0.59	3.88	1.11	2.62	
相对标准偏差 RSD_i (%)	1.93	5.00	6.86	1.96	4.02	2.67	5.35	7.71	6.25	26.8	8.67	10.8	3.53	13.32	4.70	3.77	

表1-38 精密度测试数据-全消解样品（赶酸）

验证单位：青岛经济技术开发区排水监测站

平行号	Be	V	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	As	Se	Mo	Ag	Cd	Ba	Tl	Pb	
测定结果 (mg/kg)	1	1.41	67.3	45.5	1600	13.5	19.7	19.2	609	30.4	0.61	1.46	0.41	3.24	194	0.45	95.5
	2	1.46	68.2	37.6	1509	12.8	17.6	17.6	585	30.8	0.27	0.13	0.30	3.84	217	0.60	90.3
	3	1.47	67.7	19.2	1549	12.8	17.5	17.4	592	30.9	0.32	0.45	0.35	4.04	226	0.55	81.5
	4	1.49	61.0	40.8	1503	12.6	18.0	18.0	590	29.9	0.45	1.04	0.46	3.71	207	0.51	95.4
	5	1.52	58.7	39.7	1512	12.6	17.4	17.5	615	30.4	0.37	0.72	0.67	3.83	217	0.53	82.5
	6	1.51	63.3	42.5	1563	13.3	18.6	18.9	595	30.8	0.53	1.18	0.85	3.65	206	0.51	95.6
平均值 \bar{x}_i (mg/kg)	1.48	64.4	37.6	1539	12.9	18.1	18.1	598	30.5	0.43	0.83	0.51	3.72	211	0.52	90.1	
标准偏差 S_i (mg/kg)	0.04	3.97	9.37	38.2	0.38	0.87	0.75	11.6	0.36	0.13	0.49	0.21	0.27	11.3	0.05	6.62	
相对标准偏差 RSD_i (%)	2.70	6.17	24.9	2.48	2.92	4.82	4.17	1.94	1.18	30.4	59.3	41.1	7.19	5.34	9.21	7.35	

1.5 方法准确度测试数据—加标回收率（不赶酸）

表1-39 加标回收测试数据表-浸出液（不赶酸）

验证单位：济南市环境监测中心站

平行样品编号	Be	V	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	Mo	Ag	Cd	Sb	Ba	Tl	Pb	
回收率 (%)	1	120	124	78	120	117	115	114	95	113	93.7	117	112	120	118	117
	2	124	105	118	117	124	85	113	91	118	96.7	116	113	114	124	98.1
	3	100	116	87.5	77.3	95.5	101	102	93	93	87.1	90	83.5	89.5	102	111
	4	120	124	124	85.3	120	69.1	110	106	122	107	118	115	117	114	118
	5	119	116	118	105	120	103	97.3	109	124	104	123	116	102	118	120
	6	106	91.5	106	125	117	106	116	102	112	99	111	106	119	118	120
平均值 \bar{x}_i (μg/L)	115	125.5	105	105	116	96.5	109	99.3	114	97.9	113	108	110	116	114	
标准偏差 S_i (μg/L)	9.52	13.72	18.63	19.62	10.17	16.60	7.44	7.39	11.18	7.17	11.67	12.31	12.08	7.42	8.47	

表1-40 加标回收测试数据表-全消解（不赶酸）

验证单位：济南市环境监测中心站

平行样品编号	Be	V	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	Mo	Ag	Cd	Sb	Ba	Tl	Pb	
回收率 (%)	1	116	92.5	90.1	78.3	109	98.6	103	108	114	91.1	105	113	119	97.6	83.1
	2	117	97.5	92.9	77.0	113	102	98.4	115	97.2	92.4	106	103	121	97.5	101
	3	110	111	96.5	88.1	101	97.5	102	88	96.6	90.8	101	96.5	123	96.5	83.9
	4	114	102	80.9	92.1	125	107	110	123	109	99.5	108	113	122	98.9	107
	5	118	125	87.5	97.1	114	98.5	101	110	109	88.8	99	106	112	97.7	121
	6	117	84.7	97.3	82.1	106	100	103	119	111	88.3	103	105	121	96.9	109
平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{g/L}$)	115	102	90.9	85.8	111	101	103	111	106	91.8	104	106	120	97.5	101	
标准偏差 S_i ($\mu\text{g/L}$)	2.94	14.3	6.14	8.00	8.21	3.50	3.88	12.3	7.39	4.06	3.33	6.30	3.98	0.82	14.92	

表1-41 加标回收测试数据表-浸出液（不赶酸）

验证单位：黑龙江省环境监测中心站

平行样品编号	Be	V	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	As	Se	Mo	Ag	Cd	Sb	Ba	
回收率 (%)	1	94.5	93.9	104.1	86.3	108.8	91.0	108.0	109.0	117.2	66.3	129.2	100.7	124.1	102.8	107.7
	2	89.8	93.1	100.2	83.7	108.9	91.3	103.0	111.3	117.5	65.2	129.1	98.4	116.8	105.8	108.0
	3	95.0	93.0	101.2	84.0	110.2	93.0	114.5	108.9	121.2	67.7	135.4	100.1	116.6	107.3	107.9
	4	91.4	93.2	100.0	85.8	109.7	93.5	112.3	107.7	119.6	66.6	131.9	103.4	112.7	106.4	108.3
	5	93.6	93.5	102.0	85.9	112.7	93.8	111.5	109.3	118.4	66.8	129.9	104.5	114.9	110.3	107.8
	6	93.4	90.0	88.1	85.2	112.7	88.7	108.3	110.1	117.8	67.1	137.7	105.2	108.0	112.7	105.2
平均值 \bar{x}_i (μg/L)	93.0	92.8	99.3	85.1	110.5	91.9	109.6	109.4	118.6	66.6	132.2	102.0	115.5	107.5	107.5	
标准偏差 S_i (μg/L)	1.99	1.41	5.67	1.09	1.76	1.92	4.06	1.22	1.52	0.85	3.60	2.69	5.30	3.51	1.13	

表1-42 加标回收测试数据表-全消解（不赶酸）

验证单位：黑龙江省环境监测中心站

平行样品编号	Be	V	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	Mo	Ag	Cd	Sb	Ba	Tl	Pb	
回收率 (%)	1	95.2	107.5	108.7	94.4	99.8	98.2	97.7	115.7	95.3	65.2	129.9	75.9	130.3	81.6	84.7
	2	92.9	110.7	109.4	92.3	101.6	102.5	99.7	118.5	99.2	65.2	132.3	88.0	132.5	84.1	83.0
	3	88.3	93.2	105.9	91.3	97.0	99.3	96.0	115.9	96.5	61.2	127.5	86.4	137.7	82.4	89.0
	4	89.9	99.2	105.9	91.7	98.9	103.4	98.8	125.8	95.5	60.8	122.9	85.6	140.9	87.7	89.1
	5	89.9	124.1	105.2	89.4	97.5	99.1	96.8	118.6	93.8	60.4	121.5	85.7	140.7	86.2	87.2
	6	90.0	119.7	106.3	93.0	108.5	103.8	108.3	115.7	94.8	67.1	132.0	88.5	140.3	88.9	103.3
平均值 \bar{x}_i (μg/L)	91.0	109.1	106.9	92.0	100.5	101.1	99.5	118.4	95.8	63.3	127.7	85.0	137.1	85.1	89.4	
标准偏差 S_i (μg/L)	2.53	11.78	1.71	1.66	4.23	2.47	4.50	3.90	1.87	2.85	4.61	4.64	4.61	2.92	7.25	

表1-43 加标回收测试数据表-浸出液（不赶酸）

验证单位：哈尔滨市环境监测中心站

平行样品编号	Be	V	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	Mo	Ag	Cd	Sb	Ba	Tl	Pb	
回收率 (%)	1	101.6	95.6	109.8	84.2	108.4	106.4	109.5	99.7	106.4	86.0	92.4	114.3	116.4	99.5	96.6
	2	96.7	74.6	107.5	86.2	93.0	109.8	80.5	99.6	104.6	82.4	117.2	113.8	119.8	99.0	107.5
	3	102.4	117.6	91.4	85.1	110.3	91.5	111.8	99.9	102.4	78.0	123.8	113.5	98.4	94.0	105.8
	4	103.5	112.6	109.9	87.7	94.0	123.0	121.4	99.9	102.7	63.7	118.8	84.4	114.7	77.3	110.1
	5	111.4	121.0	112.1	84.4	109.0	128.0	96.4	100.2	91.8	74.7	120.4	103.2	119.4	102.0	121.2
	6	106.2	103.9	125.7	86.5	107.5	94.3	107.8	99.1	101.1	78.7	121.2	110.6	104.4	102.5	113.4
平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{g/L}$)	103.6	104.2	109.4	85.7	103.7	108.9	104.6	99.7	101.5	77.2	115.6	106.6	112.2	95.7	109.1	
标准偏差 S_i ($\mu\text{g/L}$)	4.91	17.23	10.95	1.34	7.96	14.74	14.23	0.37	5.12	7.70	11.60	11.66	8.79	9.53	8.17	

表1-44 加标回收测试数据表-全消解（不赶酸）

验证单位：哈尔滨市环境监测中心站

平行样品编号	Be	V	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	Mo	Ag	Cd	Sb	Ba	Tl	Pb	
回收率 (%)	1	107.5	93.7	104.0	80.9	106.6	105.2	112.8	135.1	129.5	72.1	132.0	100.6	104.3	106.5	117.4
	2	77.7	126.5	79.1	79.6	114.5	87.4	87.4	94.1	85.4	87.2	88.5	78.2	76.5	77.3	121.0
	3	64.6	82.7	80.3	104.2	100.4	80.4	95.2	127.4	75.9	62.9	102.5	95.9	87.0	90.4	86.2
	4	103.2	134.6	89.6	137.5	123.2	117.3	131.7	135.1	121.1	92.0	131.7	119.1	127.2	119.1	92.2
	5	75.0	94.4	79.8	99.2	88.2	124.0	94.8	93.6	111.3	89.0	127.2	100.1	88.5	99.5	86.9
	6	65.7	80.1	73.8	67.1	71.3	80.2	84.6	86.0	75.7	69.1	76.2	67.1	66.6	96.5	120.2
平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{g/L}$)	82.3	102.0	84.4	94.7	100.7	99.1	101.1	111.9	99.8	78.7	109.7	93.5	91.7	98.2	104.0	
标准偏差 S_i ($\mu\text{g/L}$)	18.63	22.98	10.86	24.99	18.69	19.14	17.93	22.96	23.77	12.18	24.13	18.35	21.52	14.20	17.19	

表1-45 加标回收测试数据表-浸出液（不赶酸）

验证单位：枣庄市环境监测中心站

平行样品编号	Be	V	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	Mo	Ag	Cd	Sb	Ba	Tl	Pb	
回收率 (%)	1	82.1	112.3	102.1	111.7	124.9	99.6	118.2	114.5	124.2	106.3	133.7	112.3	79.8	123.6	98.6
	2	83.4	106.9	118.0	115.4	127.0	113.9	121.6	111.6	129.5	109.8	137.6	119.6	85.8	123.1	100.6
	3	85.2	112.4	122.3	109.0	133.0	111.1	115.1	109.6	129.8	111.3	142.9	126.4	86.8	126.9	98.0
	4	81.5	108.0	121.9	110.3	129.6	106.3	115.0	107.0	125.9	108.8	138.4	120.5	81.4	122.6	98.2
	5	77.3	109.4	115.9	107.1	120.3	109.2	112.2	103.8	120.9	104.6	131.0	110.0	76.4	113.3	97.6
	6	79.1	105.2	111.4	104.1	122.2	106.6	112.6	119.4	123.3	103.8	132.6	110.9	84.6	117.8	91.0
平均值 \bar{x}_i (μg/L)	81.5	109.0	115.3	109.6	126.2	107.8	115.8	111.0	125.6	107.4	136.0	116.6	82.5	121.2	97.3	
标准偏差 S_i (μg/L)	2.88	2.91	7.60	3.88	4.69	4.92	3.57	5.54	3.54	3.00	4.40	6.56	3.99	4.87	3.28	

表1-46 加标回收测试数据表-全消解（不赶酸）

验证单位：枣庄市环境监测中心站

平行样品编号	Be	V	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	Mo	Ag	Cd	Sb	Ba	Tl	Pb	
回收率 (%)	1	90.6	117.5	68.9	90.1	67.9	116.5	90.8	67.6	100.8	121.9	92.6	68.3	64.6	103.1	100.1
	2	94.1	112.2	86.4	84.1	86.3	116.2	96.1	74.3	122.7	121.8	89.3	75.1	80.6	90.0	108.7
	3	86.9	128.0	131.8	81.9	82.9	81.8	95.4	89.8	77.8	110.7	79.0	80.7	78.1	86.1	108.7
	4	84.6	65.3	79.7	79.1	75.8	76.0	93.0	74.7	91.3	103.5	80.7	74.4	75.3	74.5	96.1
	5	95.9	101.4	63.6	78.5	73.0	79.6	116.4	71.3	112.8	114.6	81.1	76.2	79.4	83.0	104.6
	6	105.2	120.4	70.7	83.6	80.4	113.3	81.2	97.9	110.2	111.5	84.9	67.2	83.9	82.5	135.7
平均值 \bar{x}_i (μg/L)	92.9	107.5	83.5	82.9	77.7	97.2	95.5	79.2	102.6	114.0	84.6	73.6	77.0	86.5	109.0	
标准偏差 S_i (μg/L)	7.38	22.48	25.02	4.18	6.78	19.95	11.56	11.85	16.20	7.09	5.39	5.09	6.68	9.58	13.99	

表1-47 加标回收测试数据表-浸出液（不赶酸）

验证单位：烟台市环境监测中心站

平行样品编号	Be	V	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	Mo	Ag	Cd	Sb	Ba	Tl	Pb	
回收率 (%)	1	92.9	138.5	127.8	104.0	116.4	100.8	111.2	115.8	118.5	91.3	104.3	107.5	116.4	125.7	111.2
	2	92.3	117.2	120.1	101.4	118.6	99.3	112.1	111.8	118.5	89.7	105.6	106.4	117.1	118.9	108.5
	3	91.9	122.8	115.2	101.7	117.8	101.8	117.2	113.9	120.6	92.6	103.9	106.1	112.2	115.4	108.1
	4	89.1	122.4	121.1	102.4	119.5	101.8	112.2	118.4	121.0	93.1	104.6	104.6	116.1	111.4	107.7
	5	92.8	122.3	118.0	102.3	118.2	102.4	112.3	108.2	117.9	90.8	107.4	110.5	115.3	115.3	107.3
	6	93.4	117.5	109.6	101.4	117.6	102.2	108.3	108.1	117.2	91.6	107.7	110.1	114.5	112.7	109.5
平均值 \bar{x}_i (μg/L)	92.1	123.5	118.6	102.2	118.0	101.4	112.2	112.7	119.0	91.5	105.6	107.5	115.3	116.6	108.7	
标准偏差 S_i (μg/L)	1.55	7.80	6.10	0.99	1.04	1.16	2.87	4.15	1.52	1.21	1.63	2.34	1.75	5.17	1.46	

表1-48 加标回收测试数据表-全消解（不赶酸）

验证单位：烟台市环境监测中心站

平行样品编号	Be	V	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	Mo	Ag	Cd	Sb	Ba	Tl	Pb	
回收率 (%)	1	90.1	82.2	128.9	92.9	82.2	96.8	95.3	121.6	97.2	96.6	95.8	75.9	97.1	81.6	89.0
	2	91.9	78.1	124.1	91.6	92.3	102.1	96.7	106.4	93.5	92.9	91.5	88.0	88.5	85.1	95.4
	3	86.8	83.4	122.6	90.6	88.8	99.4	94.3	91.0	91.4	91.2	96.4	86.7	87.4	87.2	96.2
	4	85.4	84.1	119.1	96.0	90.6	103.0	98.8	102.2	92.4	94.2	89.7	85.3	90.2	87.7	93.9
	5	95.4	114.3	115.0	90.3	88.4	100.9	104.1	114.3	92.3	95.8	93.0	86.8	90.7	87.3	96.2
	6	95.7	109.6	120.9	97.3	88.2	103.4	108.4	113.8	94.5	96.1	93.2	91.1	88.8	93.2	103.3
平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{g/L}$)	90.9	92.0	121.8	93.1	88.4	100.9	99.6	108.2	93.5	94.5	93.3	85.6	90.4	87.0	95.7	
标准偏差 S_i ($\mu\text{g/L}$)	4.31	15.73	4.69	2.91	3.42	2.50	5.52	10.80	2.10	2.10	2.53	5.18	3.48	3.79	4.61	

表1-49 加标回收测试数据表-浸出液（不赶酸）

验证单位：青岛经济技术开发区排水监测站

平行样品编号	Be	V	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	Mo	Ag	Cd	Sb	Ba	Tl	Pb	
回收率 (%)	1	83.7	118.2	103.1	102.6	107.8	104.2	112.5	121.3	108.8	86.9	101.3	111.1	89.9	131.1	99.0
	2	89.6	108.7	109.0	100.6	100.5	104.9	96.6	134.8	103.1	91.3	94.1	103.5	72.4	100.2	98.7
	3	97.8	104.4	92.7	100.6	98.9	101.8	105.4	122.8	100.8	78.7	91.1	98.6	70.4	116.6	107.0
	4	71.5	98.4	77.2	101.8	96.5	106.0	93.5	118.6	95.0	79.0	86.7	94.5	94.1	111.4	101.4
	5	80.7	110.9	104.6	115.9	103.4	118.4	114.3	123.4	103.9	85.0	94.7	104.2	97.8	121.4	106.3
	6	88.7	87.7	74.0	107.0	85.7	108.9	112.5	104.6	83.8	81.4	66.7	68.5	117.9	84.3	92.3
平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{g/L}$)	85	105	93	105	99	107	106	121	99	84	89	97	90	111	101	
标准偏差 S_i ($\mu\text{g/L}$)	8.9	10.6	14.8	6.0	7.5	5.9	8.9	9.7	8.8	4.9	12.0	14.9	17.6	16.6	5.5	

表1-50 加标回收测试数据表-全消解（不赶酸）

验证单位：青岛经济技术开发区排水监测站

平行样品编号	Be	V	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	Mo	Ag	Cd	Sb	Ba	Tl	Pb	
回收率 (%)	1	123.37	115.49	73.02	81.57	87.89	87.57	91.42	106.64	93.97	63.42	94.55	69.38	95.60	77.83	84.28
	2	125.60	122.50	80.30	82.08	94.37	82.24	83.63	102.76	91.88	69.78	94.20	73.38	94.26	90.13	10.76
	3	110.58	73.72	92.84	93.05	98.27	92.29	97.83	92.77	94.28	72.17	98.65	78.20	109.51	77.41	80.09
	4	98.38	109.94	98.22	80.73	97.14	96.63	108.07	85.91	77.70	91.68	97.08	79.19	102.07	83.85	86.51
	5	92.85	135.29	104.85	88.69	103.91	101.40	109.61	94.63	98.41	89.52	100.91	72.27	110.59	84.51	79.16
	6	116.33	79.59	89.26	79.41	94.10	92.41	95.79	81.43	90.93	70.10	99.23	79.09	98.52	86.36	72.81
平均值 \bar{x}_i (μg/L)	111	106	90	84	96	92	98	94	91	76	97	75	102	83	86	
标准偏差 S_i (μg/L)	13.3	24.4	11.7	5.4	5.3	6.7	9.9	9.6	7.1	11.6	2.7	4.1	7.0	4.9	13.2	

1.6 方法准确度测试数据—加标回收率（赶酸）

表1-51 加标回收测试数据表-浸出液（赶酸）

验证单位：济南市环境监测中心站

平行样品编号	Be	V	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	As	Se	Mo	Ag	Cd	Ba	Tl	Pb	
回收率 (%)	1	120	124	78	120	117	115	114	95	112	114	113	93.7	117	120	118	117
	2	124	105	118	117	124	85	113	91	116	104	118	96.7	116	114	124	98.1
	3	100	116	87.5	77.3	95.5	101	102	93	86.2	104	93	87.1	90	89.5	102	111
	4	120	124	124	85.3	120	69.1	110	106	102	77.5	122	107	118	117	114	118
	5	119	116	118	105	120	103	97.3	109	95.2	95	124	104	123	102	118	120
	6	106	91.5	106	125	117	106	116	102	89.7	96.5	112	99	111	119	118	120
平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{g/L}$)	114.8	112.8	105.3	104.9	115.6	96.5	108.7	99.3	100.2	98.5	113.7	97.9	112.5	110.3	115.7	114.0	
标准偏差 S_i ($\mu\text{g/L}$)	9.52	12.54	18.63	19.62	10.17	16.60	7.44	7.39	12.03	12.31	11.18	7.17	11.67	12.08	7.42	8.47	

表1-52 加标回收测试数据表-全消解（赶酸）

验证单位：济南市环境监测中心站

平行样品编号	Be	V	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	As	Se	Mo	Ag	Cd	Ba	Tl	Pb	
回收率 (%)	1	116	92.5	90.1	78.3	109	98.6	103	108	115	97	87.6	94.0	114	105	119	97.6
	2	117	97.5	92.9	77.0	113	102	98.4	115	117	96	101	83.9	97.2	106	121	97.5
	3	110	111	96.5	88.1	101	97.5	102	88	105	91	109	89.3	96.6	101	123	96.5
	4	114	102	80.9	92.1	125	107	110	123	107	97	121	85.1	109	108	122	98.9
	5	118	125	87.5	97.1	114	98.5	101	110	101	101	109	91.2	109	99	112	97.7
	6	117	84.7	97.3	82.1	106	100	103	119	99	95	101	92.6	111	103	121	96.9
平均值 \bar{x}_i (μg/L)	115	102	91	86	111	101	103	111	107	96	105	89	106	104	120	98	
标准偏差 S_i (μg/L)	2.94	14.3	6.14	8.00	8.21	3.50	3.88	12.34	7.3	3.3	11.2	4.1	7.4	3.3	4.0	0.8	

表1-53 加标回收测试数据表-浸出液（赶酸）

验证单位：黑龙江省环境监测中心站

平行样品编号	Be	V	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	As	Se	Mo	Ag	Cd	Ba	Tl	Pb	
回收率 (%)	1	108.9	106.7	88.7	101.0	116.2	92.0	110.4	84.9	94.0	80.0	112.9	58.7	96.0	113.8	90.0	102.3
	2	103.7	104.7	93.0	105.6	127.4	92.7	99.3	88.6	100.0	78.7	117.8	59.8	104.8	109.3	97.1	103.7
	3	108.9	92.2	98.2	110.7	123.1	97.3	108.0	78.2	100.9	75.5	116.2	64.8	107.5	111.9	107.2	102.3
	4	108.3	77.8	94.8	117.4	125.4	95.6	107.5	86.2	100.5	79.5	118.8	65.4	95.8	112.8	116.0	95.2
	5	107.4	91.6	81.3	114.9	115.5	98.5	112.2	81.7	101.8	83.3	123.5	44.1	94.5	109.1	105.5	102.5
	6	110.4	87.6	90.1	114.3	128.1	115.7	99.2	84.6	100.6	83.4	125.0	60.4	91.0	125.0	118.8	100.6
平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{g/L}$)	107.9	93.4	91.0	110.6	122.6	98.6	106.1	84.0	99.6	80.1	119.0	58.8	98.2	113.6	105.7	101.1	
标准偏差 S_i ($\mu\text{g/L}$)	2.31	10.84	5.84	6.24	5.53	8.73	5.58	3.65	2.84	2.98	4.53	7.71	6.44	5.88	10.96	3.04	

表1-54 加标回收测试数据表-全消解（赶酸）

验证单位：黑龙江省环境监测中心站

平行样品编号	Be	V	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	As	Se	Mo	Ag	Cd	Ba	Tl	Pb	
回收率 (%)	1	108.7	109.5	97.6	96.5	99.4	95.5	83.8	83.4	96.2	84.7	77.1	53.6	82.8	118.4	106.7	100.3
	2	100.5	112.8	96.4	98.6	111.4	95.4	85.4	101.4	107.8	75.2	88.5	56.4	84.1	116.8	109.0	104.4
	3	107.7	85.4	100.4	110.7	121.0	93.5	83.4	85.9	112.2	83.3	102.5	77.3	89.7	126.5	122.9	114.1
	4	102.9	80.3	99.0	102.0	123.5	88.1	86.6	87.3	106.0	88.0	84.0	80.7	92.6	121.8	114.7	112.4
	5	99.4	115.3	91.0	97.4	86.0	87.8	83.2	87.2	97.5	75.9	107.1	76.4	83.5	117.1	116.9	112.6
	6	105.8	121.0	99.7	99.3	88.5	93.3	87.1	88.3	112.8	81.6	86.2	73.8	83.4	118.0	96.1	110.8
平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{g/L}$)	104.2	104.0	97.3	100.7	105.0	92.3	84.9	88.9	105.4	81.5	90.9	69.7	86.0	119.8	111.1	109.1	
标准偏差 S_i ($\mu\text{g/L}$)	3.81	16.93	3.44	5.25	16.14	3.46	1.70	6.32	7.15	5.03	11.51	11.63	4.10	3.74	9.34	5.46	

表1-55 加标回收测试数据表-浸出液（赶酸）

验证单位：哈尔滨市环境监测中心站

平行样品编号	Be	V	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	As	Se	Mo	Ag	Cd	Ba	Tl	Pb	
回收率 (%)	1	88.6	94.9	107.5	113.1	99.9	89.9	116.1	109.3	107.1	107.7	110.4	91.7	108.6	128.3	105.5	118.9
	2	83.3	104.4	98.6	111.8	101.1	90.2	86.5	109.7	107.1	103.1	109.3	76.9	109.9	114.9	112.8	119.8
	3	108.4	86.4	98.6	108.3	96.7	86.8	115.1	100.9	108.9	104.9	107.3	81.0	107.9	109.7	119.3	117.2
	4	105.4	89.2	96.5	114.0	101.2	91.1	81.5	103.2	114.3	97.8	107.8	78.9	109.0	124.7	105.7	114.5
	5	103.7	96.6	114.1	111.3	95.7	85.9	112.0	111.6	94.7	104.4	110.8	82.6	102.4	123.2	131.7	117.7
	6	109.6	98.1	103.3	113.9	95.7	87.6	82.4	123.3	107.7	117.1	112.5	77.9	102.9	123.2	104.2	111.9
平均值 \bar{x}_i (μg/L)	99.8	94.9	103.1	112.1	98.4	88.6	98.9	109.7	106.6	105.8	109.7	81.5	106.8	120.7	113.2	116.7	
标准偏差 S_i (μg/L)	11.09	6.45	6.72	2.14	2.62	2.10	17.10	7.85	6.45	6.41	1.94	5.40	3.26	6.94	10.74	2.95	

表1-56 加标回收测试数据表-全消解（赶酸）

验证单位：哈尔滨市环境监测中心站

平行样品编号	Be	V	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	As	Se	Mo	Ag	Cd	Ba	Tl	Pb	
回收率 (%)	1	81.3	81.7	79.5	115.2	92.4	109.2	104.6	113.7	116.2	95.7	77.9	78.9	111.7	83.4	74.7	97.6
	2	71.1	116.0	71.0	103.0	90.2	106.7	96.2	104.0	103.8	73.8	88.2	70.8	108.1	76.4	76.0	110.7
	3	68.9	127.8	80.1	118.6	106.1	92.8	98.5	120.3	114.9	97.9	97.5	92.4	119.0	96.3	79.6	121.1
	4	77.5	121.3	74.0	123.9	89.9	103.1	98.4	115.1	104.2	74.2	126.1	84.0	106.9	90.2	81.1	121.5
	5	109.5	113.5	75.2	125.8	116.4	129.8	127.9	137.9	130.3	87.3	134.9	93.6	124.7	112.1	78.2	122.2
	6	81.7	86.0	71.1	89.7	94.6	109.8	94.6	110.2	111.7	86.8	118.0	79.3	100.3	81.2	88.0	114.1
平均值 \bar{x}_i (μg/L)	81.7	107.7	75.2	112.7	98.3	108.6	103.4	116.9	113.5	85.9	107.1	83.2	111.8	89.9	79.6	114.5	
标准偏差 S_i (μg/L)	14.62	19.19	3.96	13.87	10.71	12.12	12.47	11.63	9.74	10.27	22.60	8.75	8.83	12.92	4.76	9.52	

表1-57 加标回收测试数据表-浸出液（赶酸）

验证单位：枣庄市环境监测中心站

平行样品编号	Be	V	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	As	Se	Mo	Ag	Cd	Ba	Tl	Pb	
回收率 (%)	1	92.4	124.3	71.7	93.4	108.5	82.4	78.5	125.7	109.4	105.5	109.6	100.7	85.6	124.5	95.3	72.2
	2	92.2	117.8	127.0	90.9	106.7	82.8	76.7	116.5	106.0	108.8	110.7	85.2	85.5	74.8	97.9	72.7
	3	91.8	113.9	109.5	84.5	108.4	78.5	72.3	122.6	114.2	110.2	110.2	104.7	93.1	128.6	100.4	70.8
	4	84.5	107.9	98.7	77.7	100.6	71.5	67.3	115.7	108.3	101.1	105.7	69.8	81.4	66.8	89.2	70.5
	5	79.9	102.3	96.2	76.8	96.3	71.4	66.7	114.6	107.4	105.6	101.1	83.1	86.8	61.7	88.4	70.8
	6	73.5	109.4	92.9	61.3	90.3	59.1	55.1	120.6	114.6	109.3	95.8	89.4	72.1	66.7	72.7	63.3
平均值 \bar{x}_i (μg/L)	85.7	112.6	99.3	80.8	101.8	74.3	69.4	119.3	110.0	106.8	105.5	88.8	84.1	87.2	90.6	70.1	
标准偏差 S_i (μg/L)	7.85	7.78	18.37	11.67	7.43	8.96	8.50	4.41	3.61	3.39	5.98	12.67	6.99	30.80	9.98	3.44	

表1-58 加标回收测试数据表-全消解（赶酸）

验证单位：枣庄市环境监测中心站

平行样品编号	Be	V	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	As	Se	Mo	Ag	Cd	Ba	Tl	Pb	
回收率 (%)	1	79.9	78.4	108.4	77.5	102.8	109.4	98.0	78.6	101.2	125.3	101.9	62.9	99.9	100.8	130.1	61.9
	2	99.9	62.2	88.0	86.5	133.3	125.2	120.1	111.7	125.5	139.9	134.1	62.6	110.3	121.7	152.0	47.4
	3	99.6	73.2	137.3	85.1	131.3	125.3	120.0	110.0	115.5	144.2	128.9	63.0	112.1	116.5	148.2	64.4
	4	87.4	84.8	109.9	80.4	118.2	112.6	112.4	132.8	100.7	235.6	101.6	58.4	173.1	112.6	130.0	83.7
	5	88.0	85.5	113.0	68.1	109.8	113.7	114.9	105.4	104.2	133.2	117.3	63.7	107.8	110.7	143.2	66.5
	6	75.7	95.7	130.6	78.7	96.0	103.7	100.3	109.1	96.3	186.6	100.6	61.3	146.1	120.2	132.3	70.9
平均值 \bar{x}_i (μg/L)	88.4	80.0	114.5	79.4	115.2	115.0	111.0	107.9	107.2	160.8	114.1	62.0	124.9	113.8	139.3	65.8	
标准偏差 S_i (μg/L)	9.93	11.53	17.56	6.55	15.16	8.68	9.63	17.35	11.04	42.43	14.94	1.93	28.51	7.62	9.76	11.86	

表1-59 加标回收测试数据表-浸出液（赶酸）

验证单位：烟台市环境监测中心站

平行样品编号	Be	V	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	As	Se	Mo	Ag	Cd	Ba	Tl	Pb	
回收率 (%)	1	99.9	149.7	151.1	125.9	131.4	126.9	118.5	117.3	109.3	92.8	120.1	82.7	99.8	120.9	111.7	103.9
	2	97.6	139.7	125.5	128.7	127.3	127.3	119.2	103.3	110.0	92.6	118.3	88.2	98.4	119.1	121.0	103.7
	3	98.8	131.3	128.0	122.0	124.9	126.9	128.1	123.0	106.8	92.3	117.6	89.9	99.5	115.9	123.8	102.3
	4	96.9	124.2	113.5	119.7	126.2	124.4	123.1	109.5	108.4	94.7	117.7	86.4	101.0	119.1	117.3	95.8
	5	100.3	122.8	145.6	124.6	124.2	112.5	124.0	118.7	107.4	94.2	115.1	84.1	98.5	119.7	128.3	101.1
	6	102.2	117.1	130.3	123.5	130.2	121.7	114.2	101.9	107.2	88.9	122.5	76.3	96.4	127.9	103.1	101.6
平均值 \bar{x}_i (μg/L)	99.3	130.8	132.3	124.1	127.3	123.3	121.2	112.3	108.2	92.6	118.6	84.6	98.9	120.4	117.5	101.4	
标准偏差 S_i (μg/L)	1.93	12.10	13.80	3.11	2.89	5.71	4.89	8.68	1.25	2.02	2.52	4.83	1.58	4.02	9.05	2.96	

表1-60 加标回收测试数据表-全消解（赶酸）

验证单位：烟台市环境监测中心站

平行样品编号	Be	V	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	As	Se	Mo	Ag	Cd	Ba	Tl	Pb	
回收率 (%)	1	84.8	76.3	90.8	94.0	87.7	92.0	85.2	90.1	102.9	93.1	86.3	84.0	87.3	116.3	75.6	90.5
	2	86.3	88.8	95.6	92.4	80.8	89.4	84.9	88.1	103.4	87.6	87.0	81.9	84.7	114.4	77.8	92.3
	3	84.7	78.6	97.0	92.3	87.9	93.6	88.9	83.7	107.6	89.6	88.0	82.9	86.4	121.0	85.1	101.8
	4	87.8	82.6	96.9	87.7	91.5	86.9	90.4	93.4	103.1	88.7	88.9	79.1	84.7	118.1	76.8	98.7
	5	83.4	83.5	90.0	89.0	90.0	87.6	90.0	86.2	103.4	86.8	80.9	79.5	85.8	112.8	75.7	91.7
	6	80.0	88.0	93.5	94.9	85.8	90.0	92.2	93.5	104.7	89.7	82.5	80.4	83.4	118.2	72.5	99.5
平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{g/L}$)	84.5	83.0	94.0	91.7	87.3	89.9	88.6	89.1	104.2	89.3	85.6	81.3	85.4	116.8	77.3	95.7	
标准偏差 S_i ($\mu\text{g/L}$)	2.68	4.97	3.02	2.81	3.75	2.56	2.96	3.93	1.79	2.21	3.18	1.93	1.38	2.96	4.24	4.79	

表1-61加标回收测试数据表-浸出液（赶酸）

验证单位：青岛经济技术开发区排水监测站

平行样品编号	Be	V	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	As	Se	Mo	Ag	Cd	Ba	Tl	Pb	
回收率 (%)	1	83.8	76.9	62.4	94.5	74.7	97.7	113.7	106.8	137.8	77.1	75.4	76.0	73.9	94.0	95.9	87.7
	2	94.0	105.5	74.9	92.9	97.8	95.8	112.1	120.7	111.9	93.7	99.3	66.5	65.9	95.7	80.8	79.8
	3	97.9	101.4	73.2	87.8	92.9	91.7	110.2	145.0	110.0	84.8	91.0	73.6	81.3	108.9	73.7	77.9
	4	100.0	106.1	83.5	72.6	98.9	80.1	92.1	109.3	93.3	83.6	99.4	67.0	73.8	131.4	92.9	80.7
	5	106.7	100.7	101.2	78.5	94.2	82.8	97.0	119.2	87.7	71.7	90.0	57.6	57.0	135.9	76.6	79.7
	6	115.9	117.1	98.0	97.2	102.4	98.2	123.0	135.5	89.4	89.6	108.4	62.5	64.2	118.4	80.1	78.3
平均值 \bar{x}_i (μg/L)	99.7	101.3	82.2	87.2	93.5	91.1	108.0	122.8	105.0	83.4	93.9	67.2	69.3	114.0	83.3	80.7	
标准偏差 S_i (μg/L)	11.0	13.3	15.1	9.75	9.81	7.83	11.4	14.9	19.1	8.04	11.3	6.83	8.65	17.7	8.99	3.59	

表1-62 加标回收测试数据表-全消解（赶酸）

验证单位：青岛经济技术开发区排水监测站

平行样品编号	Be	V	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	As	Se	Mo	Ag	Cd	Ba	Tl	Pb	
回收率 (%)	1	104	114.0	80.1	87.0	86.4	83.0	91.4	80.9	84.5	124.5	84.1	99.6	63.6	124.5	139.4	83.6
	2	102	118.0	107.1	96.6	98.5	91.6	96.8	82.6	84.3	137.0	156.3	109.0	61.5	117.2	122.9	89.1
	3	115	76.0	157.4	96.0	107.2	97.5	105.2	75.0	90.0	140.9	143.0	109.5	64.7	120.1	107.0	101.2
	4	114	95.0	108.7	103.2	108.0	97.9	103.2	77.2	92.6	131.8	114.1	102.4	67.0	127.6	120.3	112.0
	5	109	73.3	105.7	97.2	100.9	95.9	98.0	75.6	81.6	128.7	125.1	87.2	67.6	124.4	110.3	87.6
	6	120	84.7	105.5	108.5	110.1	100.0	105.3	77.1	96.5	128.0	97.2	101.7	68.9	119.8	125.1	92.3
平均值 \bar{x}_i (μg/L)	110.7	93.5	110.8	98.1	101.9	94.3	100.0	78.1	88.2	131.8	120.0	101.6	65.6	122.3	120.8	94.3	
标准偏差 S_i (μg/L)	6.92	19.1	25.2	7.28	8.78	6.22	5.54	3.03	5.73	6.12	27.3	8.11	2.77	3.86	11.6	10.5	

1.7 方法准确度测试数据—有证标准物质（不赶酸）

表1-63 准确度测试数据-TCLP（不赶酸）

验证单位：济南市环境监测中心站

平行号	Be	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Ag	Cd	Sb	Ba	Tl	Pb	
测定结果 (mg/L)	1	3.17	4.99	4.87	4.97	6.89	2.92	4.85	7.25	0.92	6.90	4.75	4.75
	2	3.75	4.31	4.09	5.79	6.87	2.94	3.42	7.48	0.94	7.20	5.39	5.39
	3	4.07	4.55	5.21	5.25	8.21	3.13	3.74	8.59	1.13	7.34	4.79	4.79
	4	3.47	5.21	4.96	5.03	6.65	3.12	4.32	6.76	1.12	7.29	4.35	4.35
	5	3.71	5.49	5.22	5.26	6.93	3.06	3.87	7.30	1.06	7.27	4.64	4.64
	6	3.29	4.41	4.20	4.34	6.34	2.87	4.11	7.36	0.866	7.02	5.16	5.16
平均值 \bar{x} (mg/L)	3.58	4.83	4.76	5.01	6.98	7.46	2.53	4.05	1.01	7.17	6.50	4.85	
标准值(mg/L)	3.99	5.62	5.05	5.43	7.14	8.09	3.68	4.21	1.09	8.08	7.63	8.56	
置信范围(mg/L)	1.60-	2.25-	2.02-	1.09-	2.86-	3.23-	0.368-	1.68-	0.436-	3.23-	3.05-	3.42-	
相对误差 RE _i (%)	-0.498	-1.53	-14.1	-5.74	-7.73	-2.24	-31.2	-3.8	-7.9	-11.3	-11.3	-43.3	

表1-64 准确度测试数据-ISS-1(不赶酸)

验证单位：：济南市环境监测中心站

平行号		Cr	Mn	Ni	Cu	Zn
测定结果 (mg/kg)	1	31963	1611	861	13.6	210
	2	31469	1547	834	12.4	199
	3	31991	1609	861	11.8	195
	4	31531	1608	857	14.3	194
	5	30908	1573	851	15.7	202
	6	31011	1533	836	13.6	197
平均值 \bar{x} (mg/kg)		31479	1580	850	13.6	200
标准值(mg/kg)		32100	1510	833	13.8	201
置信范围(mg/kg)		32100±1300	1510±130	833±40	13.8±2.2	201±8
相对误差 RE (%)		-1.9	4.6	2.0	-1.7	-0.75

表1-65 准确度测试数据-TCLP（不赶酸）

验证单位:黑龙江省环境监测中心站

平行号	Be	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Ag	Cd	Sb	Ba	Tl	Pb	
测定结果 (mg/L)	1	3.72	5.07	4.52	5.09	6.96	7.99	2.08	4.64	0.78	7.59	7.67	7.49
	2	3.73	4.99	4.51	4.96	6.72	7.94	2.33	3.86	0.77	7.42	7.38	7.49
	3	3.79	5.08	4.69	5.03	6.83	8.02	2.31	4.63	0.79	7.61	7.41	7.87
	4	3.82	5.14	4.76	5.17	6.91	7.97	2.53	4.71	0.82	7.69	7.38	7.59
	5	3.81	5.24	4.82	4.98	6.79	7.89	2.45	3.94	0.83	7.53	7.31	7.89
	6	3.77	5.17	4.79	5.00	6.96	8.07	2.47	4.01	0.82	7.69	7.72	7.95
平均值 \bar{y}_i (mg/L)	3.77	5.12	4.68	5.04	6.86	7.98	2.36	4.30	0.80	7.59	7.48	7.71	
标准值 (mg/kg)	3.99	5.62	5.05	5.43	7.14	8.09	3.68	4.21	1.09	8.08	7.63	8.56	
置信范围(mg/L)	1.60-	2.25-	2.02-	1.09-	2.86-	3.23-	0.368-	1.68-	0.436-	3.23-	3.05-	3.42-	
相对误差 RE _i (%)	-5.43	-8.99	-7.29	-7.21	-3.90	-1.36	-35.8	2.10	-26.47	-6.08	-1.99	-9.89	

表1-66 准确度测试数据-ISS-1(不赶酸)

验证单位：黑龙江省环境监测中心站

平行号		Cr	Mn	Ni	Cu	Zn
测定结果 (mg/kg)	1	29325	1506	789	15.5	182
	2	29620	1517	789	15.8	186
	3	29071	1509	790	14.0	191
	4	28983	1513	810	15.0	189
	5	29150	1520	814	15.4	189
	6	29199	1515	799	15.1	188
平均值 \bar{x}_i (mg/kg)		29198	1513	799.3	15.14	187.9
标准值 (mg/kg)		32100	1510	833	13.8	201
置信范围((mg/kg)		32100±1300	1510±130	833±40	13.8±2.2	201±8
相对误差 RE_i (%)		-9.0	0.22	-4.1	9.5	-6.6

表1-67 准确度测试数据-TCLP（不赶酸）

验证单位:哈尔滨市环境监测中心站

平行号	Be	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Ag	Cd	Sb	Ba	Tl	Pb	
测定结果 (mg/L)	1	3.21	4.57	6.33	3.78	4.91	7.24	0.99	4.00	0.88	8.01	7.65	7.06
	2	3.23	4.68	3.15	3.58	4.85	7.26	0.87	4.12	0.75	7.59	7.52	7.12
	3	3.29	4.18	6.58	3.19	4.67	7.16	1.02	3.89	0.79	7.46	7.19	6.85
	4	3.12	4.28	6.18	3.64	4.78	7.89	1.20	3.97	0.83	7.98	7.58	6.91
	5	3.19	4.76	6.24	3.31	4.95	7.56	1.18	4.01	0.91	7.96	7.42	6.86
	6	3.27	4.44	6.51	3.46	4.67	7.43	1.16	3.85	0.85	7.54	7.61	7.15
平均值 \bar{x} (mg/L)	3.22	4.49	5.83	3.49	4.81	7.42	1.07	3.97	0.83	7.76	7.50	6.99	
标准值 (mg/kg)	3.99	5.62	5.05	5.43	7.14	8.09	3.68	4.21	1.09	8.08	7.63	8.56	
置信范围	1.60-	2.25-	2.02-	1.09-	2.86-	3.23-	0.368-	1.68-	0.436-	3.23-	3.05-	3.42-	
相对误差 RE (%)	-19.3	-20.1	15.4	-35.7	-32.6	-8.3	-70.9	-5.7	-23.9	-4.0	-1.7	-18.3	

表1-68 准确度测试数据-ISS-1(不赶酸)

验证单位：哈尔滨市环境监测中心站

平行号		Cr	Mn	Ni	Cu	Zn
测定结果 (mg/kg)	1	29566	1464	829	15.7	201
	2	30532	1443	839	15.7	198
	3	31025	1437	828	16.5	205
	4	29879	1428	826	15.2	207
	5	29286	1441	831	15.7	207
	6	31022	1474	847	12.5	197
平均值 \bar{x} (mg/kg)		30218	1448	833	15.2	203
标准值 (mg/kg)		32100	1510	833	13.8	201
置信范围((mg/kg)		32100±1300	1510±130	833±40	13.8±2.2	201±8
相对误差 RE _i (%)		-5.9	-4.1	0.0	10.3	0.7

表1-69准确度测试数据-TCLP（不赶酸）

验证单位：枣庄市环境监测中心站

平行号	Be	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Ag	Cd	Sb	Ba	Tl	Pb	
测定结果 (mg/L)	1	3.53	3.13	2.69	2.93	3.82	4.36	0.86	1.88	0.47	3.68	3.36	7.57
	2	3.62	3.13	2.73	2.94	3.87	4.39	0.50	1.87	0.49	3.69	3.32	7.21
	3	3.63	3.06	2.73	2.96	3.86	4.38	0.14	1.90	0.49	3.71	3.31	6.99
	4	3.63	3.14	2.77	3.01	3.92	4.49	1.11	1.86	0.49	3.74	3.31	7.25
	5	3.61	3.09	2.74	2.97	3.87	4.41	0.06	1.86	0.48	3.68	3.22	7.54
	6	3.55	3.10	2.74	2.97	3.90	4.44	0.45	1.93	0.48	3.66	3.26	7.85
平均值 \bar{x}_i (mg/L)	3.60	3.11	2.73	2.96	3.87	4.41	0.52	1.88	0.48	3.69	3.30	7.40	
标准值 (mg/kg)	3.99	5.62	5.05	5.43	7.14	8.09	3.68	4.21	1.09	8.08	7.63	8.56	
置信范围(mg/L)	1.60-	2.25-	2.02-	1.09-	2.86-	3.23-	0.368-	1.68-	0.436-	3.23-	3.05-	3.42-	
相对误差 RE _i (%)	-9.8	-44.7	-45.9	-45.5	-45.8	-45.5	-85.9	-55.3	-56.0	-54.3	-56.7	-13.6	

表1-70 准确度测试数据-ISS-1(不赶酸)

验证单位：枣庄市环境监测中心站

平行号		Cr	Mn	Ni	Cu	Zn
测定结果 (mg/kg)	1	34592	1525	814	10.4	202
	2	27026	1524	810	10.5	204
	3	31522	1542	834	11.6	209
	4	31479	1538	806	11.8	201
	5	29609	1427	793	11.9	211
	6	32337	1452	795	12.9	214
平均值 \bar{x} (mg/kg)		31094	1501	809	11.5	207
标准值 (mg/kg)		32100	1510	833	13.8	201
置信范围(mg/kg)		32100±1300	1510±130	833±40	13.8±2.2	201±8
相对误差 RE _i (%)		-3.1	-0.6	-2.9	-16.5	2.9

表1-71 准确度测试数据-TCLP（不赶酸）

验证单位：： 烟台市环境监测中心站

平行号	Be	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Ag	Cd	Sb	Ba	Tl	Pb	
测定结果 (mg/L)	1	3.70	5.07	4.63	5.09	6.96	7.99	2.28	4.02	0.780	7.56	7.47	7.75
	2	3.76	4.94	4.48	4.90	6.69	7.64	2.21	3.87	0.750	7.30	7.06	7.51
	3	3.81	5.18	4.75	5.13	6.93	8.10	2.31	4.02	0.780	7.71	7.21	7.57
	4	3.82	5.24	4.80	5.12	6.98	7.97	2.48	4.09	0.810	7.76	7.40	7.78
	5	3.86	5.20	4.98	4.91	6.70	7.69	2.65	3.88	0.800	7.41	7.11	7.80
	6	3.77	5.18	4.79	5.10	6.96	8.07	2.59	4.04	0.810	7.76	7.22	7.85
平均值 \bar{x} (mg/L)	3.79	5.14	4.74	5.04	6.87	7.91	2.42	3.99	0.790	7.58	7.25	7.71	
标准值 (mg/kg)	3.99	5.62	5.05	5.43	7.14	8.09	3.68	4.21	1.09	8.08	7.63	8.56	
置信范围(mg/L)	1.60-	2.25-	2.02-	1.09-	2.86-	3.23-	0.368-	1.68-	0.436-	3.23-	3.05-	3.42-	
相对误差 RE (%)	-5.0	-8.5	-6.1	-7.2	-3.8	-2.2	-34.2	-5.2	-27.5	-6.2	-5.0	-9.9	

表1-72 准确度测试数据-ISS-1(不赶酸)

验证单位：烟台市环境监测中心站

平行号		Cr	Mn	Ni	Cu	Zn
测定结果 (mg/kg)	1	29244	1523	780	14.6	186
	2	29450	1505	770	14.8	190
	3	29371	1502	795	15.2	195
	4	28945	1524	806	16.6	198
	5	28650	1526	804	16.8	196
	6	29344	1530	803	16.8	198
平均值 \bar{x}_i (mg/kg)		29167	1518	793	15.8	194
标准值((mg/kg)		32100	1510	833	13.8	201
置信范围((mg/kg)		32100±1300	1510±130	833±40	13.8±2.2	201±8
相对误差 RE _i (%)		-9.1	0.5	-4.8	14.5	-3.5

表1-73 准确度测试数据-TCLP（不赶酸）

验证单位：青岛经济技术开发区排水监测站

平行号	Be	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Ag	Cd	Sb	Ba	Tl	Pb	
测定结果 (mg/L)	1	2.63	5.16	5.02	5.44	7.05	10.2	2.02	4.68	1.05	7.93	6.78	7.28
	2	3.18	6.10	5.84	6.49	8.48	12.1	2.37	5.53	1.24	9.43	8.65	9.30
	3	3.23	5.07	4.91	5.44	7.05	10.3	1.99	4.59	1.02	7.79	7.13	7.68
	4	2.87	5.01	4.87	5.32	6.99	10.2	1.98	4.54	1.03	8.54	7.34	7.80
	5	2.88	4.91	4.75	5.24	6.82	9.77	2.63	4.49	1.01	7.63	7.27	7.81
	6	3.07	4.94	4.76	5.25	6.80	10.3	1.86	4.49	1.02	7.68	7.14	7.79
平均值 \bar{x} (mg/L)	2.99	5.15	4.98	5.47	7.12	10.4	2.09	4.68	1.05	8.09	7.33	7.88	
标准值 (mg/kg)	3.99	5.62	5.05	5.43	7.14	8.09	3.68	4.21	1.09	8.08	7.63	8.56	
置信范围(mg/L)	1.60-	2.25-	2.02-	1.09-	2.86-	3.23-	0.368-	1.68-	0.436-	3.23-	3.05-	3.42-	
相对误差 RE (%)	-25.1	-8.4	-1.4	0.7	-0.3	28.6	-43.2	11.2	-3.7	0.1	-3.9	-7.9	

表1-74 准确度测试数据-ISS-1(不赶酸)

验证单位：青岛经济技术开发区排水监测站

平行号		Cr	Mn	Ni	Cu	Zn
测定结果 (mg/kg)	1	28806	1185	657	9.99	167
	2	28529	1317	726	11.7	168
	3	28965	1231	681	11.3	144
	4	28634	1353	733	11.9	174
	5	28758	1308	715	12.3	167
	6	28558	1333	729	14.3	181
平均值 \bar{x} (mg/kg)		28867	1287	705	12.1	172
标准值((mg/kg)		32100	1510	833	13.8	201
置信范围(mg/kg)		32100±1300	1510±130	833±40	13.8±2.2	201±8
相对误差 RE _i (%)		-10.1	-14.8	-15.4	-12.3	-14.4

1.8 方法准确度测试数据—有证标准物质（赶酸）

表1-75 准确度测试数据-TCLP（赶酸）

验证单位：济南市环境监测中心站

平行号	Be	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	As	Se	Ag	Cd	Ba	Tl	Pb	
测定结果 (mg/L)	1	4.01	4.99	4.67	3.97	6.89	7.25	6.23	6.64	3.47	3.38	6.85	5.90	4.75
	2	3.75	5.31	5.09	4.19	5.87	6.48	6.84	5.58	3.38	4.26	7.42	6.20	5.39
	3	4.07	5.55	5.21	4.25	7.21	8.59	8.00	6.97	3.20	3.96	6.74	6.34	4.79
	4	3.37	5.21	4.96	5.03	6.65	6.76	7.78	6.08	3.53	3.85	6.32	7.29	4.35
	5	3.41	5.49	5.22	5.26	6.93	7.30	7.19	6.39	3.67	4.12	5.87	7.27	4.64
	6	3.59	5.41	5.35	4.34	6.34	7.36	6.68	5.72	3.40	3.55	7.11	6.02	5.16
平均值 \bar{x}_i (mg/L)	3.70	5.33	5.08	4.51	6.65	7.29	7.12	6.23	3.44	3.85	6.71	6.50	4.85	
标准值(mg/L)	3.99	5.62	5.05	5.43	7.14	8.09	9.76	6.40	3.68	4.21	8.08	7.63	8.56	
置信范围(mg/L)	1.60-	2.25-	2.02-	1.09-	2.86-	3.23-	3.91-	2.56-	0.368-	1.68-	3.23-	3.05-	3.42-	
相对误差 RE_i (%)	-7.27	-5.16	5.94	-1.69	-6.86	-9.89	-2.70	-2.66	-6.52	-8.55	-17.0	-1.48	-43.3	

表1-76 准确度测试数据-ISS-1(赶酸)

验证单位：济南市环境监测中心站

平行号		Cr	Mn	Ni	Cu	Zn
测定结果 (mg/kg)	1	31963	1611	861	13.6	210
	2	31469	1547	834	12.4	199
	3	31991	1609	861	11.8	195
	4	31531	1608	857	14.3	194
	5	30908	1573	851	15.7	202
	6	31011	1533	836	13.6	197
平均值 \bar{x}_i (mg/kg)		31479	1580	850	13.6	200
标准值((mg/kg)		32100	1510	833	13.8	201
置信范围(mg/kg)		32100±1300	1510±130	833±40	13.8±2.2	201±8
相对误差 RE_i (%)		-1.93	4.64	2.04	-1.45	-0.498

表1-77 准确度测试数据-TCLP（赶酸）

验证单位:黑龙江省环境监测中心站

平行号	Be	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	As	Se	Ag	Cd	Ba	Tl	Pb	
测定结果 (mg/L)	1	3.68	4.79	6.38	4.82	6.25	6.25	8.85	4.65	2.65	4.21	8.13	7.92	8.27
	2	3.52	4.82	6.33	4.89	6.77	6.28	8.61	4.62	2.68	4.20	8.22	8.02	8.37
	3	3.59	4.68	6.27	4.87	6.80	6.57	8.47	4.87	2.57	4.19	8.35	8.21	8.21
	4	3.65	4.52	6.38	4.86	6.85	6.61	8.62	4.79	2.68	4.18	8.40	8.35	8.33
	5	3.70	4.86	6.48	4.57	6.65	6.89	8.88	4.85	2.57	4.20	8.62	8.06	8.22
	6	3.64	4.61	6.81	4.20	6.71	6.24	8.61	4.90	2.67	4.17	8.45	8.27	8.18
平均值 \bar{x}_i (mg/L)	3.63	4.71	6.44	4.70	6.67	6.47	8.67	4.78	2.64	4.19	8.36	8.14	8.26	
标准值(mg/L)	3.99	5.62	5.05	5.43	7.14	8.09	9.76	6.4	3.68	4.21	8.08	7.63	8.56	
置信范围(mg/L)	1.60-	2.25-	2.02-	1.09-	2.86-	3.23-	3.91-	2.56-	0.368-	1.68-	3.23-	3.05-	3.42-	
相对误差 RE _i (%)	-9.02	-16.1	27.56	-13.4	-6.56	-20.0	-11.1	-25.3	-28.4	-0.44	3.49	6.66	-3.47	

表1-78 准确度测试数据-ISS-1(赶酸)

验证单位：黑龙江省环境监测中心站

平行号		Cr	Mn	Ni	Cu	Zn
测定结果 (mg/kg)	1	28554	1493	766	13.6	191
	2	28715	1482	782	13.0	196
	3	28606	1462	768	13.6	194
	4	28666	1473	781	13.6	195
	5	27995	1492	778	13.9	194
	6	28447	1458	790	13.5	195
平均值 \bar{x}_i (mg/kg)		28497	1477	778	13.5	194
标准值 (mg/kg)		32100	1510	833	13.8	201
置信范围((mg/kg)		32100±1300	1510±130	833±40	13.8±2.2	201±8
相对误差 RE _i (%)		-11.2	-2.2	-6.7	-1.9	-3.4

表1-79 准确度测试数据-TCLP（赶酸）

验证单位:哈尔滨市环境监测中心站

平行号	Be	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	As	Se	Ag	Cd	Ba	Tl	Pb	
测定结果 (mg/L)	1	3.27	4.49	6.35	3.50	4.53	8.11	8.11	4.99	0.91	3.86	6.90	7.25	7.24
	2	3.49	4.67	5.92	3.82	4.93	7.57	7.57	5.12	0.72	4.07	6.71	7.52	6.47
	3	3.42	4.37	6.27	3.75	4.83	7.75	7.75	5.23	0.76	3.83	7.53	7.48	6.92
	4	3.26	4.72	6.05	3.84	4.90	8.02	8.02	5.08	1.27	4.11	6.79	7.10	7.87
	5	3.44	4.52	6.23	3.76	4.84	7.64	7.64	5.18	0.98	3.99	7.14	7.38	6.84
	6	3.31	4.77	5.99	3.67	4.74	7.80	7.80	5.01	1.44	3.82	7.23	7.13	6.54
平均值 \bar{x}_i (mg/L)	3.37	4.59	6.14	3.72	4.79	7.82	7.82	5.10	1.01	3.95	7.05	7.31	6.98	
标准值(mg/L)	3.99	5.62	5.05	5.43	7.14	8.09	9.76	6.4	3.68	4.21	8.08	7.63	8.56	
置信范围(mg/L)	1.60-	2.25-	2.02-	1.09-	2.86-	3.23-	3.91-	2.56-	0.368-	1.68-	3.23-	3.05-	3.42-	
相对误差 RE _i (%)	-15.5	-18.3	21.6	-31.5	-32.9	-3.34	-19.9	-20.3	-72.6	-6.18	-12.7	-4.19	-18.5	

表1-80 准确度测试数据-ISS-1(赶酸)

验证单位：哈尔滨市环境监测中心站

平行号		Cr	Mn	Ni	Cu	Zn
测定结果 (mg/kg)	1	30500	1482	864	15.8	201
	2	31024	1454	875	14.5	190
	3	31247	1602	864.	13.2	195
	4	31068	1510	868	14.2	199
	5	30609	1540	860	12.5	198
	6	30587	1574	839	14.4	211
平均值 \bar{x}_i (mg/kg)		30839	1527	862	14	199
标准值 (mg/kg)		32100	1510	833	13.8	201
置信范围 ((mg/kg)		32100±1300	1510±130	833±40	13.8±2.2	201±8
相对误差 RE. (%)		-3.9	1.1	3.4	2.2	-1.0

表1-81 准确度测试数据-TCLP（赶酸）

验证单位:枣庄市环境监测中心站

平行号	Be	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	As	Se	Ag	Cd	Ba	Tl	Pb	
测定结果 (mg/L)	1	2.63	3.37	3.07	3.26	4.30	4.63	5.56	3.58	0.17	0.58	4.75	4.10	6.65
	2	2.63	3.24	3.00	3.19	4.23	4.75	4.69	3.09	2.08	0.43	4.52	3.86	6.44
	3	2.56	3.23	2.94	3.12	4.16	4.40	5.31	3.43	0.42	0.55	4.52	3.81	6.41
	4	3.16	3.96	3.63	3.85	5.09	5.51	5.78	3.87	0.38	0.59	5.53	4.67	6.36
	5	2.58	3.26	2.95	3.14	4.21	4.47	5.32	3.44	0.96	0.54	4.50	3.78	6.34
	6	2.66	3.36	3.05	3.24	4.28	4.51	5.52	3.47	0.17	0.59	4.70	3.95	6.41
	7	2.63	3.30	2.98	3.19	4.21	4.42	5.43	3.47	0.44	0.55	4.50	3.79	6.34
平均值 \bar{x}_i (mg/L)	2.69	3.39	3.09	3.28	4.35	4.67	5.37	3.48	0.66	2.28	4.71	3.99	6.44	
标准值(mg/L)	3.99	5.62	5.05	5.43	7.14	8.09	9.76	6.40	3.68	4.21	8.08	7.63	8.56	
置信范围(mg/L)	1.60-	2.25-	2.02-	1.09-	2.86-	3.23-	3.91-	2.56-	0.368-	1.68-	3.23-	3.05-	3.42-	
相对误差 RE _i (%)	-32.6	-39.7	-38.8	-39.6	-39.1	-42.3	-45.0	-45.6	-82.1	-45.8	-41.7	-47.7	-24.7	

表1-82 准确度测试数据-ISS-1(赶酸)

验证单位：枣庄市环境监测中心站

平行号		Cr	Mn	Ni	Cu	Zn
测定结果 (mg/kg)	1	32220	1683	988	15.1	187
	2	31394	1491	778	15.3	189
	3	32649	1685	891	14.3	207
	4	32224	1627	852	15.3	213
	5	31835	1412	732	14.3	208
	6	31043	1453	796	13.2	195
平均值 \bar{x}_i (mg/kg)		31894	1559	840	14.6	200
标准值 (mg/kg)		32100	1510	833	13.8	201
置信范围(mg/kg)		32100±1300	1510±130	833±40	13.8±2.2	201±8
相对误差 RE _i (%)		-0.6	3.2	0.8	5.7	-0.6

表1-83 准确度测试数据-TCLP（赶酸）

验证单位：烟台市环境监测中心站

平行号	Be	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	As	Se	Ag	Cd	Ba	Tl	Pb	
测定结果 (mg/L)	1	4.01	5.79	5.28	5.63	6.93	7.38	8.93	5.55	1.32	4.07	8.43	7.82	8.62
	2	4.12	5.92	5.25	5.72	6.77	7.29	9.04	5.52	1.75	4.04	8.52	7.91	8.55
	3	4.06	5.78	5.20	5.69	6.80	7.67	9.34	5.87	1.56	4.09	8.45	7.84	8.50
	4	4.02	5.94	5.29	5.76	6.85	7.34	9.46	5.79	1.67	4.09	8.50	7.80	8.60
	5	4.08	5.85	5.20	5.82	6.65	7.79	9.23	5.85	1.78	4.05	8.44	7.86	8.61
	6	4.00	5.90	5.22	5.66	6.72	7.86	9.30	5.90	1.76	4.07	8.40	7.80	8.60
平均值 \bar{x}_i (mg/L)	4.05	5.86	5.24	5.71	6.79	7.56	9.22	5.75	1.64	4.07	8.46	7.84	8.58	
标准值(mg/L)	3.99	5.62	5.05	5.43	7.14	8.09	9.76	6.40	3.68	4.21	8.08	7.63	8.56	
置信范围(mg/L)	1.60-	2.25-	2.02-	1.09-	2.86-	3.23-	3.91-	2.56-	0.368-	1.68-	3.23-	3.05-	3.42-	
相对误差 RE _i (%)	1.5	4.3	3.8	5.2	-4.9	-6.6	-5.5	-10.2	-55.4	-3.3	4.7	2.8	0.2	

表1-84 准确度测试数据-ISS-1(赶酸)

验证单位：烟台市环境监测中心站

平行号		Cr	Mn	Ni	Cu	Zn
测定结果 (mg/kg)	1	28131	1478	782	12.7	195
	2	28763	1494	764	12.2	192
	3	29014	1435	784	11.7	193
	4	28641	1501	802	13.6	191
	5	28643	1436	798	14.2	195
	6	29349	1463	802	14.8	193
平均值 \bar{x}_i (mg/kg)		28757	1468	789	13.2	193
标准值((mg/kg)		32100	1510	833	13.8	201
置信范围((mg/kg)		32100±1300	1510±130	833±40	13.8±2.2	201±8
相对误差 RE _i (%)		-10.4	-2.79	-5.30	-4.32	-3.77

表1-85 准确度测试数据-TCLP（赶酸）

验证单位:青岛经济技术开发区排水监测站

平行号	Be	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	As	Se	Ag	Cd	Ba	Tl	Pb	
测定结果 (mg/L)	1	1.58	4.57	4.28	4.69	6.20	6.75	7.99	5.15	1.92	3.47	7.06	5.45	6.92
	2	3.10	4.70	4.39	4.86	6.37	7.21	8.28	5.36	1.97	3.21	7.36	5.68	7.25
	3	3.21	4.73	4.41	4.83	6.31	6.95	8.39	5.42	1.95	3.62	7.34	6.34	7.26
	4	3.27	4.72	4.40	4.83	6.32	6.98	8.38	5.45	1.93	3.63	7.32	6.37	7.29
	5	3.21	4.75	4.46	4.83	6.34	7.00	8.34	5.43	1.95	3.63	7.36	6.42	7.32
	6	3.00	4.61	4.25	4.70	6.10	6.66	80.6	5.30	1.91	3.49	7.11	6.61	7.05
平均值 \bar{x}_i (mg/L)	2.94	4.69	4.38	4.80	6.28	6.93	8.25	5.36	1.94	3.52	7.27	6.18	7.20	
标准值(mg/L)	3.99	5.62	5.05	5.43	7.14	8.09	9.76	6.40	3.68	4.21	8.08	7.63	8.56	
置信范围(mg/L)	1.60-	2.25-	2.02-	1.09-	2.86-	3.23-	3.91-	2.56-	0.368-	1.68-	3.23-	3.05-	3.42-	
相对误差 RE _i (%)	-26.3	-16.5	-13.3	-11.6	-12.0	-14.3	-15.4	-16.2	-47.3	-16.2	-9.99	-18.9	-15.9	

表1-86 准确度测试数据-ISS-1(赶酸)

验证单位：青岛经济技术开发区排水监测站

平行号		Cr	Mn	Ni	Cu	Zn
测定结果 (mg/kg)	1	32063	1569	830	11.7	198
	2	31036	1602	843	13.2	200
	3	31588	1608	826	12.5	215
	4	31361	1592	855	13.2	195
	5	31098	1588	846	14.7	207
	6	30216	1600	825	15.01	199
平均值 \bar{x}_i (mg/kg)		31227	1593	838	13.4	202
标准值(mg/kg)		32100	1510	833	13.8	201
置信范围((mg/kg)		32100±1300	1510±130	833±40	13.8±2.2	201±8
相对误差 RE _i (%)		-2.72	5.50	0.600	-2.90	0.498

2 方法验证数据汇总

2.1 检出限、测定下限汇总

各验证实验室按照本方法中样品分析的全部步骤，对全消解空白平行测定7次，计算各金属元素的检出限和测定下限，结果见表2-1和表2-2。

表2-1各实验室浸出液检出限和测定下限数据汇总表 单位：μg/L

元素	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
Se	0.27	1.1	0.94	3.8	0.66	2.6	0.29	1.2	0.74	3.0	1.3	5.2
Ba	0.78	3.1	1.7	6.8	1.1	4.4	1.3	5.2	0.50	2.0	2.9	11.6
Be	0.45	1.8	0.36	1.4	0.06	0.24	1.19	4.8	0.13	0.52	0.74	3.0
Cd	0.34	1.4	1.2	4.8	0.1	0.40	0.27	1.1	0.04	0.16	2.0	8.0
Cr	0.43	1.7	1.7	6.8	5.2	21	1.5	6.0	0.10	0.40	8.87	35.5
Co	0.11	0.44	2.2	8.8	0.1	0.40	0.35	1.4	0.30	1.2	0.58	2.3
Cu	0.60	2.4	2.5	10	1.2	4.8	1.4	5.6	0.17	0.68	2.0	8.0
Pb	0.38	1.5	1.5	6.0	4.2	16.8	1.6	6.4	0.05	0.20	3.8	15.2
Mn	0.45	1.8	1.0	4.0	3.5	14.0	1.4	5.6	0.32	1.3	3.6	14.4
Mo	0.21	0.84	1.2	4.8	0.81	3.2	0.2	0.8	0.20	0.80	1.6	6.4
Ni	0.37	1.5	2.1	8.4	1.7	6.8	7.5	30	0.29	1.2	3.3	13.2
Ag	0.45	1.8	2.0	8.0	1.0	4.0	2.9	11.6	0.90	3.6	1.0	4.0
Tl	0.44	1.8	1.3	5.2	1.3	5.2	0.27	1.1	0.34	1.4	1.1	4.4
V	0.32	1.3	0.55	2.2	0.28	1.1	1.1	4.4	0.08	0.32	0.84	3.4
Zn	0.57	2.3	0.66	2.6	5.6	22.4	6.4	25.6	0.60	2.4	5.4	21.6
As	0.58	2.3	0.66	2.6	0.41	1.6	0.97	3.9	0.16	0.64	2.2	8.8
Sb	0.32	1.3	3.2	13	0.30	1.2	0.45	1.8	1.6	6.4	1.7	6.8

注：以上数据除锑（Sb）外，均为消解后经过赶酸步骤。

表2-2各实验室全消解样品检出限和测定下限数据汇总表 单位: mg/kg

元素	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
Se	0.13	0.52	0.47	1.9	0.33	1.3	0.14	0.56	0.37	1.5	0.66	2.6
Ba	0.39	1.6	0.87	3.5	0.57	2.3	0.65	2.6	0.25	1.0	1.4	5.6
Be	0.22	0.88	0.18	0.72	0.03	0.12	0.60	2.4	0.06	0.24	0.37	1.5
Cd	0.17	0.68	0.58	2.3	0.07	0.28	0.14	0.56	0.02	0.08	0.66	2.6
Cr	0.21	0.84	0.86	3.4	2.6	10.4	0.77	3.1	0.05	0.20	4.4	17.6
Co	0.05	0.20	1.1	4.4	0.05	0.20	0.17	0.68	0.15	0.60	0.29	1.2
Cu	0.30	1.2	1.2	4.8	0.6	2.4	0.72	2.9	0.08	0.32	1.0	4.0
Pb	0.19	0.76	0.7	2.8	2.1	8.4	0.82	3.3	0.03	0.12	1.9	7.6
Mn	0.23	0.92	0.5	2.0	1.8	7.2	0.70	2.8	0.16	0.64	1.8	7.2
Mo	0.10	0.40	0.6	2.4	0.41	1.6	0.10	0.4	0.10	0.40	0.78	3.1
Ni	0.19	0.76	1.1	4.4	0.84	3.4	3.76	15.0	0.14	0.56	1.7	6.8
Ag	0.22	0.88	1.0	4.0	0.50	2	1.46	5.8	0.45	1.8	0.5	2.0
Tl	0.22	0.88	0.65	2.6	0.63	2.5	0.13	0.52	0.17	0.68	0.56	2.2
V	0.16	0.64	0.27	1.1	0.14	0.56	0.54	2.2	0.04	0.16	0.42	1.7
Zn	0.28	1.12	0.33	1.3	2.83	11.3	3.21	12.8	0.3	1.2	2.7	10.8
As	0.29	1.16	0.33	1.3	0.21	0.84	0.49	2.0	0.08	0.32	1.1	4.4
Sb	0.16	0.64	1.6	6.4	0.17	0.68	0.23	0.92	0.78	3.1	0.83	3.3

2.2 方法精密度数据汇总

表 2-1 Be

	浸出液样品 (mg/kg)			全消解样品 (mg/kg)		
	\bar{x}_i	S_i	$RSD_i(\%)$	\bar{x}_i	S_i	$RSD_i(\%)$
实验室 1	14.6	1.45	9.97	1.64	0.13	8.08
实验室 2	19.9	0.38	1.93	1.48	0.04	2.7
实验室 3	21.3	2.51	11.8	2	0.07	3.32
实验室 4	20.3	0.20	0.97	1.67	0.02	1.37
实验室 5	11.9	0.78	6.6	1.6	0.084	5.26
实验室 6	18.3	0.306	1.67	1.39	0.051	3.68
$\bar{\bar{X}}$	17.7			1.63		
S'	3.69			0.21		
$RSD'(\%)$	20.8			12.9		
重复性限 r	3.48			0.21		
再现性限 R	10.8			0.62		

表 2-2 Sb

	浸出液样品 (mg/kg)			全消解样品 (mg/kg)		
	\bar{x}_i	S_i	$RSD_i(\%)$	\bar{x}_i	S_i	$RSD_i(\%)$
实验室 1	14.8	0.803	5.41	0.223	0.038	16.9
实验室 2	25.1	2.49	9.92	0.62	0.05	7.88
实验室 3	23.1	0.29	1.28	0.41	0.06	15.3

实验室 4	25.3	0.253	1.00	0	0	0
实验室 5	23.1	0.254	1.1	0.1444	0.048	33.3
实验室 6	23.1	1.13	4.54	0	0	0
$\bar{\bar{x}}$	22.4			0.23		
S'	3.87			0.24		
RSD' (%)	17.3			105		
重复性限 r	3.30			0.11		
再现性限 R	11.3			0.69		

表 2-3 V

	浸出液样品 (mg/kg)			全消解样品 (mg/kg)		
	\bar{x}_i	S_i	$RSD_i(\%)$	\bar{x}_i	S_i	$RSD_i(\%)$
实验室 1	24.3	0.782	3.21	68.3	3.79	5.56
实验室 2	25.3	1.27	5	64.4	3.97	6.17
实验室 3	50.3	3.41	6.77	77.4	1.07	1.38
实验室 4	26.8	0.2	0.74	82.7	1.71	2.07
实验室 5	14.8	1.42	9.57	37	1.22	3.29
实验室 6	34.9	1.5	4.31	81.9	2.67	3.25
$\bar{\bar{x}}$	29.4			68.6		
S'	12.1			17.1		
RSD' (%)	41.1			25.0		
重复性限 r	4.87			7.48		
再现性限 R	34.1			48.5		

表 2-4 Cr

	浸出液样品 (mg/kg)			全消解样品 (mg/kg)		
	\bar{x}_i	S_i	$RSD_i(\%)$	\bar{x}_i	S_i	$RSD_i(\%)$
实验室 1	33.2	1.35	4.06	45.4	3.72	8.19
实验室 2	35.1	2.41	6.86	37.6	9.37	24.9
实验室 3	29.5	2.28	7.75	53	3.09	5.84
实验室 4	35.6	0.35	0.99	56.3	1.97	3.5
实验室 5	22.9	3.13	13.7	17.5	7.1	40.6
实验室 6	29	0.504	1.74	55	1.82	3.31
$\bar{\bar{x}}$	30.9			44.1		
S'	4.79			14.8		
RSD' (%)	15.5			33.6		
重复性限 r	5.48			14.9		
再现性限 R	14.3			43.7		

表 2-5 Mn

	浸出液样品 (mg/kg)			全消解样品 (mg/kg)		
	\bar{x}_i	S_i	$RSD_i(\%)$	\bar{x}_i	S_i	$RSD_i(\%)$
实验室 1	921	7.14	0.77	1785	17.5	0.98
实验室 2	783	15.4	1.96	1539	38.2	2.48
实验室 3	913	97.9	10.7	1962	89.2	4.55
实验室 4	916	8.03	0.88	1859	40.8	2.19
实验室 5	619	32.8	5.3	1648	65	3.94
实验室 6	477	4.36	0.91	1858	17.5	0.944
$\bar{\bar{x}}$	772			1775		
S'	186			155		
$RSD'(\%)$	24.1			8.76		
重复性限 r	120			144		
再现性限 R	533			455		

表 2-6 Co

	浸出液样品 (mg/kg)			全消解样品 (mg/kg)		
	\bar{x}_i	S_i	$RSD_i(\%)$	\bar{x}_i	S_i	$RSD_i(\%)$
实验室 1	16.7	0.256	1.54	13.3	0.075	0.57
实验室 2	15.5	0.62	4.02	12.9	0.38	2.92
实验室 3	14.1	1.56	11	13.1	0.82	6.27
实验室 4	16.9	0.13	0.78	15.3	0.4	2.61
实验室 5	10.1	0.45	4.49	17	0.957	5.63
实验室 6	11.5	1.56	13.5	15.6	0.44	2.81
$\bar{\bar{x}}$	14.1			14.5		
S'	2.80			1.68		
$RSD'(\%)$	19.8			11.5		
重复性限 r	2.69			1.65		
再现性限 R	8.23			4.93		

表 2-7 Ni

	浸出液样品 (mg/kg)			全消解样品 (mg/kg)		
	\bar{x}_i	S_i	$RSD_i(\%)$	\bar{x}_i	S_i	$RSD_i(\%)$
实验室 1	198	2.42	1.22	21.7	1.84	8.5
实验室 2	201	5.36	2.67	18.1	0.75	4.17
实验室 3	220	24.2	11	19.2	1.43	7.44
实验室 4	227	5.05	2.23	21.1	0.37	1.75
实验室 5	152	7.99	5.24	24.7	1.35	5.47
实验室 6	197	2.7	1.37	21.6	0.307	1.42
$\bar{\bar{x}}$	199			21.1		
S'	26.2			2.29		
$RSD'(\%)$	13.2			10.9		
重复性限 r	30.6			3.24		
再现性限 R	78.6			7.06		

表 2-8 Cu

	浸出液样品 (mg/kg)			全消解样品 (mg/kg)		
	\bar{x}_i	S_i	$RSD_i(\%)$	\bar{x}_i	S_i	$RSD_i(\%)$
实验室 1	200	4.94	2.47	19.1	0.421	2.2
实验室 2	241	12.9	5.35	18.1	0.75	4.17
实验室 3	222	19.5	8.82	19.1	1.52	7.96
实验室 4	233	8.11	3.47	22.2	0.84	3.79
实验室 5	146	7.8	5.33	23.6	2.36	9.99
实验室 6	266	8.27	3.11	24.7	0.862	3.49
$\bar{\bar{x}}$	218			21.1		
S'	41.4			2.74		
$RSD'(\%)$	19.0			12.9		
重复性限 r	31.6			3.63		
再现性限 R	120			8.34		

表 2-9 Zn

	浸出液样品 (mg/kg)			全消解样品 (mg/kg)		
	\bar{x}_i	S_i	$RSD_i(\%)$	\bar{x}_i	S_i	$RSD_i(\%)$
实验室 1	119	2.58	2.16	589	3.49	0.59
实验室 2	113	8.73	7.71	598	11.6	1.94
实验室 3	122	4.54	3.71	784	45	5.74
实验室 4	103	1.4	1.35	740	48.5	6.56
实验室 5	55.3	3.05	5.52	639	33.4	5.22
实验室 6	148	4.77	3.23	776	9.94	1.28
$\bar{\bar{x}}$	110			688		
S'	30.7			89.4		
$RSD'(\%)$	27.9			13.0		
重复性限 r	13.4			86.6		
再现性限 R	86.9			263		

表 2-10 As

	浸出液样品 (mg/kg)			全消解样品 (mg/kg)		
	\bar{x}_i	S_i	$RSD_i(\%)$	\bar{x}_i	S_i	$RSD_i(\%)$
实验室 1	5.66	0.142	2.51	34.8	0.779	2.24
实验室 2	4.49	0.28	6.25	30.5	0.36	1.18
实验室 3	6.95	0.17	2.49	35.1	1.48	4.23
实验室 4	4.9	0.07	1.35	35.5	1.15	3.24
实验室 5	2.72	0.12	4.49	45	2.29	5.09
实验室 6	6.43	0.418	6.5	33.7	0.977	2.9
$\bar{\bar{x}}$	5.19			35.8		
S'	1.52			4.87		
$RSD'(\%)$	29.3			13.6		
重复性限 r	0.65			3.69		
再现性限 R	4.29			14.1		

表 2-11 Se

	浸出液样品 (mg/kg)			全消解样品 (mg/kg)		
	\bar{x}_i	S_i	$RSD_i(\%)$	\bar{x}_i	S_i	$RSD_i(\%)$
实验室 1	8.78	0.408	4.65	1.31	0.23	17.5
实验室 2	4.46	1.2	26.8	0.43	0.13	30.4
实验室 3	11.7	1.2	10.3	1.3	0.15	12.9
实验室 4	1.2	0.16	13.4	1.14	0.08	7.31
实验室 5	4.26	0.82	19.2	0.569	0.069	12.2
实验室 6	4.9	0.499	10.3	1.35	0.09	6.7
$\bar{\bar{x}}$	5.88			1.02		
S'	3.74			0.41		
$RSD'(\%)$	63.5			40.3		
重复性限 r	2.28			0.38		
再现性限 R	10.7			1.20		

表 2-12 Mo

	浸出液样品 (mg/kg)			全消解样品 (mg/kg)		
	\bar{x}_i	S_i	$RSD_i(\%)$	\bar{x}_i	S_i	$RSD_i(\%)$
实验室 1	18.2	0.3	1.65	1.64	0.353	21.6
实验室 2	17.4	1.51	8.67	0.83	0.49	59.3
实验室 3	16.5	1.64	9.99	1.13	0.15	12.9
实验室 4	19.1	0.08	0.41	1.14	0.28	24.8
实验室 5	11.6	0.61	5.27	1.64	0.08	4.85
实验室 6	15.6	0.292	1.87	1.59	0.06	3.77
$\bar{\bar{x}}$	16.4			1.33		
S'	2.65			0.34		
$RSD'(\%)$	16.2			25.8		
重复性限 r	2.69			0.79		
再现性限 R	7.83			1.20		

表 2-13 Ag

	浸出液样品 (mg/kg)			全消解样品 (mg/kg)		
	\bar{x}_i	S_i	$RSD_i(\%)$	\bar{x}_i	S_i	$RSD_i(\%)$
实验室 1	8.49	0.265	3.12	1.21	0.151	12.5
实验室 2	9.48	1.02	10.8	0.51	0.21	41.1
实验室 3	7.85	0.52	6.66	0.36	0.03	7.07
实验室 4	8.1	0.75	9.18	1.12	0.21	18.5
实验室 5	1.85	0.59	31.9	0.223	0.037	16.5
实验室 6	12.4	0.24	1.93	1.12	0.206	18.5
$\bar{\bar{x}}$	8.03			0.76		
S'	3.45			0.44		
$RSD'(\%)$	43.0			58.2		
重复性限 r	1.75			0.45		
再现性限 R	9.80			1.30		

表 2-14 Cd

	浸出液样品 (mg/kg)			全消解样品 (mg/kg)		
	\bar{x}_i	S_i	$RSD_i(\%)$	\bar{x}_i	S_i	$RSD_i(\%)$
实验室 1	22.4	0.557	2.48	4.63	0.084	1.82
实验室 2	16.7	0.59	3.53	3.72	0.27	7.19
实验室 3	20.8	1.86	8.95	4.58	0.28	6.22
实验室 4	19.8	0.08	0.42	4.61	0.19	4.08
实验室 5	11.9	0.44	3.73	4.66	0.316	6.78
实验室 6	20.3	0.62	3.05	5.25	0.228	4.34
$\bar{\bar{x}}$	18.7			4.58		
S'	3.80			0.49		
$RSD'(\%)$	20.4			10.7		
重复性限 r	2.48			0.67		
再现性限 R	10.9			1.50		

表 2-15 Ba

	浸出液样品 (mg/kg)			全消解样品 (mg/kg)		
	\bar{x}_i	S_i	$RSD_i(\%)$	\bar{x}_i	S_i	$RSD_i(\%)$
实验室 1	13.8	1.21	8.73	235	10.8	4.58
实验室 2	29.2	3.88	13.3	211	11.3	5.34
实验室 3	21	2.96	14.1	294	15.8	5.36
实验室 4	25.3	0.16	0.65	260	10.8	4.16
实验室 5	24.2	5.22	21.6	266	13.8	5.2
实验室 6	27.5	0.297	1.08	260	10.8	4.16
$\bar{\bar{x}}$	23.5			254		
S'	5.52			28.4		
$RSD'(\%)$	23.5			11.2		
重复性限 r	8.29			34.6		
再现性限 R	17.2			85.5		

表 2-16 Tl

	浸出液样品 (mg/kg)			全消解样品 (mg/kg)		
	\bar{x}_i	S_i	$RSD_i(\%)$	\bar{x}_i	S_i	$RSD_i(\%)$
实验室 1	29.7	0.848	2.85	0.322	0.03	9.42
实验室 2	23.5	1.11	4.70	0.52	0.05	9.21
实验室 3	27.5	2.43	8.83	0.81	0.03	3.5
实验室 4	29.5	0.19	0.64	0	0	0
实验室 5	17.2	0.65	3.75	0.754	0.058	7.75
实验室 6	26.3	0.305	1.16	1.5	0.068	0
$\bar{\bar{x}}$	25.6			0.65		
S'	4.71			0.51		
$RSD'(\%)$	18.4			78.5		
重复性限 r	3.31			0.13		
再现性限 R	13.5			1.44		

表 2-17 Pb

	浸出液样品 (mg/kg)			全消解样品 (mg/kg)		
	\bar{x}_i	S_i	$RSD_i(\%)$	\bar{x}_i	S_i	$RSD_i(\%)$
实验室 1	94.2	3.00	3.18	97.8	4.72	4.82
实验室 2	69.6	2.62	3.77	90.1	6.62	7.35
实验室 3	80.8	8.11	10.0	101	3.26	3.24
实验室 4	95.0	0.51	0.53	103	2.99	2.91
实验室 5	51.2	3.66	3.25	50.2	1.34	2.67
实验室 6	92.6	0.424	0.46	98.4	1.7	1.73
$\bar{\bar{x}}$	80.6			90.1		
S'	17.4			20.0		
$RSD'(\%)$	21.7			22.2		
重复性限 r	11.2			10.9		
再现性限 R	49.9			56.9		

注：除元素锑（Sb）为不赶酸数据外，其他元素均消解后经过赶酸步骤。

2.3 方法准确度和精密度数据汇总

表2-18 浸出液方法的精密度和准确度

元素	总平均值 ($\mu\text{g/L}$)	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 ($\mu\text{g/L}$)	再现性限 R ($\mu\text{g/L}$)	实验室内加 标回收率 P%	实验室间加 标回收率 $\bar{\bar{p}}\% \pm 2S_p$
Be	17.72	0.97~11.8	20.8	3.48	10.8	86~115	101±20
V	29.4	0.74~9.57	41.1	4.87	34.1	93~131	108±28
Cr	30.88	0.99~13.7	15.5	5.48	14.3	82~132	102±34
Mn	771.5	0.77~10.7	24.1	120	533	81~124	103±33
Co	771.5	0.78~13.5	19.8	2.69	8.23	94~127	110±28
Ni	199.17	1.22~11	13.2	30.6	78.6	74~123	95±32
Cu	218	2.47~8.82	19.0	31.6	120	69~121	102±35
Tl	25.62	0.64~8.83	18.4	3.31	13.5	84~123	108±29
Zn	110.05	1.35~7.71	27.9	13.4	86.9	100~110	105±8.5
Se	5.88	4.65~26.8	63.5	2.28	10.7	80~107	95±22
Mo	16.4	0.41~9.99	16.2	2.69	7.83	94~119	110±19
Ag	8.03	1.93~31.9	43.0	1.75	9.8	59~98	80±29
Cd	18.65	0.42~8.95	20.4	2.48	10.9	69~113	95±32
Sb	22.42	1.00~9.92	17.4	3.3	11.2	98~117	106±13
Ba	23.5	0.65~21.6	23.5	8.29	17.2	87~121	111±25
As	5.2	2.51~6.5	29.3	0.65	4.32	83~118	104±28
Pb	80.6	0.46~3.8	21.7	11.2	49.9	70~117	97±37

表2-19 全消解方法的精密度和准确度

元素	总平均值 (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 (mg/kg)	再现性限 R (mg/kg)	实验室内 加标回收 率 P%	实验室间 加标回收 率 $\overline{p}\% \pm 2S_p$
Be	1.63	1.37~8.08	12.9	0.21	0.62	82~115	97±29
V	68.6	1.38~6.17	25.0	7.48	48.5	80~108	95±23
Cr	44.1	3.31~40.6	33.6	14.8	43.7	75~115	97±29
Mn	1775	0.94~4.55	8.76	144	455	79~113	95±24
Co	14.5	0.57~6.27	11.5	1.65	4.93	87~115	103±20
Ni	21.1	1.42~8.5	10.9	3.24	7.06	90~115	100±20
Cu	21.1	2.20~9.99	12.9	3.63	8.34	85~111	98±20
Tl	0.65	0.00~9.42	78.5	0.13	1.44	78~117	99±31
Zn	688	0.59~6.56	13.0	86.6	263	88~114	103±17
Se	1.02	6.70~30.4	40.3	0.38	1.2	82~125	98±32
Mo	1.33	3.77~59.3	25.8	0.79	1.2	86~120	104±27
Ag	0.76	7.07~41.1	58.2	0.45	1.3	62~102	81±28
Cd	4.58	1.82~7.19	10.7	0.67	1.5	66~125	97±43
Sb	4.47	0.74~20	7.20	1.22	1.43	61~106	84±31
Ba	254.33	4.16~5.36	11.2	34.6	85.5	90~122	111±24
As	35.8	1.18~5.09	13.6	3.9	14.1	77~139	108±49
Pb	90.1	1.73~7.35	22.2	10.9	56.0	66~115	96±34

注：以上数据除锑（Sb）外，均为消解后经过赶酸步骤。

表2-20 方法的准确度数据（有证标准物质）

元素	TCLP		ISS-1	
	实验室内相对 误差 RE (%)	实验室间相对误差 $\overline{RE} \pm 2S_{RE}$	实验室内相对误差 RE (%)	实验室间相对误差 $\overline{RE} \pm 2S_{RE}$
Be	-33~1.5	-15.0±26	/	/
Cr	-39~9.0	-15.3±30	-11~-0.60	-5.0±8.8
Mn	/	/	-2.8~5.5	1.6±7.0
Co	-39~6.0	1.3±49	/	/
Ni	-40~5.2	-15.6±35	-6.7~3.4	-0.9±8.2
Cu	-39~-4.9	-17.1±30	-4.3~5.7	-0.5±7.4
Zn	-42~-3.3	-16.0±28	-0.50~0.50	-1.5±3.5
As	-45~-2.7	-16.5±31	/	/
Se	-46~-2.7	-20.0±30	/	/
Ag	-82~-6.5	-48.6±56	/	/
Cd	-46~-0.44	-13.4±34	/	/
Ba	-42~4.7	-12.3±34	/	/

Tl	-48~6.7	-10.5±41	/	/
Pb	-25~0.20	-17.7±31	/	/
Sb	-56~-3.7	-24.3±37	/	/

3 方法验证结论

- (1) 方法的检出限：各金属元素均以所测数据的最高值确定为检出限，当浸出液取样体积 25.0ml，定容题解 50ml 时各金属元素的检出限见表 3-1。当取样量 0.1g，定容体积 50ml 时各元素的检出限见表 3-1。将表 3-1 中各金属元素的方法检出限与相关固体废物评价标准值进行比较，可见各金属元素的方法检出限均低于排放限值，完全能够满足测定需求。
- (2) 方法的精密性：各实验室分别对实际浸出液样品、实际固废全消解样品进行了测定，实验室间相对标准偏差、重复性限 r 、再现性限 R 见表3-2。
- (3) 方法的准确度：各实验室分别对浸出液实际样品和实际固体废物全消解样品进行了加标回收率的测定，分别计算了个样品中金属元素回收率均值及其标准偏差和加标回收率最终值，见表 3-3。并且对浸出液有证标准物质 TCLP (lot#7044-52) 和固废有真标准物质铬渣 ISS-1 进行了测定，并分别计算了相应的相对误差和相对误差最终值，见表 3-4。
- (4) 方法具有较好的重复性和再现性，方法各项特性达到预期要求。

表 3-1 各金属元素的方法检出限

元素	推荐分析质量	检出限 ^a	
		µg/L (浸出液)	mg/kg (全消解)
硒(Se)	78	2.1	1.1
钡(Ba)	135	4.6	2.3
铍(Be)	9	1.2	0.60
镉(Cd)	114	3.9	0.66
铬(Cr)	52	8.9	4.4
钴(Co)	59	2.2	1.1
铜(Cu)	63	3.2	1.6
铅(Pb)	208	6.2	3.1
锰(Mn)	55	5.8	2.9
钼(Mo)	97	2.5	1.3
镍(Ni)	60	14	7.2
银(Ag)	107	2.9	1.5
铊(Tl)	205	1.8	0.91
钒(V)	51	1.4	0.68
锌(Zn)	66	12	6.0
砷(As)	75	3.5	1.8
锑(Sb)	123	3.2	1.6

注：以上数据除锑（Sb）外，均为消解后经过赶酸步骤。

表3-2 方法的精密度数据

元素	浸出液样品					
	\bar{x} ($\mu\text{g/L}$)	RSDi(%)	RSD'(%)	r($\mu\text{g/L}$)	R($\mu\text{g/L}$)	S'
Be	17.72	0.97~11.8	20.84	3.48	10.82	3.69
V	29.4	0.74~9.57	41.09	4.87	34.12	12.08
Cr	30.88	0.99~13.7	15.5	5.48	14.31	4.79
Mn	771.5	0.77~10.7	24.14	120.06	532.78	186.21
Co	771.5	0.78~13.5	19.84	2.69	8.23	2.8
Ni	199.17	1.22~11	13.18	30.61	78.61	26.24
Cu	218	2.47~8.82	19	31.64	119.54	41.43
Tl	25.62	0.64~8.83	18.4	3.31	13.54	4.71
Zn	110.05	1.35~7.71	27.92	13.4	86.89	30.72
Se	5.88	4.65~26.8	63.5	2.28	10.67	3.74
Mo	16.4	0.41~9.99	16.18	2.69	7.83	2.65
Ag	8.03	1.93~31.9	43.02	1.75	9.8	3.45
Cd	18.65	0.42~8.95	20.36	2.48	10.87	3.8
Sb	22.42	1.00~9.92	17.27	3.3	11.25	3.87
Ba	23.5	0.65~21.6	23.51	8.29	17.22	5.52
As	5.2	2.51~6.5	29.3	0.65	4.3	1.5
Pb	80.6	0.46~3.8	21.7	11.2	49.9	17.5
元素	全消解样品					
	\bar{x} (mg/kg)	RSDi(%)	RSD'(%)	r(mg/kg)	R(mg/kg)	S'
Be	1.63	1.37~8.08	12.86	0.21	0.62	0.21
V	68.62	1.38~6.17	24.98	7.48	48.48	17.14
Cr	44.13	3.31~40.6	33.58	14.85	43.66	14.82
Mn	1775.2	0.94~4.55	8.76	144.22	454.76	155.46
Co	14.53	0.57~6.27	11.54	1.65	4.93	1.68
Ni	21.07	1.42~8.5	10.86	3.24	7.06	2.29
Cu	21.13	2.20~9.99	12.94	3.63	8.34	2.74
Tl	0.65	0.00~9.42	78.5	0.13	1.44	0.51
Zn	687.67	0.59~6.56	13	86.59	262.51	89.4
Se	1.02	6.70~30.4	40.26	0.38	1.2	0.41
Mo	1.33	3.77~59.3	25.77	0.79	1.2	0.34
Ag	0.76	7.07~41.1	58.25	0.45	1.3	0.44
Cd	4.58	1.82~7.19	10.7	0.67	1.5	0.49
Sb	4.47	0.74~20	7.2	1.22	1.43	0.32

Ba	254.33	4.16~5.36	11.16	34.63	85.5	28.37
As	35.8	1.18~5.09	13.6	3.9	14.1	4.87
Pb	90.1	1.73~7.35	22.2	10.9	56	20

注：以上数据除锑（Sb）外，均为消解后经过赶酸步骤。

表3-3 方法的准确度数据（加标回收率）

元素	浸出液		全消解	
	P_i	$\bar{P} \pm 2 S_{\bar{P}}$	P_i	$\bar{P} \pm 2 S_{\bar{P}}$
Be	86~115	101±20	82~115	97±29
V	93~131	108±28	80~108	95±23
Cr	82~132	102±34	75~115	97±29
Mn	81~124	103±33	79~113	95±24
Co	94~127	110±28	87~115	103±20
Ni	74~123	95±32	90~115	100±20
Cu	69~121	102±35	85~111	98±20
Zn	84~123	108±29	78~117	99±31
As	100~110	105±8.5	88~114	103±17
Se	80~107	95±22	82~125	98±32
Mo	94~119	110±19	86~120	104±27
Ag	59~98	80±29	62~102	81±28
Cd	69~113	95±32	66~125	97±43
Sb	98~117	106±13	61~106	84±31
Ba	87~121	111±25	90~122	111±24
Tl	83~118	104±28	77~139	108±49
Pb	70~117	97±37	66~115	96±34

注：以上数据除锑（Sb）外，均为消解后经过赶酸步骤。

表3-4 方法的准确度数据（有证标准物质）

元素	TCLP		ISS-1	
	REi (%)	$\bar{RE} \pm 2 S_{\bar{RE}}$	REi (%)	$\bar{RE} \pm 2 S_{\bar{RE}}$
Be	-33~1.5	-15.0±26	/	/
Cr	-39~9.0	-15.3±30	-11~-0.60	-5.0±8.8
Mn	/	/	-2.8~5.5	1.6±7.0
Co	-39~6.0	1.3±49	/	/
Ni	-40~5.2	-15.6±35	-6.7~3.4	-0.9±8.2
Cu	-39~-4.9	-17.1±30	-4.3~5.7	-0.5±7.4
Zn	-42~-3.3	-16.0±28	-0.50~0.50	-1.5±3.5

As	-45~-2.7	-16.5±31	/	/
Se	-46~-2.7	-20.0±30	/	/
Ag	-82~-6.5	-48.6±56	/	/
Cd	-46~-0.44	-13.4±34	/	/
Ba	-42~-4.7	-12.3±34	/	/
Tl	-48~-6.7	-10.5±41	/	/
Pb	-25~0.20	-17.7±31	/	/
Sb	-56~-3.7	-24.3±37	/	/