

附件三：

《土壤、沉积物 金属元素全量的酸消解 微波消解法》

（征求意见稿）

编制说明

《土壤、沉积物 金属元素全量的酸消解 微波消解法》编制组

二〇一二年五月

项目名称：土壤、沉积物 金属元素全量的酸消解 微波消解法

项目统一编号：1030

项目承担单位：四川省环境监测中心站

编制组主要成员：王俊伟、万旭、李海霞、秦青

标准所技术管理负责人：戴天有

标准处项目负责人：何俊

目 录

1. 项目背景.....	1
1.1 项目来源.....	1
1.2 工作过程.....	1
2. 标准制修订的必要性.....	1
2.1 被测元素的环境影响.....	1
2.2 相关环保标准和环保工作的需要.....	2
2.3 现行前处理方法标准的实施情况和存在的问题.....	4
3. 国内外相关分析方法研究.....	4
3.1 土壤及沉积物前处理方法的最新进展.....	4
3.2 主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究.....	5
3.3 国内相关分析方法研究.....	5
4. 标准制修订的基本原则和技术路线.....	6
4.1 标准制（修）订的基本原则.....	6
4.2 标准制修订的技术路线.....	6
5. 方法研究报告.....	7
5.1 方法研究的目的.....	7
5.2 方法原理.....	7
6. 方法验证.....	10
6.1 方法验证方案.....	10
6.2 方法验证过程.....	11
7. 与开题报告的差异说明.....	11
8. 标准实施建议.....	11
9. 参考文献.....	11
附件一：方法验证报告.....	13

《土壤、沉积物 金属元素全量的酸消解 微波消解法》

编制说明

1. 项目背景

1.1 项目来源

2009年3月，国家环保部公布了《关于开展2009年度国家环境保护标准制修订项目工作的通知》（环办函[2009]221号），下达了《土壤、沉积物 金属元素全量的酸消解 微波消解法》标准制订项目，四川省环境监测中心站承担该标准的制订工作，项目统一编号为1030。

1.2 工作过程

四川省环境监测中心站接到任务通知后，立即成立了标准编制组，完成了任务书和合同的填报。编制组成员迅速开展相关资料和标准的调查工作，包括国内外相关分析方法的调研，查阅相关分析方法文献以及国内外相关的环境质量标准及污染物排放标准。在广泛阅读、认真研究相关资料的基础上，结合实际工作中遇到的问题和总结的相关经验，制定了工作方案，开展了方法条件试验。同时，编写了开题报告和标准草案。

编制组按照开题会确立的技术路线，全面开展实验研究，并进行了方法验证。在此基础上形成《土壤、沉积物 金属元素全量的酸消解 微波消解法》征求意见稿及其编制说明。

2. 标准制修订的必要性

2.1 被测元素的环境影响

该标准研究的12种无机重金属，其理化性质及环境影响如下：

砷：化合物均有剧毒，三价砷化合物比五价化合物毒性强，且有机砷对人体和生物都有剧毒，在土壤中有微量的砷，对人体不构成危害，不过随着工业化进程的加剧，人为因素造成的砷富集现象有所增加。砷是我国实施排放总量控制的指标之一；

镉：不是人体必需的元素，镉的毒性很大，可在人体内积蓄，引起泌尿系统的功能变化。镉在土壤中含量过高，还会引起植物的污染，我国曾有受镉污染稻米的报导。镉也是我国实施排放总量控制的指标之一；

铬：是生物体所必需的微量元素之一，其毒性与其存在的价态有关，六价铬毒性远大于三价铬，且更易被人体吸收并蓄积，导致肝癌。也是我国实施总量控制的指标之一；

铜：是人体必需的微量元素，我国土壤表层或耕层中铜含量的背景值范围为 7.3—55.1mg/kg；

汞：单质及其化合物属于剧毒物质，可在体内积蓄，是我国实施排放总量控制的指标之一；

镍：镍盐易引起过敏性皮炎，对水生生物有明显的毒害作用，在土壤中过量的镍会造成一定的危害；

铅：可在人体和动物组织中蓄积，导致贫血症、神经机能失调和肾损伤，是我国实施排放总量控制的指标之一；

锌：是人体必不可少的有益元素，主要污染源是电镀、冶金、颜料及化工等部门排放；

钴：是中等活泼的金属元素，有二价和三价二种化合价。钴可经消化道和呼吸道进入人体，一般成年人体内含钴量为 1.1-1.5mg。在血浆中无机钴附着在白蛋白上，它最初贮存于肝和肾，然后贮存于骨、脾、胰、小肠以及其它组织。经常注射钴或暴露于过量的钴环境中，可引起钴中毒。

钒：钒是正常生长可能必需的矿物质，它可能有助于防止胆固醇蓄积、降低过高的血糖、防止龋齿、帮助制造红血球等。每天会经尿液流失部分钒。

硒：无机硒盐毒性较大，硒蛋白、氨基酸等有机形态硒对人体是有益的，能预防多种疾病和防癌。

铊：为银白色金属，在自然界中有三价、五价和负三价形式存在，其中负三价的氢化物是剧毒物质。

2.2 相关环保标准和环保工作的需要

(1) 目前执行的土壤环境质量标准 GB 15618-1995 从 1996 年开始实施，涉及的金属包括镉、汞、砷、铜、铅、铬、锌和镍共 8 种，按应用功能和保护目标分为三类，一类适用于国家规定的自然保护区、集中式生活饮用水源地、茶园、牧场和其他保护地区的土壤、土壤质量基本保持自然背景水平；二类适用于一般农田、蔬菜地、茶园、果园、牧场等土壤；三类适用于林地土壤及污染物容量较大的高背景值土壤和矿产附近等地的农田土壤。浓度限值范围按分类不同而有所区别，见下表 1。标准选配分析方法都是以湿法酸消解为主，后接各种相应的分析方法进行测定；海洋监测规范 GB 17378.5-2007 规定了海洋沉积物监测项目的分析方法，采用湿法消解加上各种光谱分析方法进行测定，该标准适用于大洋、近海、河口、港湾的沉积物调查和监测，也适用于近海、港湾、河口疏浚物和倾倒物的调查与监测；展览会用地土壤环境质量评价标准（暂行）HJ 350-2007 按照不同的土地利用类型，规定了展览会用地土壤环境质量评价的项目、限值、监测方法和实施监督，该标准适用于展览会用地土壤环境质量评价。该标准将土壤分为 A、B 两级，A 级标准代表了土壤未受污染的环境水平，适用于各类土地利用类型，B 级标准为土壤修复行动值，当某场地土壤污染物监测值超过 B 级标准限制时，必须实施土壤修复工程使

之符合 A 级标准。其中涉及到的金属限值见下表 2:

表 1: 土壤环境质量标准

单位: mg/kg

项目 \ 级别	一级		二级		三级
	自然背景	pH<6.5	pH=6.5-7.5	pH>7.5	pH>6.5
镉≤	0.20	0.30	0.30	0.60	>6.5
汞≤	0.15	0.30	0.50	1.0	1.5
砷 水田≤	15	30	25	20	30
旱地≤	15	40	30	25	40
铜 水田≤	35	50	100	100	400
旱地≤	-	150	200	200	400
铅≤	35	250	300	350	500
铬 水田≤	90	250	300	350	400
旱地≤	90	150	200	250	300
锌≤	100	200	250	300	500
镍≤	40	40	50	60	200

表 2: 展览会用地土壤质量评价标准限值

单位: mg/kg

序号	项目	A 级	B 级
1	镉	12	82
2	砷	20	80
3	铍	16	410
4	镉	1	22
5	铬	190	610
6	铜	63	600
7	铅	140	600
8	镍	50	2400
9	硒	39	1000
10	银	39	1000
11	铊	2	14

12	锌	200	1500
13	汞	1.5	50

(2) 环境保护重点工作涉及的污染物项目监测要求

2007 年四川省环境监测中心站承担了全国土壤普查四川区的项目，在面对大量样品的情况下，为了能够按时按量完成国家下达的任务，我站逐步启用微波消解法进行样品前处理，取代了原先的电热板消解方法，既提高了效率，又节约了人力和试剂，减少了二次污染。

2.3 现行前处理方法标准的实施情况和存在的问题

目前实施的标准方法都是采用的湿法酸消解的前处理手段来处理土壤及沉积物样品，该方法的原理是用酸作为分解试剂，利用酸的氢离子效应，同时不同的酸还有不同的作用，如氧化、还原和配位等，利用这些性质可以促使试样的分解。湿法消解通常用玻璃器皿或塑料器皿作容器，以电炉或电热板直接加热分解样品。其优点是使用温度低，对容器腐蚀小、设备简单，费用低且可以大批量操作。不过相应的缺点也很明显，处理样品耗时，通常都需要数十分钟到数小时；溶解能力有限，对有些复杂样品不能完全消解；试剂消耗大，且已引入空白污染；由于是敞口体系，可能会造成一些易挥发性元素的损失；产生有毒有害的酸雾，对操作者身体造成损害，污染环境。

3. 国内外相关分析方法研究

3.1 土壤及沉积物前处理方法的最新进展

微波溶样技术是样品前处理技术中的一种新型方法，多年来一直再被人们研究和改进。1974 年，Hesek 首次将微波加热用于样品处理。次年，Abu-Samra 等将微波加热用于生物样品的湿法酸消解，并获得成功。1983 年，Matthes 提出了封闭容器微波消解。1985 年，美国 CEM 公司生产了第一台商品化的微波炉（MDS-81D 型）。1986 年，Kingston 和 Jassic 将其改装成计算机实时监控温度和压力的微波消解系统。1989 年，压力反馈控制技术引入实验室专用微波制样系统；1992 年，温度反馈控制技术引入实验室专用微波制样系统。温度和压力的实时监测标志着控制微波消解、深入研究微波消解机理及建立可传递的微波制样标准方法进入一个崭新的阶段。

“微波酸消解”（Microwave acid digestion MAD）又称“微波消解”（Microwave digestion MD），其工作原理是：当微波穿过溶液时，能量的传递由溶剂偶极子在交替振荡电场中的再取向以及溶质离子的迁移来完成，即由偶极子旋转和离子传导两种机理所决定。在场的取向作用下产生的热运动加剧了溶剂结

构的无序化，形成了“体加热”，在较短的时间内完成样品的消解。

与传统的湿法电热板消解方式相比，微波酸消解技术具有加热速度快、消解能力强、溶剂用量少、高效节能、选择性好、准确度高、通用性强、绿色环保等显著特点。在国外，公职分析化学家协会(AOAC)、美国环境保护局(EPA)和美国材料检验学会(ASTM)都颁布了微波制样的标准方法，我国也有一些相关的行业标准方法采用微波消解作为样品前处理技术。最近几年，每年关于微波消解的文献高达400篇以上，充分说明该方法广泛的应用前景。有数据表明，完成一个实验70~80%甚至更多时间用在样品的前处理上，而给实验带来的误差有60%以上出自样品的前处理。因此在环保系统内尽快制定多种针对土壤及沉积物的前处理标准方法以适应我国分析检测技术的快速发展，已成为当务之急。

微波溶样在我国的应用开始于20世纪80年代中期，经过20多年的发展，现在已经出现在几乎所有的分析测试领域，发布了一些相关领域的样品前处理标准方法，相应的中文文献也逐年增加，充分说明了该方法的优越性和适用性。

3.2 主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究

近几十年来，国外的前处理技术发展很快，微波酸消解因其特有的多种优势，被许多标准方法作为前处理技术，例如美国材料检验学会(ASTM)制定的“土壤与沉积物中元素之萃取-密闭式微波酸性消化法”(ASTM Method D5258-92)，美国环境保护局(EPA)SW846和SW856系列标准方法。其中以美国环境保护局的方法体系较为完整，其中涉及到土壤及沉积物的微波酸消解方法有：

Method 3050B SW-846 推荐采用微波酸消解沉积物、淤泥、土壤样品；

Method 3031 SW-846 推荐采用微波酸消解 FAAS 和 ICP 光谱分析土壤中的金属；

Method 3051 SW-856 沉积物、淤泥、土壤和油的微波辅助酸消解；

Method 3052 SW-846 含硅和有机物基体的微波辅助酸消解；

文献部分，在 ScienceDirect 上查出 2007 年共 485 篇，2008 年 483 篇，2009 年 469 篇设计到微波消解的相关文章。

3.3 国内相关分析方法研究

我国卫生部、出入境检验检疫局和台湾省环保署都颁布了相关领域内的微波消解标准方法，例如微波消解鱼和贝类测定其中微量金属的标准方法(NIEA C303.01T)、微波消解化妆品样品的卫生部规范标准及出入境检验检疫行业标准《进出口铬矿中铁、钼、硅、镁、钙的测定 微波溶样 ICP-AES 法》(SN/T 0831-1999)等。在环保、地矿和农业等系统，目前还是沿用电热板消解的前处理方法。

四川省环境监测中心站 2007 年参加了全国土壤污染调查专项课题，全面负责四川省土壤污染调查

工作。当时参照美国有关标准方法进行了微波酸消解方法的研究与改进工作,经过技术人员的刻苦攻关,积累了相当的实际经验。

国内文献近年来关于微波酸消解研究的论文从中国知网(CNKI)查到有93篇。主要用于环境监测和研究、食品安全检测、进出口产品检测检疫、烟草分析、农业、地矿部门等实验室。

4. 标准制修订的基本原则和技术路线

4.1 标准制(修)订的基本原则

本方法用于提取土壤和沉积物中铜、铅、锌、镉、镍、铬、砷、汞、硒、钴、钒和锑12种金属元素;配合不同的仪器分析方法能够满足有关土壤及沉积物等环境质量和环境保护工作的要求。

本方法制修订过程中严格遵守《环境监测分析方法标准制定技术导则》(HT/J168)。以下为本标准制修订的基本原则:

- (1) 采用微波酸消解提取样品进行多种金属元素总量的测定能够满足环保工作的相关要求。
- (2) 采用微波酸消解法进行土壤、沉积物中金属元素的测定方法准确可靠,可以满足测定特性指标的要求。
- (3) 方法具有普遍适用性,易于推广使用。

4.2 标准制修订的技术路线

本方法研究编制技术路线,见图1。

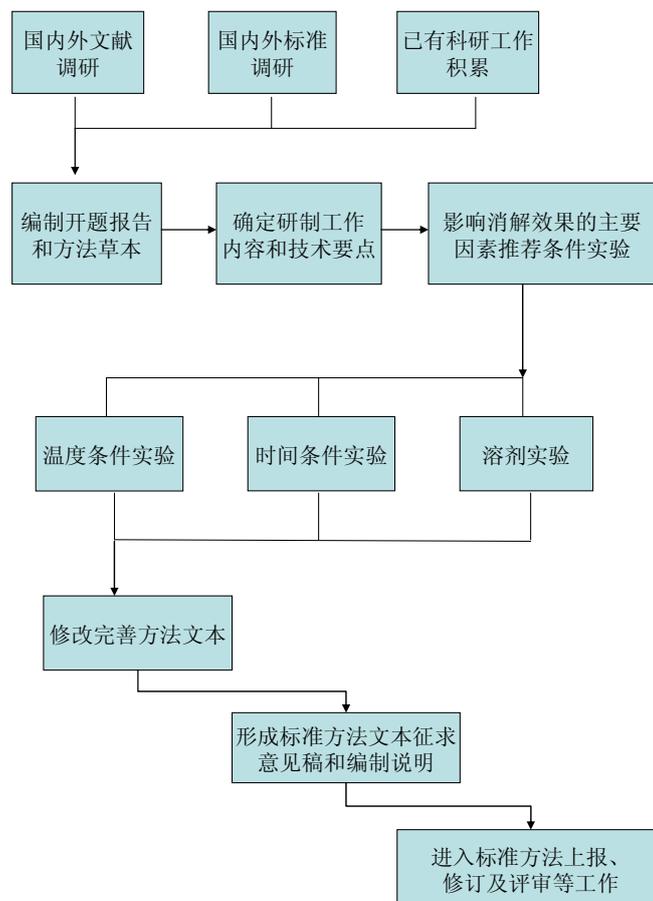


图1 方法研制技术路线

5. 方法研究报告

5.1 方法研究的目的

(1) 本标准适用于土壤和沉积物中金属元素全量的微波酸消解预处理。

(2) 本标准适用于 12 种金属元素全量的微波酸消解，包括铜 (Cu)、铅(Pb)、锌(Zn)、镉(Cd)、镍 (Ni)、铬(Cr)、砷(As)、汞(Hg)、硒(Se)、钴(Co)、钒(V)和铋(Bi)。其他金属元素通过验证后也适用于本标准。

(3) 本方法的目的是合理地使用混酸体系，在微波消解下使大多数土壤和沉积物样品完成前处理，释放金属元素。

5.2 方法原理

当微波穿过溶液时，能量的传递由溶剂偶极子在交替振荡电场中的再取向以及溶质离子的迁移来完成

成，即由偶极子旋转和离子传导两种机理所决定。在场的取向作用下产生的热运动加剧了溶剂结构的无序化，形成了“体加热”，混酸体系保证了对固体样品基体的破坏作用，将晶格中的重金属元素释放到溶液中。

5.3 试剂和材料

(1) 除非另有说明，分析时均使用符合国家标准的优级纯化学试剂，实验用水为新制备的二次去离子水或亚沸蒸馏水（不含有机物）。

(2) 硝酸， $\rho(\text{HNO}_3) = 1.42 \text{ g/mL}$ ，优级纯。

(3) 盐酸， $\rho(\text{HCL}) = 1.18 \text{ g/mL}$ ，优级纯。

(4) 氢氟酸， $\rho(\text{HF}) = 1.16 \text{ g/mL}$ ，优级纯。

(5) 标准溶液 单元素标准贮备液：铜、铅、锌、镉、铬、镍、砷、汞、硒、钴、钒、锑浓度为 1000 mg/L 或 500 mg/L。可从相应的标准样品研究机构购买，或自配。

5.4 仪器和设备

(1) 微波消解装置：采用 40 罐高通量的微波消解装置，能同时进行多个样品的前处理。

(2) 温控电热板：控温精度 1℃。

(3) 精密分析天平：精确至 0.0001 g。

5.5 样品

(1) 样品的采集与保存

按照《土壤环境监测技术规范》(HJ/T 166-2004) 和《海洋监测规范第 3 部分：样品采集储存与运输》(GB 17378.3-2007) 中有关要求采集有代表性的土壤、沉积物样品，保存在事先准备的干净布口袋中，密封避光、运回实验室进行下一步处理。

在干燥阴凉避光的环境中将样品放置于风干盘中，摊成 2-3 cm 的薄层，适时地压碎、翻动，拣出碎石、砂砾、植物残体。

将风干的样品倒在有机玻璃板上，用木锤敲打，用木棍、木棒、有机玻璃棒再次压碎，拣出杂质，混匀，并用四分法取压碎样，过孔径 0.25 mm 尼龙筛。过筛后的样品全部置无色聚乙烯薄膜上，并充分搅拌混匀，再采用四分法取其两份，一份交样品库存放，另一份作样品的细磨用。

用于细磨的样品再用四分法分成两份，研磨到全部过孔径 0.15 mm 筛，用于土壤或沉积物元素中重金属的分析。

(2) 全程序空白样品的制备

每批消解样品必须带 2 个全程序空白样品,在实验室中按照前处理方法加入等量的混酸体系进行消解。

5.6 消解条件的选择与试样的制备

(1) 消解条件的选择

微波酸消解法在《土壤元素的近代分析方法》中有所提及,但并未给出一个确定的条件供参考,美国 EPA 3052 方法针对硅酸和有机基体的微波辅助酸消解,是以硝酸和氢氟酸为主体进行消解的,我们的《土壤、沉积物 金属元素全量的酸消解 微波消解法》采用的是硝酸、盐酸和氢氟酸的混合体系,其氧化能力相比硝酸-氢氟酸体系可显著提高,能更有效地破坏固体样品中的有机物质。在我们这个方法中给定的硝酸、盐酸和氢氟酸的用量其实是一个不确定的量,要是具体的样品情况而定。

(2) 试样的制备

本方法推荐使用消解液:

(a) 铜、铅、锌、镉、铬、钴、钒和镍: 6 ml 硝酸, 2ml 盐酸, 2ml 氢氟酸混合。

(b) 汞、硒、锑和砷: 2ml 硝酸, 6ml 盐酸混合。

对使用 (a) 消解液的金属,根据含量水平,称取 0.1000-0.5000 g 样品,放入消解罐中,依次加入硝酸-盐酸-氢氟酸,根据反应剧烈程度,放置一定的时间,待反应平稳后加盖拧紧,放入消解盘中,进行微波消解程序 1。程序运行完毕,取出冷却 15-30 分钟,使罐内压力降至常压,开盖。对于不赶酸直接进行分析的将消解液转移至 50 ml PFA 容量瓶,去离子水定容至刻度。分析前根据情况将其稀释适当倍数待测;对于要赶酸的则将消解罐中的溶液转移至聚四氟乙烯坩埚中,电热板或配套的赶酸设备 150℃进行赶酸,可加入 1ml 高氯酸,在液体不沸腾的情况下,待尽干时,取下冷却,去离子水定容至 50 ml 普通容量瓶中待测。

对使用 2#消解液的金属,根据含量水平,称取 0.1000-0.5000 g 样品,放入消解罐中,依次加入硝酸-盐酸,根据反应剧烈程度,放置一定的时间,待反应平稳后加盖拧紧,放入消解盘中,进行微波消解。程序运行完毕,取出冷却 15-30 分钟,使罐内压力降至常压,开盖,若消解后试样呈红棕色,标明可能含氮氧化物,可将试液转移至 100ml 烧杯中,用蒸馏水洗涤消解罐和盖子,洗涤液并入烧杯中,在通风橱内用电炉加热 5 分钟赶尽氮氧化物,取下冷却至室温后转移至 50 ml 容量瓶,去离子水定容至刻度。分析前根据情况将其稀释适当倍数待测。

程序 a 微波消解升温程序

升温时间	消解温度	保持时间
7 min	室温-120℃	3min
5min	120-160℃	3min

5min	160-190℃	25min
------	----------	-------

程序 b 微波消解升温程序

升温时间	消解温度	保持时间
7 min	室温-120℃	3min
10min	120-180℃	15min

5.7 质量保证和质量控制

本方法遵循《固定污染源监测质量保证和质量控制技术规定》(HJ/T 373-2007)中质量保证和控制要求:

每一批样品需同时制备全程序空白液,以检测试剂是否存在污染。

每一批样品要有 10%-20%的样品进行平行消解,以判断其精密度是否受控。

每一批样品,尽可能有 10%-20%的加标样,以判断其准确度是否受控。

5.8 注意事项

- (1) 注意不要用铬酸洗涤玻璃器皿。
- (2) 未赶氢氟酸的消解样品不要直接进入石英雾化器。
- (3) 微波消解的操作应该在通风橱内进行,应按规定要求佩戴防护手套防护器具,避免接触皮肤和衣服。

6. 方法验证

6.1 方法验证方案

6.1.1 参与方法验证的实验室、验证人员的基本情况

实验室号	验证单位名称
1	江苏南京市环境监测中心站
2	河南新乡市环境保护监测站
3	浙江宁波市环境监测站
4	四川攀枝花市环境监测站
5	湖南省环境监测中心站

6.1.2 方法验证的方案

(1) 精密度的测定

分别以国家有证标准物质 GSBZ 50011-88 (ESS-1)、GSBZ 50013-88 (ESS-3)、GBW07309 (GSD-9)

为试样 1、试样 2 和试样 3，均连续测定 6 次，计算其标准偏差和相对标准偏差。

(2) 准确度的测定

分别以国家有证标准物质 GSBZ 50011-88 (ESS-1)、GSBZ 50013-88 (ESS-3)、GBW07309 (GSD-9) 为试样 1、试样 2 和试样 3，均连续测定 6 次，计算其保证值的相对误差。

6.2 方法验证过程

2010 年 3 月，联系了 5 家验证实验室分析人员，根据《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ168-2010) 的要求编制了验证作业指导书，连同标准草案和标准样品一并发放。

前处理方法各项特性指标达到了预期要求。具体的方法验证报告，见附件一。

7. 与开题报告的差异说明

在开题报告中原定对土壤、沉积物中的 14 种元素进行微波消解，由于标准样品 ESS-1 和 ESS-3 中缺少铍和铋的相关信息，所以不能评定方法对这两个项目的准确性，最后修订为 12 种金属的消解方法。本方法对以下 12 种元素进行了方法验证。

铜 (Cu)、铅(Pb)、锌(Zn)、镉(Cd)、镍(Ni)、铬(Cr)、砷(As)、汞(Hg)、硒(Se)、钴(Co)、钒(V)和铋(Bi)。

8. 标准实施建议

《土壤、沉积物 金属元素全量的酸消解 微波消解法》只是一个前处理方法，建议在这个前处理方法的前提下，参照国际上的标准方法，进行各类仪器分析方法的制定，形成一套完整有效的方法体系。

9. 参考文献

- [1] U. S. EPA Method 3050B SW-846 推荐采用微波酸消解沉积物、淤泥、土壤样品
- [2] U. S. EPA Method 3031 SW-846 推荐采用微波酸消解 FAAS 和 ICP 光谱分析土壤中的金属
- [3] U. S. EPA Method 3051 SW-856 沉积物、淤泥、土壤和油的微波辅助酸消解
- [4] U. S. EPA Method 3052 SW-846 含硅和有机物基体的微波辅助酸消解
- [5] 《分析测试中的现代微波制样技术》，四川大学出版社
- [6] 《土壤元素的近代分析方法》，中国环境监测总站
- [7] 土壤环境监测技术规范 HJ/T 166-2004
- [8] Shaole Wu, Yu-hui Zhao, etc Application of inductively coupled plasma mass spectrometry for total metal determination in silicon-containing solid samples using the microwave-assisted nitric acid-hydrofluoric

acid-hydrogen peroxide-boric acid digestion system, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 11 (1996) 287-296

[9] Tetsuya Yokoyama, Akio Makishima, etc Evaluation of the coprecipitation of incompatible trace elements with fluoride during silicate rock dissolution by acid digestion, *Chemical Geology* 157(1999)175-187

附件一：

方法验证报告

方法名称：土壤、沉积物 金属元素全量的酸消解 微波消解法

项目负责单位：四川省环境监测中心站

项目负责人及职称：王俊伟 工程师

通讯地址：武侯区人民南路四段 18 号

邮 编：610041 电 话：028-85557790

报告编写：王俊伟

报告日期：2011 年 9 月 26 日

盖 章

按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ168)的规定,组织5家有资质的实验室进行验证。其中实验室1为江苏南京市环境监测中心站,2为河南新乡市环境保护监测站,3为浙江宁波市环境监测站,4为四川攀枝花市环境监测站,5为湖南省环境监测中心站。

1 实验室基本情况

附表 1-1 参加验证的人员情况登记表

实验室编号	姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	参加分析工作年份
1	杨正标	男	32	工程师	分析化学	5
	任 兰	女	43	工程师	环境工程	17
2	郑燕平	女	52	高级工程师	有机化学	30
	周速	男	35	工程师	环境监测	12
	祝军	男	37	工程师	环境监测	12
	王晓林	男	40	工程师	化学实验室技术	21
	李在文	男	26	助理工程师	环境工程	3
3	樊颖果	女	34	高级工程师	环境监测	12
	赵倩	女	30	工程师	分析化学	5
	徐国津	男	28	助理工程师	药物分析	2
4	赵晶	女	31		分析化学	3年
	汤旭	女	39			15年
	李东宏	男	47	中级工程师	环境监测	1985年
	黄俊兰	女	25	助理工程师	生物工程	2009年
5	周耀明	男	42	高工	分析化学	20
	张艳	女	28	助理工程师	制药工程	3
	于磊	男	28	工程师	环境监测	5
	姚富鹏	男	30	工程师	环境工程	3

附表 1-2 使用仪器情况登记表

实验室编号	仪器名称	规格型号	仪器编号	性能状况
1	微波消解仪	Milestone, Ethos D	S500	检定合格
	电热板	LabTech	S533	检定合格
	石墨炉原子吸收光度计	Virian	J1019	检定合格
	电感耦合等离子体	Spectro Ciros CCD	J504	检定合格

	发射光谱			
	原子荧光光度计	科创海光 AFS-3100	J680	检定合格
2	密闭微波消解系统	美国 CEM MARS	907511	12 罐，光线控温，额定功率 1600W
	智能控温电加热器	上海屹尧 DKQ-1000 型	2130907015	12 孔，温控范围室温 ~200℃，±1℃
	等离子发射光谱仪	美国 PE 2100DV	080N8022701	光谱范围 160nm~900nm，分辨率 200nm 处 0.003nm
	双道原子荧光光度计	北京吉天 AFS-920	920-0308333	Hg≤0.005ug/L; As,Sb 等≤0.05ug/L
	原子吸收分光光度计	北京瑞利 WFX-120	223	波长：190~990nm； 准确度：±0.5nm
3	微波消解仪	ETHOS1	130643	正常
	电感耦合等离子质谱	Agilent7500ce	JP51202022	正常
	微波消解仪	安东帕	Multiwave 3000	正常
	原子荧光计	吉天	AFS-9130	正常
4	微波消解仪	Qestron Technology QWAVE 4000	09-10-21	良好
	电感耦合等离子质谱仪	PE ELANDRC-e	AH12930709	良好
	原子荧光光度计	AFS-9130	0712132	良好
	原子荧光光度计	AFS-9120	0501001	良好
5	微波消解仪	美国 CEM 公司 MARSX 型	HNSZ-FY-033	良好
	原子吸收	美国瓦里安公司 Spectr AA 220 型	HNSZ-FY-007	良好
	原子荧光	北京吉天公司 AFS-830 型	HNSZ-FY-058	良好
	电感耦合等离子发射光谱	法国 JY 公司 JY2000-2 型	HNSZ-FY-008	良好

附表 1-3 使用试剂及溶剂登记表

实验室编号	名称	规格型号	生产厂家
1	Be 标准溶液		国家钢铁材料测试中心
	V 标准溶液		国家钢铁材料测试中心
	Bi 标准溶液		有色金属
	Cu、Zn、Ni、Cr、Co 混合标准溶液		Merck 试剂
	Hg、As、Se、Sb、Pb、Cd		国家环境保护总局标准样品研究所
	硝酸	优级纯	国药集团
	盐酸	优级纯	国药集团
	氢氟酸	分析纯	上海申博
	抗坏血酸	分析纯	国药集团
	硫脲	分析纯	上海凌峰
	硼氢化钾	分析纯	天津市化学试剂研究所
氢氧化钠	分析纯	上海山海工学团二厂	
2	铜锌铅镉镍铬 环境标准样品		国家环境保护总局标准样品研究所 200925
	钒 环境标准样品		环境保护部标准样品研究所 203504
	钴 环境标准样品		环境保护部标准样品研究所 203605
	砷 环境标准样品		环境保护部标准样品研究所 200429
	汞 环境标准样品		国家环境保护总局标准样品研究所 202025
	硒 环境标准样品		国家环境保护总局标准样品研究所 203708,
	铍 单元素标准溶液		中国计量科学研究院 10113
	水中铍标准溶液		中国计量科学研究院 9111
	硝酸	优级纯	洛阳昊华化学试剂有限公司
	盐酸	优级纯	洛阳昊华化学试剂有限公司
	氢氟酸	优级纯	天津市科密欧化学试剂有限公司
	硫脲	分析纯	天津市科密欧化学试剂有限公司
	硼氢化钾	分析纯	天津市科密欧化学试剂有限公司
	抗坏血酸	分析纯	天津市天力化学试剂有限公司
氢氧化钠	分析纯	天津市大陆化学试剂厂	
3	各元素标准溶液		安捷伦 4-85HG
	氢氟酸	优级纯	国药化学试剂有限公司

	硝酸	优级纯	SIGMA-ALDRICH
	盐酸	优级纯	国药化学试剂有限公司
	硼氢化钾	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
	硫脲	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
	抗坏血酸	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
4	各元素标准溶液		环境保护部标准样品研究所
	盐酸	优级纯	天津市科密欧化学试剂有限公司
	硝酸	优级纯	天津市科密欧化学试剂有限公司
	硼氢化钾	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
	硫脲	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
	氢氟酸	分析纯	广东汕头市西垵化工厂
5	各元素标准溶液		环境保护部标准样品研究所
	盐酸	优级纯	国药集团化学试剂有限公司
	硝酸	优级纯	国药集团化学试剂有限公司
	氢氟酸	优级纯	国药集团化学试剂有限公司

2 方法验证数据汇总

2.1 方法精密度数据汇总

附表 2-1-1 精密度（铜）测试数据汇总表

单位：mg/kg

实验室号	试样（含量）1			试样（含量）2			试样（含量）3		
	\bar{X}_i	S_i	RSDi	\bar{X}_i	S_i	RSDi	\bar{X}_i	S_i	RSDi
1	31.6	0.985	3.11	20.2	1.24	6.14	27.8	1.88	6.74
2	32.8	0.34	1.05	21.0	0.44	2.12	30.0	0.85	2.82
3	31.4	0.28	0.88	20.2	0.77	3.8	30.7	0.61	1.9
4	32.5	0.612	1.88	20.8	0.60	2.88	28.3	0.283	1.00
5	31.2	0.117	0.37	20.2	0.643	3.2	30.7	0.588	1.9
\bar{x}	31.9			20.5			29.5		
S	0.71			0.39			1.37		
RSD	2.2			1.9			4.6		

重复性 限 r	1.56	2.20	2.82
再现性 限 R	2.44	2.29	4.6

附表 2-1-2 精密度（锌）测试数据汇总表

单位：mg/kg

实验 室号	试样（含量）1			试样（含量）2			试样（含量）3		
	\bar{X}_i	S_i	RSDi	\bar{X}_i	S_i	RSDi	\bar{X}_i	S_i	RSDi
1	74.6	2.17	2.91	53.1	1.36	2.57	90.4	1.89	2.09
2	79.9	2.20	2.75	55.7	1.99	3.58	87.2	1.68	1.92
3	80.2	0.43	0.54	58.5	0.82	1.4	93.1	0.59	0.63
4	77.6	0.792	1.02	55.9	1.15	2.06	89.1	1.42	1.59
5	80.2	0.404	0.50	58.6	0.763	1.3	93.1	0.341	0.37
\bar{x}	78.5			56.4			90.6		
S^{\cdot}	2.44			2.28			2.57		
RSD^{\cdot}	3.1			4.1			2.8		
重复性 限 r	4.06			3.63			3.73		
再现性 限 R	7.77			7.20			7.95		

附表 2-1-3 精密度（镍）测试数据汇总表

单位：mg/kg

实验 室号	试样（含量）1			试样（含量）2			试样（含量）3		
	\bar{X}_i	S_i	RSDi	\bar{X}_i	S_i	RSDi	\bar{X}_i	S_i	RSDi
1	30.2	1.32	4.38	28.1	1.06	3.76	33.8	1.22	3.61
2	30.7	0.69	2.25	28.9	0.85	2.94	33.2	0.78	2.35
3	32.1	0.23	0.72	30.1	0.95	3.2	37.4	0.74	2.0
4	32.2	0.264	0.82	28.7	0.763	2.66	34.1	0.738	2.16
5	32.2	0.204	0.63	30.2	0.846	2.8	37.2	0.41	1.1
\bar{x}	31.5			29.2			35.1		
S^{\cdot}	0.958			0.917			2.00		
RSD^{\cdot}	3.0			3.1			5.7		
重复性 限 r	1.93			2.52			2.29		
再现性 限 R	3.21			3.45			5.98		

附表 2-1-4 精密度（铬）测试数据汇总表

单位：mg/kg

实验 室号	试样（含量）1			试样（含量）2			试样（含量）3		
	\bar{X}_i	S_i	RSDi	\bar{X}_i	S_i	RSDi	\bar{X}_i	S_i	RSDi
1	78.2	3.39	4.34	53.1	2.52	4.75	93.5	2.82	3.01
2	81.2	3.19	3.92	56.0	1.50	2.67	97.9	2.90	2.96

3	85.7	0.99	1.2	57.5	0.58	1.0	108	0.88	0.82
4	84.2	4.22	5.01	54.1	0.566	1.05	95.5	3.06	3.20
5	85.8	0.797	0.93	57.7	0.568	1.0	108	1.60	1.5
\bar{x}	83.0			55.7			101		
S	3.27			2.04			6.95		
RSD	3.9			3.7			6.9		
重复性 限 r	8.03			3.88			6.75		
再现性 限 R	11.7			6.72			20.4		

附表 2-1-5 精密度（钴）测试数据汇总表

单位：mg/kg

实验 室号	试样（含量）1			试样（含量）2			试样（含量）3		
	\bar{X}_i	S_i	RSDi	\bar{X}_i	S_i	RSDi	\bar{X}_i	S_i	RSDi
1	14.2	0.505	3.55	15.1	0.744	4.91	23.2	0.748	3.23
2	15.0	0.46	3.07	15.2	0.30	1.99	22.7	0.74	3.26
3	13.7	0.12	0.90	14.8	0.53	3.6	22.0	0.30	1.4
4	14.6	0.581	3.98	14.3	0.175	1.22	21.2	0.394	1.86
5	13.5	0.248	1.8	15.1	0.137	0.91	22.0	0.237	1.1
\bar{x}	14.2			14.9			22.2		
S	0.620			0.367			0.763		
RSD	4.4			2.5			3.4		
重复性 限 r	1.17			1.24			1.49		
再现性 限 R	2.04			1.53			2.53		

附表 2-1-6 精密度（钒）测试数据汇总表

单位：mg/kg

实验 室号	试样（含量）1			试样（含量）2			试样（含量）3		
	\bar{X}_i	S_i	RSDi	\bar{X}_i	S_i	RSDi	\bar{X}_i	S_i	RSDi
1	92.6	2.12	2.29	75.2	1.62	2.15	114	2.68	2.35
2	95.1	3.89	4.09	77.3	2.10	2.71	116	1.94	1.68
3	96.3	0.67	0.70	79.2	1.1	1.4	122	2.3	1.9
4	93.0	0.816	0.88	78.6	1.06	1.35	112	1.03	0.92
5	96.3	0.481	0.50	79.3	0.941	1.2	122	2.34	1.9
\bar{x}	94.7			77.9			117		
S	1.77			1.72			4.60		
RSD	1.9			2.2			3.9		
重复性 限 r	5.73			4.01			5.98		
再现性 限 R	7.21			6.04			14.0		

附表 2-1-7 精密度（铅）测试数据汇总表

单位：mg/kg

实验 室号	试样（含量）1			试样（含量）2			试样（含量）3		
	\bar{X}_i	S_i	RSDi	\bar{X}_i	S_i	RSDi	\bar{X}_i	S_i	RSDi
1	21.8	2.80	12.9	23.1	3.38	14.6	32.3	3.95	12.2
2	23.5	0.63	2.67	23.9	0.38	1.58	32.8	0.60	1.84
3	26.0	0.53	2.0	24.7	0.37	1.5	34.3	0.40	1.2
4	20.9	0.624	2.99	24.0	0.788	3.28	33.8	0.864	2.56
5	26.0	0.437	1.7	24.8	0.294	1.2	34.2	0.436	1.3
\bar{x}	23.6			24.1			33.5		
S'	2.35			0.689			0.887		
RSD'	9.9			2.9			2.6		
重复性 限 r	3.78			4.41			5.17		
再现性 限 R	7.42			4.47			5.33		

附表 2-1-8 精密度（镉）测试数据汇总表

单位：mg/kg

实验 室号	试样（含量）1			试样（含量）2			试样（含量）3		
	\bar{X}_i	S_i	RSDi	\bar{X}_i	S_i	RSDi	\bar{X}_i	S_i	RSDi
1	0.252	0.025	9.9	0.085	0.008	9.4	0.044	0.0034	7.8
2	0.259	0.0025	0.96	0.090	0.0024	2.71	0.052	0.0026	5.09
3	0.210	0.0096	4.5	0.094	0.0027	2.90	0.050	0.0034	6.9
4	0.27	0.015	5.6	0.083	0.0066	8.0	0.055	0.0032	5.8
5	0.21	0.0098	4.7	0.094	0.0018	1.9	0.049	0.0043	8.8
\bar{x}	0.240			0.089			0.050		
S'	0.028			0.0051			0.0041		
RSD'	11.8			5.7			8.1		
重复性 限 r	0.040			0.014			0.0096		
再现性 限 R	0.087			0.019			0.014		

附表 2-1-9 精密度（汞）测试数据汇总表

单位：mg/kg

实验 室号	试样（含量）1			试样（含量）2			试样（含量）3		
	\bar{X}_i	S_i	RSDi	\bar{X}_i	S_i	RSDi	\bar{X}_i	S_i	RSDi
1	0.087	0.0086	9.9	0.018	0.0023	13.0	0.114	0.0062	5.4
2	0.084	0.0090	10.7	0.016	0.0022	13.8	0.114	0.0089	7.81
3	0.081	0.0055	6.7	0.016	0.00147	9.2	0.114	0.00779	6.8
4	0.080	0.0012	1.5	0.0179	0.00025	1.4	0.111	0.0052	4.7
5	0.084	0.0044	5.2	0.016	0.0012	7.7	0.114	0.0066	5.8
\bar{x}	0.083			0.017			0.113		
S'	0.0028			0.0011			0.0013		

<i>RSD</i>	3.3	6.4	1.2
重复性 限 <i>r</i>	0.018	0.0047	0.020
再现性 限 <i>R</i>	0.018	0.0052	0.021

附表 2-1-10 精密度（砷）测试数据汇总表

单位：mg/kg

实验 室号	试样（含量）1			试样（含量）2			试样（含量）3		
	\bar{X}_i	S_i	RSDi	\bar{X}_i	S_i	RSDi	\bar{X}_i	S_i	RSDi
1	8.63	0.484	5.6	10.6	0.70	6.7	16.5	1.20	7.3
2	8.20	0.39	4.76	10.7	0.29	2.71	15.2	0.69	4.53
3	8.30	0.578	7.0	10.8	0.472	4.4	15.6	0.575	3.7
4	7.93	0.100	1.3	10.1	0.132	1.3	15.5	0.268	1.7
5	8.00	0.09	1.12	10.5	0.18	1.71	15.5	0.14	0.90
\bar{x}	8.21			10.5			15.7		
<i>S</i>	0.277			0.270			0.493		
<i>RSD</i>	3.4			2.6			3.1		
重复性 限 <i>r</i>	1.08			1.15			1.91		
再现性 限 <i>R</i>	1.25			1.30			2.23		

附表 2-1-11 精密度（硒）测试数据汇总表

单位：mg/kg

实验 室号	试样（含量）1			试样（含量）2			试样（含量）3		
	\bar{X}_i	S_i	RSDi	\bar{X}_i	S_i	RSDi	\bar{X}_i	S_i	RSDi
1	0.154	0.022	14.1	0.092	0.0096	10.4	0.179	0.019	10.8
2	0.16	0.022	13.8	0.093	0.010	11.1	0.186	0.018	9.84
3	0.16	0.016	10	0.093	0.0061	6.6	0.190	0.019	9.8
4	0.152	0.0012	0.79	0.096	0.0017	1.8	0.201	0.0027	1.3
5	0.15	0.01	6.7	0.089	0.001	1.1	0.18	0.01	5.6
\bar{x}	0.155			0.093			0.187		
<i>S</i>	0.0046			0.0025			0.0089		
<i>RSD</i>	3.0			2.7			4.8		
重复性 限 <i>r</i>	0.046			0.019			0.043		
再现性 限 <i>R</i>	0.048			0.019			0.046		

附表 2-1-12 精密度（铈）测试数据汇总表

单位：mg/kg

实验 室号	试样（含量）1			试样（含量）2			试样（含量）3		
	\bar{X}_i	S_i	RSDi	\bar{X}_i	S_i	RSDi	\bar{X}_i	S_i	RSDi
1	0.798	0.0644	8.1	0.834	0.0643	7.7	1.43	0.149	10.5

2	0.801	0.099	12.4	1.00	0.015	1.50	1.72	0.138	8.02
3	0.82	0.0831	10.2	1.00	0.155	15.5	1.80	0.138	7.9
4	0.68	0.050	7.4	1.2	0.082	6.8	1.95	0.026	1.33
5	0.83	0.072	8.7	1.00	0.147	14.5	1.70	0.155	9.1
\bar{x}	0.786			1.01			1.72		
S	0.0606			0.130			0.190		
RSD	7.7			12.9			11.0		
重复性 限 r	0.212			0.298			0.365		
再现性 限 R	0.257			0.454			0.623		

2.2 方法准确度数据汇总

附 2-2-1 有证标准物质/标准样品（铜）测试数据汇总表

单位：mg/kg

实验 室号	试样（含量）1		试样（含量）2		试样（含量）2	
	\bar{X}_i	RE_i	\bar{X}_i	RE_i	\bar{X}_i	RE_i
1	31.6	-1.25	20.2	-3.35	27.8	-5.44
2	32.8	2.50	21.0	0.48	30.0	2.04
3	31.4	-1.88	20.2	-3.35	30.7	4.42
4	32.5	1.56	20.8	-0.48	28.3	-3.74
5	31.2	-2.50	20.2	-3.35	30.7	4.42
\overline{RE}	-0.31		-2.01		0.34	
$S_{\overline{RE}}$	2.21		1.87		4.65	

附 2-2-2 有证标准物质/标准样品（锌）测试数据汇总表

单位：mg/kg

实验 室号	试样（含量）1		试样（含量）2		试样（含量）2	
	\bar{X}_i	RE_i	\bar{X}_i	RE_i	\bar{X}_i	RE_i
1	74.6	-4.36	53.1	- 3.80	90.4	1.23
2	79.9	2.44	55.7	0.91	87.2	-2.35
3	80.2	2.82	58.5	5.98	93.1	4.26
4	77.6	- 0.51	55.9	1.27	89.1	-0.22
5	80.2	2.82	58.6	6.16	93.1	4.26
\overline{RE}	0.64		2.10		1.43	
$S_{\overline{RE}}$	3.12		4.14		2.87	

附 2-2-3 有证标准物质/标准样品（镍）测试数据汇总表

单位：mg/kg

实验 室号	试样（含量）1		试样（含量）2		试样（含量）2	
	\bar{X}_i	RE_i	\bar{X}_i	RE_i	\bar{X}_i	RE_i
1	30.2	-5.62	28.1	-5.07	33.8	0.30
2	30.7	-4.06	28.9	-2.36	33.2	-1.48
3	32.1	0.31	30.1	1.69	37.4	11.0

4	32.2	0.62	28.7	-3.04	34.1	1.19
5	32.2	0.62	30.2	2.03	37.2	10.4
\overline{RE}	-1.62		-1.35		4.27	
$S_{\overline{RE}}$	2.99		3.10		5.93	

附 2-2-4 有证标准物质/标准样品（铬）测试数据汇总表

单位：mg/kg

实验 室号	试样（含量）1		试样（含量）2		试样（含量）2	
	\overline{X}_i	RE_i	\overline{X}_i	RE_i	\overline{X}_i	RE_i
1	78.2	-8.00	53.1	-7.17	93.5	-4.59
2	81.2	-4.47	56.0	-2.10	97.9	-0.10
3	85.7	0.82	57.5	0.52	108	10.2
4	84.2	-0.94	54.1	-5.42	95.5	-2.55
5	85.8	0.94	57.7	0.87	108	10.2
\overline{RE}	-2.33		-2.66		2.63	
$S_{\overline{RE}}$	3.85		3.57		7.09	

附 2-2-5 有证标准物质/标准样品（钴）测试数据汇总表

单位：mg/kg

实验 室号	试样（含量）1		试样（含量）2		试样（含量）2	
	\overline{X}_i	RE_i	\overline{X}_i	RE_i	\overline{X}_i	RE_i
1	14.2	-1.39	15.1	2.03	23.2	5.45
2	15.0	4.17	15.2	2.70	22.7	3.18
3	13.7	-4.86	14.8	0.00	22.0	0.00
4	14.6	1.39	14.3	-3.38	21.2	- 3.64
5	13.5	-6.25	15.1	2.03	22.0	0.00
\overline{RE}	-1.39		0.68		1.00	
$S_{\overline{RE}}$	4.31		2.48		3.47	

附 2-2-6 有证标准物质/标准样品（钒）测试数据汇总表

单位：mg/kg

实验 室号	试样（含量）1		试样（含量）2		试样（含量）2	
	\overline{X}_i	RE_i	\overline{X}_i	RE_i	\overline{X}_i	RE_i
1	92.6	-4.54	75.2	-2.97	114	- 1.72
2	95.1	-1.96	77.3	-0.26	116	0.00
3	96.3	-0.72	79.2	2.19	122	5.17
4	93.0	-4.12	78.6	1.42	112	- 3.45
5	96.3	-0.72	79.3	2.32	122	5.17
\overline{RE}	-2.41		0.54		1.03	
$S_{\overline{RE}}$	1.83		2.22		3.97	

附 2-2-7 有证标准物质/标准样品（铅）测试数据汇总表

单位：mg/kg

实验	试样（含量）1	试样（含量）2	试样（含量）2
----	---------	---------	---------

室号	\bar{X}_i	RE_i	\bar{X}_i	RE_i	\bar{X}_i	RE_i
1	21.8	- 5.22	23.1	-2.12	32.3	-3.00
2	23.5	2.17	23.9	1.27	32.8	-1.50
3	26.0	13.0	24.7	4.66	34.3	3.00
4	20.9	- 9.13	24.0	1.69	33.8	1.50
5	26.0	13.0	24.8	5.08	34.2	2.70
\overline{RE}	2.78		2.12		0.54	
$S_{\overline{RE}}$	10.2		2.92		2.66	

附 2-2-8 有证标准物质/标准样品（镉）测试数据汇总表

单位：mg/kg

实验 室号	试样（含量）1		试样（含量）2		试样（含量）2	
	\bar{X}_i	RE_i	\bar{X}_i	RE_i	\bar{X}_i	RE_i
1	0.252	-3.08	0.085	2.41	0.044	0.00
2	0.259	-0.38	0.090	8.43	0.052	18.2
3	0.210	-19.2	0.094	13.3	0.050	13.6
4	0.270	3.85	0.083	0.00	0.055	25.0
5	0.210	-19.2	0.094	13.3	0.049	11.4
\overline{RE}	-7.62		7.47		13.6	
$S_{\overline{RE}}$	10.9		6.11		9.23	

附 2-2-9 有证标准物质/标准样品（汞）测试数据汇总表

单位：mg/kg

实验 室号	试样（含量）1		试样（含量）2		试样（含量）2	
	\bar{X}_i	RE_i	\bar{X}_i	RE_i	\bar{X}_i	RE_i
1	0.087	4.82	0.018	12.5	0.114	1.79
2	0.084	1.20	0.016	0.00	0.114	1.79
3	0.081	-2.41	0.016	0.00	0.114	1.79
4	0.080	-3.61	0.018	12.5	0.111	-0.89
5	0.084	1.20	0.016	0.00	0.114	1.79
\overline{RE}	0.24		5.00		1.25	
$S_{\overline{RE}}$	3.34		6.85		1.20	

附 2-2-10 有证标准物质/标准样品（砷）测试数据汇总表

单位：mg/kg

实验 室号	试样（含量）1		试样（含量）2		试样（含量）2	
	\bar{X}_i	RE_i	\bar{X}_i	RE_i	\bar{X}_i	RE_i
1	8.63	2.74	10.6	-0.93	16.5	3.77
2	8.20	-2.38	10.7	0.00	15.2	-4.40
3	8.30	-1.19	10.8	0.93	15.6	-1.89
4	7.93	-5.60	10.1	- 5.61	15.5	-2.52
5	8.00	-4.76	10.5	-1.87	15.5	-2.52
\overline{RE}	-2.24		-1.50		-1.51	
$S_{\overline{RE}}$	3.30		2.53		3.10	

附 2-2-11 有证标准物质/标准样品（硒）测试数据汇总表

单位：mg/kg

实验 室号	试样（含量）1		试样（含量）2		试样（含量）2	
	\bar{X}_i	RE_i	\bar{X}_i	RE_i	\bar{X}_i	RE_i
1	0.154	-3.75	0.092	-1.08	0.179	-5.79
2	0.16	0.00	0.093	0.00	0.186	-2.11
3	0.16	0.00	0.093	0.00	0.19	0.00
4	0.152	-5.0	0.096	3.23	0.201	5.79
5	0.15	-6.3	0.089	-4.30	0.18	-5.26
\overline{RE}	-3		-0.43		-1.47	
$S_{\overline{RE}}$	2.88		2.70		4.70	

附 2-2-12 有证标准物质/标准样品（铋）测试数据汇总表

单位：mg/kg

实验 室号	试样（含量）1		试样（含量）2		试样（含量）2	
	\bar{X}_i	RE_i	\bar{X}_i	RE_i	\bar{X}_i	RE_i
1	0.798	-1.48	0.834	-16.6	1.43	-20.6
2	0.801	-1.11	1.00	0.10	1.72	-4.44
3	0.830	2.47	1.00	0.00	1.80	0.00
4	0.680	-16.0	1.24	24.0	1.95	8.15
5	0.830	2.47	1.00	0.00	1.70	-5.56
\overline{RE}	-2.74		1.48		-4.49	
$S_{\overline{RE}}$	7.68		14.5		10.5	

3 方法验证结论

(1) 在开题报告中原定对土壤、沉积物中的 14 种元素进行微波酸消解方法的确认，由于实验条件限制，最后修订为 12 种金属元素的消解方法。本方法对以下 12 种元素进行了方法验证。

铜 (Cu)、铅(Pb)、锌(Zn)、镉(Cd)、镍(Ni)、铬(Cr)、砷(As)、汞(Hg)、硒(Se)、钴(Co)、钒(V)和铋(Bi)。

(2) 消解方法适合于目前实验室普遍配置的火焰原子吸收光谱仪 (FAAS)、石墨炉原子吸收光谱仪 (GFAAS)、电感耦合等离子体原子发射光谱仪 (ICP-OES)、电感耦合等离子体质谱仪 (ICP-MS) 等分析仪器来进行分析。

(3) 五家验证实验室分别对 ESS-1、ESS-3 和 GSD-9 三种标准样品中的 12 种元素进行了测定，实验室间相对标准偏差为：1.2%-12.9%，重复性限为 0.0047-8.03 mg/kg，再现性限为 0.0052-20.4 mg/kg。

(4) 方法各项特性指标均达到预期要求。