

附件三：

《土壤和沉积物 汞、砷、硒、铋、锑的测定
微波酸溶/氢化物发生原子荧光光谱
法》（征求意见稿）

编 制 说 明

《土壤和沉积物 汞、砷、硒、铋、锑的测定 微波酸溶/氢化物发
生原子荧光光谱法》标准编制组

2010年9月

项目名称：土壤和沉积物 汞、砷、硒、铋、锑的测定 微波酸溶/
氢化物发生原子荧光光谱法

项目统一编号：1070

项目承担单位：宁波市环境监测中心

编制组主要成员：孙骏 陈元 肖国起 蒋蕾蕾 罗宏德 赵建平 潘双叶

标准所技术管理负责人：周羽化、黄翠芳

标准处项目负责人：何俊

目 录

1 项目背景	1
1.1 任务来源	1
1.2 工作过程	1
2 标准制修订的必要性分析	1
2.1 被测对象的环境危害	1
2.2 相关环保标准和环保工作的需要	2
3 国内外相关分析方法研究	3
3.1 主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究	3
3.2 国内相关分析方法研究	3
4 标准制修订的基本原则和技术路线	4
4.1 标准制修订的基本原则	4
4.2 标准制修订的技术路线	4
5 方法研究报告	6
5.1 方法研究的目标	6
5.2 方法原理	6
5.3 试剂和材料	6
5.4 仪器和设备	6
5.5 样品	7
5.6 分析步骤	8
5.7 结果计算与表示	9
6 方法验证	9
6.1 方法验证方案	9
6.2 方法验证过程	10
7 与开题报告的差异说明	10
8 对实施本标准的建议	11
9 参考文献	11
附件一：方法验证报告	13

《土壤和沉积物 汞、砷、硒、铋、锑的测定 微波酸溶/氢化物发生原子荧光光谱法》编制说明

1 项目背景

1.1 任务来源

2008 年 2 月，国家环境保护部公布的“环办函[2008]44 号”《关于开展 2008 年度国家环境保护标准制修订项目工作的通知》，下达了《土壤、沉积物 汞、砷、硒、铋、锑的测定 微波酸溶/氢化物发生原子荧光光谱法》国家环境保护标准制定计划，项目统一编号为 1070，本标准制定任务的承担单位为宁波市环境监测中心。

1.2 工作过程

(1) 2008 年 2 月，接到任务后成立标准编制组。2008 年 2 月~6 月，查阅国内外有关资料，进行认真分析；购买实验用主要标准物质及标准样品：① 环境土壤标准样品：ESS-1 黑钙土、ESS-2 棕壤、ESS-3 红壤、ESS-4 褐土（中国环境监测总站）；② 水系沉积物成分分析标准物质：GBW07317(GSD-13)、GBW07318(GSD-14)（地球物理地球化学勘查研究所，中国，廊坊）；③ 汞、砷、硒、铋、锑的标准溶液，浓度均为 100mg/L（国家环境保护部标准样品研究所）。

(2) 2008 年 7 月~2009 年 2 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，编写《土壤、沉积物 汞、砷、硒、铋、锑的测定 微波酸溶/氢化物发生原子荧光光谱法》标准开题论证报告。2009 年 3 月，召开《土壤、沉积物 汞、砷、硒、铋、锑的测定 微波酸溶/氢化物发生原子荧光光谱法》标准制定的开题论证会。2009 年 3 月~2009 年 6 月，汇总开题论证会的意见，对反馈的意见加以梳理、讨论，进行修改。进一步做补充实验，完善不够明确的环节、步骤。

(3) 2009 年 6 月~2010 年 2 月，根据《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ168)（征求意见稿）的要求，组织 5 家有资质的实验室进行实验方法的验证。

(4) 2010 年 3 月~4 月，汇总统计验证数据，编写《土壤、沉积物 汞、砷、硒、铋、锑的测定 微波酸溶/氢化物发生原子荧光光谱法》的征求意见稿及编制说明。

2 标准制修订的必要性分析

2.1 被测对象的环境危害

汞、砷、硒、铋、锑属金属类无机污染物。汞（Hg）及其化合物属于剧毒物质，可在人体内蓄积。进入水体的无机汞离子可转变为毒性更大的有机汞，经食物链进入人体，引起全

身中毒；砷（As）是人体非必需元素，元素砷的毒性较低而砷的化合物均有剧毒，砷还有致癌作用。汞、砷都是我国实施排放总量控制的指标，也是我国饮用水水源地月报监测指标。

微量硒（Se）是生物体必需的营养元素，但其有用性和致毒性之间的界限很窄，过量的硒能引起中毒，使人出现脱发、脱指甲、四肢发麻甚至偏瘫等病症；铋（Bi）是人体非必需的有毒元素，主要累积在哺乳动物的肾脏，造成病变。锑（Sb）为银白色金属，在自然界中主要以三价、五价、负三价形式存在，负三价锑的氢化物毒性剧烈。

2.2 相关环保标准和环保工作的需要

目前我国尚无土壤、沉积物中汞、砷、硒、铋、锑的微波酸溶/氢化物发生原子荧光光谱法环境监测标准方法。本标准的制订能够规范土壤、沉积物中汞、砷、硒、铋、锑采用微波酸溶/氢化物发生原子荧光光谱法测定的操作方法；填补了我国对土壤、沉积物中汞、砷、硒、铋、锑有关微波酸溶/氢化物发生原子荧光光谱法测定标准方法的空白，是环境监测的基础性研究工作；有利于原子荧光光谱法在土壤、沉积物样品测试中的推广应用（具有操作简便、灵敏度高、干扰少、检出限低、选择性好、线性范围宽、仪器价格低廉等特点）；也为《水和废水监测分析方法》（第四版）“底质监测”的修订创造良好环境。

此次制订的《土壤、沉积物 汞、砷、硒、铋、锑的测定 微波酸溶/氢化物发生原子荧光光谱法》是《“十一五”期间需要制修订的国家环境保护标准名录》内容之一。开展对土壤、沉积物中汞、砷、硒、铋、锑的测定，将为土壤、沉积物调查和控制研究提供标准方法，对于保护环境、保障人民健康都具有重大意义。

相关环保标准中是否涉及五种金属元素指标和限值中涉及几种金属元素指标限值如下：

表 1 土壤环境质量标准（GB 15618-1995） mg/kg

级别		一级	二级			三级
项目		自然背景	pH<6.5	6.5~7.5	>7.5	>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

表 2 工业企业土壤环境质量风险评价基准（HJ/T 25-1999） mg/kg

项目	土壤基准（直接接触）	土壤基准（迁移至地下水）
汞	1140	88
砷	44	3.4
硒	18900	1470
锑	1520	117

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

微波酸溶是近年来产生的一种崭新的样品预处理技术,1975年由美国学者 Koirt yohann 首次从理论上提出了微波消解技术。微波是一种频率在 300-300000 兆赫的电磁波,在工业和家用微波炉中,选用的频率范围是 2400 兆赫,即微波产生的电场正负极每秒钟可以改变 24.5 亿次。含水或酸的物质分子都是有极性的,这些极性分子在微波电场的作用下,以每秒 24.5 亿次的速率不断改变其正负方向,使分子产生高速的碰撞和磨擦而产生高热;同时,一些无机酸类物质溶于水后,分子电离成离子,在微波电场的作用下,离子定向流动,形成离子电流,离子在流动过程中与周围的分子和离子发生高速摩擦和碰撞,使微波能转为热能。

本标准方法就是利用压力自控密闭微波消解系统对环境样品中土壤、沉积物进行酸溶预处理,经过滤、定容后通过原子荧光光谱计测定样品中汞、砷、硒、铋、锑的含量。

原子荧光理论于 1859 年 Kirchhoof 研究太阳光谱时开始研究的,1902 年 Wood 等首先观测到了钠的原子荧光。我国原子荧光的理论和应用研究始于 20 世纪 70 年代,而今原子荧光光谱分析在我国得到普及和推广,已经建立了卫生防疫、冶金、食品、化妆品、水质分析等系统的国家标准以及一批部标、行标和地方标准。

主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究有:

- (1) 美国环境保护局颁布的“沉积物、淤泥、土壤和油的微波酸溶标准方法”(US EPA METHOD 3052)采用硝酸-氢氟酸体系的微波溶样技术;
- (2) 英国土壤背景值调查时采用硝酸-盐酸体系;
- (3) 日本“土壤分析手册”中规定了硝酸-硫酸-高氯酸体系或采用硝酸微波酸溶体系。

3.2 国内相关分析方法研究

微波酸溶/氢化物发生原子荧光光谱法测定土壤、沉积物汞、砷、硒、铋、锑的标准方法在我国尚属空白。目前样品预处理方式均为电热板加热分解法,如:

- (1)国防科学技术工业委员会的《高温合金痕量元素分析方法 第2部分:氢化物发生-原子荧光光谱法测定铋含量》(GJB 5404.2-2005);
- (2)中国国家标准化管理委员会的《铅精矿化学分析方法 汞量的测定 原子荧光光谱法》(GB/T 8152.11-2006);
- (3)《钢铁及合金 痕元素的测定 第2部分:氢化物发生-原子荧光光谱法测定砷含量》(GB/T 20127.2-2006);
- (4)《钢铁及合金 痕元素的测定 第10部分:氢化物发生-原子荧光光谱法测定硒含量》(GB/T 20127.2-2006);
- (5)《高温合金痕量元素分析方法 第2部分:氢化物发生-原子荧光光谱法测定铋含量》(GJB

5404.2-2005)；

(6)《钢铁及合金 铋和砷含量的测定 氢化物发生-原子荧光光谱法》(GB/T 223.80-2007)等。

4 标准制修订的基本原则和技术路线

4.1 标准制修订的基本原则

- (1) 本标准方法的制定应符合《国家环境保护方法制修订工作管理办法》、《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168-2010)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；
- (2) 既参考国外最新的方法技术，又考虑国内现有监测机构的监测能力和实际情况，确保本方法的科学性、先进性、可行性和可操作性。
- (3) 本方法的检出限和测定范围满足相关环保标准和环保工作的要求；具有普遍适用性，易于推广应用。

4.2 标准制修订的技术路线

本标准制定的技术路线图，见图1。

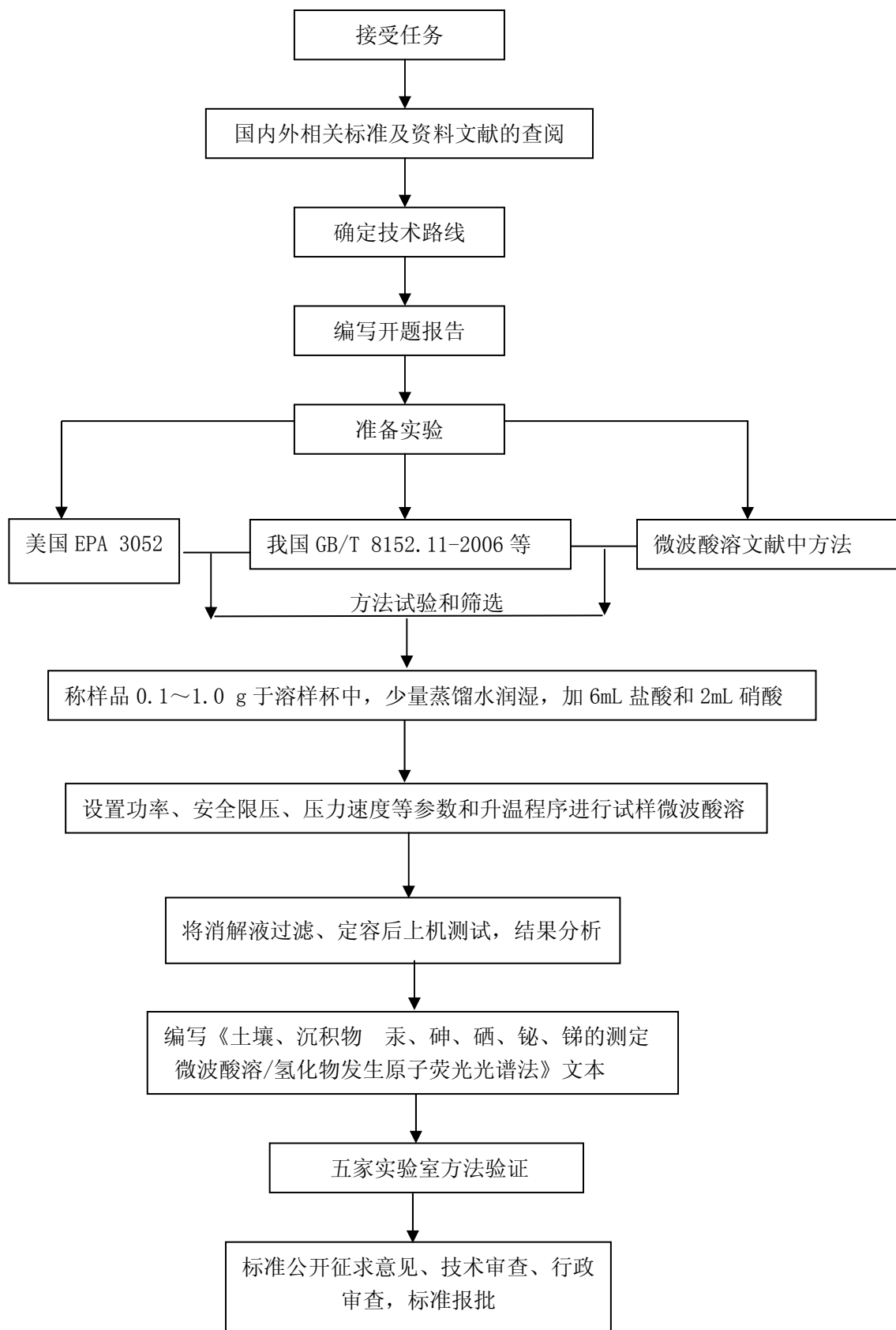


图1 本标准制定的技术路线图

5 方法研究报告

5.1 方法研究的目标

本标准建立了土壤、沉积物中汞、砷、硒、铋、锑的微波酸溶/氢化物发生原子荧光光谱测定法。

本标准适用于土壤、沉积物中汞、砷、硒、铋、锑的测定。当取样量为 0.5g 时，本方法测定汞的检出限为 0.002 mg/kg，测定下限为 0.008 mg/kg；测定砷、硒、铋和锑的检出限为 0.02 mg/kg，测定下限为 0.08 mg/kg。

由五家实验室对土壤、沉积物样品元素（汞、砷、硒、铋、锑）含量的进行共同试验，求得汞砷硒铋锑的相对标准偏差和相对误差。

5.2 方法原理

土壤和沉积物样品中加入适量的盐酸和硝酸，利用微波消解仪在高温、加压、密闭的环境下进行微波酸溶后过滤定容。在盐酸介质中将硒（VI）还原为硒（IV），加入硫脲+抗坏血酸混合溶液将砷（V）还原为砷（III）、铋（V）还原为铋（III）、锑（V）还原为锑（III）。

在氢化物发生器中，以盐酸溶液为载流，用硼氢化钾溶液作为还原剂，分别还原生成砷化氢、硒化氢、铋化氢和锑化氢气体；汞被还原成原子态，由载气带入石英原子化器中，并在氩氢火焰中原子化。基态原子受元素灯（汞、砷、硒、铋、锑）的发射光激发产生原子荧光，通过原子荧光光度计测量其原子荧光的相对强度。在一定元素含量范围内，原子荧光强度与试样中元素含量呈线性关系。

5.3 试剂和材料

盐酸--硝酸的混合物具有很强的氧化性，盐酸--硝酸（3+1）容易分解沉积物、污泥、土壤等，快速分解硫化物、砷化物、硒化物、碲化物、锑氧化物。其比例还可依实际需要再加发混合。

在盐酸、硝酸等酸中常含有杂质（砷、汞、铅等），因此实验中必须采用较高纯度的酸。在实验之前必须认真挑选，可将待使用的酸按标准空白的酸度在仪器上进行测试，选用荧光强度较低的酸。如果空白值过高，将影响工作曲线的线性、方法的检出限和测量的准确度。

要求硼氢化钾含量 $\geq 95\%$ 。硼氢化钾（钠）溶液中要含有一定量的氢氧化钠，以保证该溶液的稳定性。

其他试剂在氢化物发生原子荧光分析实验中，注意其纯度、试剂中被测元素的含量。

5.4 仪器和设备

5.4.1 微波消解仪

——最大输出功率 1000~1600 W，具有可编和控制功能，可对温度、压力和时间（升

- 温时间、保持时间) 进行全程监控, 具有安全防护机制;
- 消解罐, 由碳氟化合物 (可溶性聚四氟乙烯 PFA 或改性聚四氟乙烯 TFM 溶样杯) 制成的封闭罐体, 可抗压、耐酸和耐腐蚀, 具有泄压功能。

5.4.2 原子荧光光度计

- 稳定性: 30min 内零漂 $\leq 5\%$, 瞬时噪声 $RSD \leq 3\%$;
- 校准曲线的线性: 在仪器最佳工作条件下, 相关系数应不小于 0.999;
- 检出限: 汞 $\leq 0.05\mu\text{g/L}$; 砷、硒、铋、锑 $\leq 0.2\mu\text{g/L}$ 。

5.4.3 元素灯 (汞、砷、硒、铋、锑)

5.4 高纯氩气钢瓶 (带氧气减压表)

5.4.5 恒温水浴或相当的加热装置

5.4.6 一般实验室常用仪器和设备

5.5 样品

按照《土壤环境监测技术规范》和《海洋监测规范》的相关规定进行样品的采集和保存。将采集的样品 (一般不少于 500g) 混匀后用四分法缩分至约 100g 自然风干或冷冻干燥, 除去石子和动植物残体等异物, 用木棒或玛瑙棒研压, 通过 2mm 尼龙筛除去砂砾。再用玛瑙研钵将其研磨至全部通过 100 目 (孔径 0.149mm) 尼龙筛, 混匀后备用。

称取样品约 0.5 g (精确至 0.0001g) 置于溶样杯中, 用少量蒸馏水润湿后, 在通风橱中, 加入 6mL 盐酸和 2mL 硝酸, 观察其在常温下的反应迹象, 若有剧烈的化学反应, 应让其反应高潮过去, 待反应结束后再将溶样杯放置于消解罐中密封。将消解罐装入消解罐支架后放入微波消解仪中, 根据样品数量设置合适的功率 (w), 选择安全限压 (bar、psi)、压力速度 (bar/秒) 等参数, 设置升温程序进行试样微波酸溶, 结束后冷却至室温。

参考《US EPA METHOD 3052 MICROWAVE ASSISTED ACID DIGESTION OF SILICEOUS AND ORGANICALLY BASED MATRICES》、《土壤 总铬的测定 火焰原子吸收分光光度法 (HJ 491-2009)》中(表 2)微波消解仪升温程序, 调研了美国 CEM 公司 MARS 微波消解仪、Milestone 公司的 ETHOS 微波消解仪、Anton Paar 公司的 Multiwave 3000 微波消解仪、上海新仪微波化学科技有限公司 MDS-2002A 微波消解仪、北京吉天仪器有限公司 Q2000 密闭微波消解仪等土壤、沉积物样品微波酸溶制样条件, 确定本方法升温程序, 见表 3。

表 3 升温程序

步骤	目标温度 (°C)	升温时间 (MIN)	保持时间 (MIN)
第 1 步	100	5	2
第 2 步	150	5	3
第 3 步	180	5	10
第 4 步	210	5	10

5.6 分析步骤

5.6.1 样品称取量通常为 0.5g，对测定元素含量比较低的样品可提高称取量至 1.0g。

5.6.2 各国同类标准中有关样品预处理和分析方法基本相同，美国环境保护局颁布的“沉积物、淤泥、土壤和油的微波酸溶标准方法”（US EPA METHOD 3052）采用硝酸-氢氟酸体系的微波溶样技术；英国土壤背景值调查时采用硝酸-盐酸体系；日本“土壤分析手册”中规定了硝酸-硫酸-高氯酸体系或采用硝酸微波酸溶体系。本方法与国外方法在总体技术路线方面是一致的，而且标准编制过程中力求保证在整体技术方面的先进性和具体实施上的可操作性。

5.6.3 元素（汞、砷、硒、锑、铋）贮备溶液的配制方法部分增加了采用“到国家认可的部门直接购买汞标准贮备溶液”的方式。

5.6.4 因为浓盐酸溶液会散发盐酸气体，所以加入 6mL 盐酸、2mL 硝酸和微波酸溶后打开溶样杯盖子等操作应在在通风厨内进行。

5.6.5 由于土壤、沉积物样品种类多，所含有机质差异较大，微波酸溶的盐酸、硝酸用量也可视实际情况酌情增减。

5.6.6 文本中规定的微波程序不能得到所需预期效果，可适当调整程序。

5.6.7 若经微波酸溶后试液若呈红棕色，表明可能含氮氧化物，可将试液转移至 100mL 烧杯中，用蒸馏水洗涤溶样杯和盖子，洗涤液并入烧杯中。在通风厨内，用电炉加热（或将溶样杯置于配套的加热设备中）煮沸溶液 5~10 分钟赶尽氮氧化物，取下冷却至室温后定容。

5.6.8 测试单种元素或含量较低元素时，经微波酸溶后试液一次定容至 50mL，盐酸和硫脲+抗坏血酸混合溶液加入量比例不变。

5.6.9 步骤 5.2.2 中，分取试液（5.2.1）量可根据元素实际含量而增减。

5.6.10 选取校准曲线浓度级别的依据是待测试液中汞元素含量（ $\mu\text{g/L}$ ），它是由土壤、沉积物样品中元素含量（ mg/kg ）、称取试料量（g）、定容体积（mL）等因素形成。

5.6.11 不同型号原子荧光光度计的最佳工作条件不同，应按照仪器使用说明书最优化。设定灯电流、负高压等参数应使仪器满足（稳定性：30min 内零漂 $\leq 5\%$ ，瞬时噪声 $\text{RSD} \leq 3\%$ ；校准曲线的线性相关系数应不小于 0.999）性能要求，适于测量。

5.6.12 硼氢化钾溶液 A（1%浓度）适用于测汞，硼氢化钾溶液 B（2%浓度）适用于测砷、硒、锑、铋。

5.6.13 硒（VI）完全不与硼氢化钾反应，会导致测定结果偏低。解决途径：将消解好的样品用 10%-20%盐酸或 5%硫脲+5%抗血酸混合液将硒（VI）还原成硒（IV）。

5.6.14 SbH_3 的生成受室温影响较大，低温时生成速度及稳定性均有大幅下降。解决途径：室温低于 15°C 时，过滤、定容后试液可在 30°C 水浴中加热 15 分钟。最好实验室安装空调，保证正常室温以利于锑元素的测定。

5.6.15 原子荧光仪的测试条件参照了《水和废水监测分析方法》（第四版，中国环境科学出版社）原子荧光光谱法测定汞、砷、硒、铋、锑的相关内容。

5.7 结果计算与表示

本方法是分别测定微波酸溶后定容试液中含量后，结合称取试样的质量、试样中水分的含量、分取试液体积、测定试液的定容体积等要素计算出土壤、沉积物样品中元素含量 W (mg/kg) 的。可根据需要单独测定其中一种或几种元素的含量。

土壤、沉积物样品中元素（汞、砷、硒、铋、锑）含量 W (mg/kg) 按下式计算：

$$W = \frac{C \times V_0 \times V_2}{m \times (1 - \omega) \times V_1} \times 10^{-3}$$

式中：

W ——样品中待测元素的含量， mg/kg ；

C ——校准曲线上查得元素的含量， $\mu\text{g/L}$ ；

V_0 ——微波酸溶后试样的定容体积， ml ；

V_1 ——分取试样的体积， ml ；

V_2 ——测定试样的定容体积， ml ；

m ——称取样品的质量， g ；

ω ——含水率， $\%$ 。

计算结果保留 3 位有效数字。

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

表 4 参与方法验证人员基本情况

编号	验证单位	验证人员	验证人员 职称	参加分析 工作年限
1	宁波市商品进出口检验检疫局	姚金芬	工程师	12
2	宁波市疾病预防控制中心	陈晓红	主任技师	21

		金米聪	主任技师	21
3	杭州市环境监测中心站	邵科	助理工程师	4
4	慈溪市环境监测站	柴迦甬	助工	3
		黄云望	高工	15
5	宁波市农业环境与农产品质量监督总站	金彬	农艺师	10

6.1.2 方法验证的方案

(1) 检出限的确定

检出限计算方法：连续分析 7 个接近于检出限浓度的实验室空白加标样品，计算其标准偏差 s 。

$$\text{检出限 MDL} = s \cdot t(n-1, 0.99)$$

其中： $t(n-1, 0.99)$ 为置信度为 99%、自由度为 $n-1$ 时的 t 值。对连续 7 个接近于检出限浓度的实验室空白样品的分析，在 99% 的置信区间，此时 $t(6, 0.99) = 3.143$ 。

n 为重复分析的样品数，测定下限 $RQL = 4MDL$ 。

(2) 精密度的测定

分别以国家有证标准物质 GBW07317(GSD-13)、GBW07318(GSD-14)、ESS—1 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。

(3) 准确度的测定

分别以国家有证标准物质 GBW07317(GSD-13)、GBW07318(GSD-14)、ESS—1 为试样 1、试样 2 和试样 3，均连续测定 6 次，计算其与保证值的相对误差。

6.2 方法验证过程

2009 年 6 月，联系 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) (征求意见稿) 的要求进行讲解培训。说明验证内容、要求及方法步骤，对有疑问的地方进行答疑及现场指导，统一发放标准样品，提供验证报告统一格式。

方法各项特性指标达到预期要求。具体的方法验证报告，见附件一。

7 与开题报告的差异说明

实验中采用了当前我国大多数环境监测实验室使用的升温程序控制的微波消解仪，更具普遍适用性。

8 对实施本标准的建议

方法检出限可能因为仪器灵敏度差异等原因而有所不同，建议视实际情况具体分析。

9 参考文献

(1) 国内外有关标准：

① US EPA METHOD 3052

MICROWAVE ASSISTED ACID DIGESTION OF SILICEOUS AND ORGANICALLY BASED MATRICES

② GB/T 8152.11-2006 铅精矿化学分析方法 汞量的测定 原子荧光光谱法

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局 中国国家标准化管理委员会

③ GB/T 20127.2-2006 钢铁及合金 痕元素的测定

第2部分：氢化物发生-原子荧光光谱法测定砷含量

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局 中国国家标准化管理委员会

④ GB/T 223.80-2007 钢铁及合金 铋和砷含量的测定

氢化物发生-原子荧光光谱法

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局 中国国家标准化管理委员会

⑤ GB/T 20127.10-2006 钢铁及合金 痕元素的测定

第10部分：氢化物发生-原子荧光光谱法测定硒含量

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局 中国国家标准化管理委员会

⑥ GJB 5404.2-2005 高温合金痕量元素分析方法

第2部分：氢化物发生-原子荧光光谱法测定铋含量

国防科学技术工业委员会

⑦ GB/T 20127.8-2006 钢铁及合金 痕元素的测定

第8部分：氢化物发生-原子荧光光谱法测定铈含量

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局 中国国家标准化管理委员会

⑧ 《海洋监测规范 第5部分：沉积物分析》GB 17378.5—1998

(2) 有关研究报告：

① Q2000E 密闭微波消解应用方法手册

Applications Manual-Qwave2000E

北京吉天仪器有限公司

② 原子荧光应用手册 北京吉天仪器有限公司

Beijing Titan Instruments CO., Ltd.

③ MK 型光纤压力自控密闭微波消解系统在分析化学领域里的应用

煤炭科学研究总院上海分院 新科微波溶样测试技术研究所

(3) 有关文献:

- ① 微波消解—原子吸收分光光度法, 原子荧光分光光度法测定土壤中的铜锌铅铬络砷汞
张 泓(上海市疾病预防控制中心, 上海 200336) 中国卫生检验杂志 2005 年 7 月 第 15 卷 第 7 期
- ② 微波消解—原子荧光法测定土壤中汞砷硒
许建华(南京市检测中心站, 江苏 南京 210013) 环境检测管理与技术第 19 卷 第 4 期
2007 年 8 月
- ③ 微波消解—氢化物发生原子荧光光谱法测定植物样品中硒
郑民奇(1. 西安地质矿产研究所实验测试中心, 陕西 710054; 2. 青海省地质调查研究院, 青海 西宁 810012) 岩矿测试 第 26 卷 第 5 期 2007 年 10 月
- ④ 《水和废水监测分析方法》(第四版, 中国环境科学出版社) 原子荧光光谱法测定水质、底质中汞、砷、硒、铋、锑的原理、方法等相关内容;
- ⑤ 《空气和废气监测分析方法》(第四版, 中国环境科学出版社) 测定空气和污染源(废气)汞、砷、硒、铋、锑的原理、方法。

附件一：

方法验证报告

方法名称：土壤、沉积物 汞、砷、硒、铋、锑的测定
微波酸溶/氢化物发生原子荧光光谱法

项目负责单位：宁波市环境监测中心

项目负责人及职称：孙骏 高级工程师

通讯地址：宁波市宝善路 105 号

邮 编：315010 电 话：0574-56889313

报告编写：孙骏

报告日期：2010 年 4 月 19 日

盖 章

按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168)的规定,组织 5 家有资质的实验室进行验证。其中实验室 1 为宁波市商品进出口检验检疫局,实验室 2 为宁波市疾病预防控制中心,实验室 3 为杭州市环境监测中心站,实验室 4 为慈溪市环境监测站,实验室 5 为宁波市农业环境与农产品质量监督总站。

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	参加分析 工作年份
1	姚金芬	女	38	工程师	1998 年
2	陈晓红	女	44	主任技师	1989 年
3	邵科	女	27	助理工程师	2007 年
4	柴迦南	男	27	助理工程师	2007 年
5	金彬	女	33	农艺师	2001 年

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	安东帕	Multiwave3000	正常
1	原子荧光计	吉天	AFS-930	汞: 0.001 μ g/L; 砷、 硒、铋、锑: 0.01 μ g/L
2	微波消解仪	MILESTONE	ETHOS D	正常
2	原子荧光计	吉天	AFS-830	汞: 0.10 μ g/L; 砷、 硒、铋、锑: 0.50 μ g/L
3	微波消解仪	安东帕	Multiwave3000	正常
3	原子荧光计	吉天	AFS-9130	汞: 0.02 μ g/L; 砷、 硒、铋、锑: 0.20 μ g/L
4	微波消解仪	CEM	MARS	正常
4	原子荧光计	吉天	AFS-230E	汞: 0.05 μ g/L; 砷 0.10 μ g/L; 硒、铋、 锑: 0.20 μ g/L
5	微波消解仪	安东帕	Multiwave3000	正常

5	原子荧光计	吉天	AFS-9230	汞：0.05μg/L；砷、 硒、铋、锑：0.20μg/L
---	-------	----	----------	---------------------------------

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	盐酸	分析纯 AR	国药集团化学试剂有限公司
	硝酸	优级纯 GR	国药集团化学试剂有限公司
	硼氢化钾	97%	上海展云化工有限公司（进口分装）
	硫脲	分析纯 AR	国药集团化学试剂有限公司
	抗坏血酸	分析纯 AR	国药集团化学试剂有限公司
2	盐酸	分析纯 AR	国药集团化学试剂有限公司
	硝酸	优级纯 GR	国药集团化学试剂有限公司
	硼氢化钾	95%	国药集团化学试剂有限公司
	硫脲	分析纯 AR	国药集团化学试剂有限公司
	抗坏血酸	分析纯 AR	国药集团化学试剂有限公司
3	盐酸	优级纯 GR	国药集团化学试剂有限公司
	硝酸	优级纯 GR	国药集团化学试剂有限公司
	硼氢化钾	95%	国药集团化学试剂有限公司
	硫脲	分析纯 AR	国药集团化学试剂有限公司
	抗坏血酸	分析纯 AR	国药集团化学试剂有限公司
4	盐酸	优级纯 GR	国药集团化学试剂有限公司
	硝酸	优级纯 GR	上海化学试剂研究所
	硼氢化钾	分析纯 AR	天津市化学试剂研究所
	硫脲	分析纯 AR	无锡市佳妮化工有限公司
	抗坏血酸	分析纯 AR	宜兴市苏南化工材料厂
5	盐酸	优级纯 GR	国药集团化学试剂有限公司
	硝酸	优级纯 GR	国药集团化学试剂有限公司
	硼氢化钾	优级纯 GR	国药集团化学试剂有限公司
	硫脲	优级纯 GR	国药集团化学试剂有限公司
	抗坏血酸	优级纯 GR	国药集团化学试剂有限公司

2 方法验证数据汇总

2.1 方法检出限、测定下限汇总

附表 2-1 方法检出限、测定下限汇总表 (单位: $\mu\text{g/g}$)

实验室号			1	2	3	4	5	MDL
元素	汞	检出限	0.002	0.002	0.002	0.001	0.001	0.002
		测定下限	0.008	0.008	0.008	0.004	0.004	0.008
	砷	检出限	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
		测定下限	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08
	硒	检出限	0.01	0.01	0.02	0.02	0.02	0.02
		测定下限	0.04	0.04	0.08	0.08	0.08	0.08
	铋	检出限	0.012	0.02	0.02	0.02	0.003	0.02
		测定下限	0.048	0.08	0.08	0.08	0.012	0.08
	锑	检出限	0.006	0.01	0.02	0.02	0.003	0.02
		测定下限	0.024	0.04	0.08	0.08	0.012	0.08

2.2 方法精密度数据汇总

附表 2-2-1 精密度 (汞) 测试数据汇总表 (单位: $\mu\text{g/g}$)

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	0.012	0.0011	9.20	0.036	0.0040	11.10	0.014	0.0014	10.00
2	0.011	0.0012	10.71	0.038	0.0020	5.10	0.016	0.0018	10.99
3	0.012	0.0014	11.67	0.039	0.0012	3.08	0.014	0.0008	5.71
4	0.011	0.0010	9.99	0.038	0.0029	7.82	0.015	0.0015	10.00
5	0.012	0.0005	4.56	0.038	0.0005	1.44	0.018	0.0010	5.56
$\bar{x}$	0.012			0.038			0.015		
S'	0.0003			0.0014			0.0004		

RSD'	2.50	3.68	2.67
重复性限 r	0.0030	0.0068	0.0037
再现性限 R	0.0032	0.0069	0.0058

附表 2-2-2 精密度（砷）测试数据汇总表

（单位：μg/g）

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	1.98	0.1100	5.60	16.9	0.280	1.70	11.0	0.3000	2.70
2	1.97	0.1210	6.14	18.3	1.490	8.14	10.5	0.3450	3.28
3	1.85	0.0548	2.96	17.2	0.228	1.33	10.4	0.0816	0.78
4	2.00	0.1472	7.42	18.0	1.633	8.91	10.6	0.4690	4.42
5	2.00	0.0520	2.58	18.5	0.350	1.89	11.2	0.0750	0.67
$\bar{x}$	1.96			17.78			10.75		
S'	0.0420			0.7018			0.1615		
RSD'	2.14			3.95			1.50		
重复性限 r	0.2912			2.839			0.8316		
再现性限 R	0.3192			3.245			1.2152		

附表 2-2-3 精密度（硒）测试数据汇总表

（单位：μg/g）

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	0.030	0.0047	15.70	0.154	0.0057	3.70	0.088	0.0073	8.30
2	0.039	0.0042	10.90	0.148	0.0069	4.64	0.088	0.0025	2.81
3	0.039	0.0010	2.56	0.146	0.0121	8.29	0.101	0.0008	0.79
4	0.038	0.0037	9.57	0.150	0.0133	8.96	0.092	0.0050	5.40
5	0.039	0.0067	17.27	0.160	0.0052	3.23	0.085	0.0022	2.62
$\bar{x}$	0.037			0.152			0.091		

S'	0.0021	0.0038	0.0026
RSD'	5.68	2.50	2.86
重复性限 r	0.012	0.026	0.012
再现性限 R	0.016	0.082	0.021

附表 2-2-4 精密度（铋）测试数据汇总表

（单位：μg/g）

实验室号	试样（含量）1			试样（含量）2		
	$\bar{X}_i$	S_i	RSDi	$\bar{X}_i$	S_i	RSDi
1	0.062	0.0120	19.40	3.19	0.047	1.47
2	0.053	0.0042	7.75	2.90	0.129	4.45
3	0.052	0.0014	2.69	2.80	0.082	2.91
4	0.055	0.0052	9.41	2.90	0.147	5.05
5	0.054	0.0054	10.06	2.90	0.120	4.03
$\bar{x}$	0.055			2.938		
S'	0.0039			0.0403		
RSD'	7.09			1.37		
重复性限 r	0.019			0.308		
再现性限 R	0.020			0.501		

附表 2-2-5 精密度（锑）测试数据汇总表

（单位：μg/g）

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	0.168	0.0110	6.50	2.52	0.0580	2.30	0.936	0.0765	8.20
2	0.195	0.0187	9.59	2.62	0.1570	5.99	0.948	0.0380	4.01
3	0.180	0.0210	11.67	2.60	0.2098	8.07	0.940	0.0214	2.28
4	0.190	0.0194	10.31	2.60	0.1414	5.44	0.990	0.0501	5.07
5	0.160	0.0110	6.85	3.00	0.0550	1.83	1.000	0.0408	4.15

$\bar{x}$	0.179	2.668	0.963
S'	0.0048	0.0668	0.0203
RSD'	2.68	2.50	2.11
重复性限 r	0.0470	0.3864	0.1366
再现性限 R	0.0550	0.6367	0.1503

2.3 方法准确度数据汇总

附 2-3-1 有证标准物质/标准样品（汞）测试数据汇总表

（单位：μg/g）

实验室号	试样（含量）1		试样（含量）2		试样（含量）3	
	$\bar{x}_i$	RE_i	$\bar{x}_i$	RE_i	$\bar{x}_i$	RE_i
1	0.012	9.10	0.036	2.7	0.014	12.50
2	0.011	0	0.038	2.7	0.016	0
3	0.012	9.09	0.039	5.4	0.014	1.25
4	0.011	0	0.038	2.7	0.015	6.20
5	0.012	9.09	0.038	2.7	0.018	12.50
$\overline{RE}$	5.456		3.240		6.490	
$S_{\overline{RE}}$	4.9806		1.2075		5.9561	

附 2-3-2 有证标准物质/标准样品（砷）测试数据汇总表

（单位：μg/g）

实验室号	试样（含量）1		试样（含量）2		试样（含量）3	
	$\bar{x}_i$	RE_i	$\bar{x}_i$	RE_i	$\bar{x}_i$	RE_i
1	1.98	1.00	16.9	6.10	11.0	2.80
2	1.90	5.00	18.0	0	10.4	2.80
3	1.85	7.50	17.2	4.44	10.4	2.80
4	2.00	0	18.0	0	10.6	0.90
5	2.00	0	18.5	2.78	11.2	4.67
$\overline{RE}$	2.700		2.664		2.794	

$S_{\overline{RE}}$	3.3838	2.7004	1.3329
---------------------	--------	--------	--------

附 2-3-3 有证标准物质/标准样品（硒）测试数据汇总表 （单位：μg/g）

实验室号	试样（含量）1		试样（含量）2		试样（含量）3	
	$\bar{x}_i$	RE_i	$\bar{x}_i$	RE_i	$\bar{x}_i$	RE_i
1	0.030	25.0	0.154	2.70	0.088	5.40
2	0.039	2.50	0.140	6.67	0.085	8.60
3	0.039	2.50	0.146	2.67	0.101	8.60
4	0.038	5.00	0.150	0	0.092	1.10
5	0.039	2.500	0.160	6.67	0.085	8.60
$\overline{RE}$	7.500		3.742		6.460	
$S_{\overline{RE}}$	9.8425		2.8889		3.3012	

附 2-3-4 有证标准物质/标准样品（铋）测试数据汇总表 （单位：μg/g）

实验室号	试样（含量）1		试样（含量）2	
	$\bar{x}_i$	RE_i	$\bar{x}_i$	RE_i
1	0.062	8.80	3.2	6.30
2	0.052	8.77	2.9	3.33
3	0.052	5.20	2.8	7.78
4	0.055	3.50	2.9	3.30
5	0.054	5.26	2.9	3.33
$\overline{RE}$	6.306		4.808	
$S_{\overline{RE}}$	2.3708		2.1037	

附 2-3-5 有证标准物质/标准样品（铈）测试数据汇总表 （单位：μg/g）

实验室号	试样（含量）1		试样（含量）2		试样（含量）3	
	$\bar{x}_i$	RE_i	$\bar{x}_i$	RE_i	$\bar{x}_i$	RE_i

1	0.17	11.60	2.5	6.7	0.94	6.4
2	0.20	5.26	2.6	3.7	0.95	5.0
3	0.18	5.26	2.6	3.7	0.94	6.0
4	0.19	0	2.6	3.7	0.99	1.0
5	0.16	15.79	3.0	11.1	1.00	0
$\overline{RE}$	7.582		5.780		3.680	
$S_{\overline{RE}}$	6.1601		3.2452		2.9684	

3 方法验证结论

(1) 验证过程中 5 家实验室未报告异常值的情况。

(2) 检出限验证结果

5 家实验室验证实验测得的汞检出限在 0.001 $\mu\text{g/g}$ ~0.002 $\mu\text{g/g}$ ，测定下限在 0.004 $\mu\text{g/g}$ ~0.008 $\mu\text{g/g}$ 之间；砷检出限均 0.02 $\mu\text{g/g}$ ，测定下限 0.08 $\mu\text{g/g}$ ；硒检出限在 0.01 $\mu\text{g/g}$ ~0.02 $\mu\text{g/g}$ ，测定下限在 0.04 $\mu\text{g/g}$ ~0.08 $\mu\text{g/g}$ ；铊检出限在 0.003 $\mu\text{g/g}$ ~0.02 $\mu\text{g/g}$ ，测定下限在 0.012 $\mu\text{g/g}$ ~0.08 $\mu\text{g/g}$ ；铈检出限在 0.003 $\mu\text{g/g}$ ~0.02 $\mu\text{g/g}$ ，测定下限在 0.012 $\mu\text{g/g}$ ~0.08 $\mu\text{g/g}$ 。

最终确定本方法检出限和测定下限：当取样量为 0.5g 时，本方法测定汞的检出限为 0.002 $\mu\text{g/g}$ ，测定下限为 0.008 $\mu\text{g/g}$ ；测定砷、硒、铊和铈的检出限为 0.02 $\mu\text{g/g}$ ，测定下限为 0.08 $\mu\text{g/g}$ 。

(3) 精密度验证结果

5 家实验室对三个标准样品中汞、砷、硒、铊、铈分别进行了平行 6 次的精密度测试。

试样 1：汞，实验室内标准偏差为 0.0005 $\mu\text{g/g}$ ~0.0014 $\mu\text{g/g}$ 之间，实验室内相对标准偏差为 4.56%~11.67%之间，实验室间标准偏差为 0.0003 $\mu\text{g/g}$ ，实验室间相对标准偏差为 2.50%，重复性限 r 为 0.0030，再现性 R 为 0.0032；砷，实验室内标准偏差为 0.0520 $\mu\text{g/g}$ ~0.1472 $\mu\text{g/g}$ 之间，实验室内相对标准偏差为 2.58%~7.42%之间，实验室间标准偏差为 0.0420 $\mu\text{g/g}$ ，实验室间相对标准偏差为 2.14%，重复性限 r 为 0.2912，再现性 R 为 0.3192；硒，实验室内标准偏差为 0.0010 $\mu\text{g/g}$ ~0.0067 $\mu\text{g/g}$ 之间，实验室内相对标准偏差为 2.56%~17.27%之间，实验室间标准偏差为 0.0021 $\mu\text{g/g}$ ，实验室间相对标准偏差为 5.68%，重复性限 r 为 0.012，再现性 R 为 0.016；铊，实验室内标准偏差为 0.0014 $\mu\text{g/g}$ ~0.0120 $\mu\text{g/g}$ 之间，实

验室内相对标准偏差为 2.69%~19.40%之间, 实验室间标准偏差为 0.0039 $\mu\text{g/g}$, 实验室间相对标准偏差为 7.09%, 重复性限 r 为 0.019, 再现性 R 为 0.020; 铈, 实验室内标准偏差为 0.0110 $\mu\text{g/g}$ ~0.0210 $\mu\text{g/g}$ 之间, 实验室内相对标准偏差为 6.50%~11.67%之间, 实验室间标准偏差为 0.0048 $\mu\text{g/g}$, 实验室间相对标准偏差为 2.68%, 重复性限 r 为 0.0470, 再现性 R 为 0.0550。

试样 2: 汞, 实验室内标准偏差为 0.0005 $\mu\text{g/g}$ ~0.0040 $\mu\text{g/g}$ 之间, 实验室内相对标准偏差为 1.44%~11.10%之间, 实验室间标准偏差为 0.0014 $\mu\text{g/g}$, 实验室间相对标准偏差为 3.68%, 重复性限 r 为 0.0068, 再现性 R 为 0.0069; 砷, 实验室内标准偏差为 0.280 $\mu\text{g/g}$ ~1.633 $\mu\text{g/g}$ 之间, 实验室内相对标准偏差为 1.33%~8.91%之间, 实验室间标准偏差为 0.7081 $\mu\text{g/g}$, 实验室间相对标准偏差为 3.95%, 重复性限 r 为 2.839, 再现性 R 为 3.245; 硒, 实验室内标准偏差为 0.0052 $\mu\text{g/g}$ ~0.0133 $\mu\text{g/g}$ 之间, 实验室内相对标准偏差为 3.23%~8.96%之间, 实验室间标准偏差为 0.0038 $\mu\text{g/g}$, 实验室间相对标准偏差为 2.50%, 重复性限 r 为 0.026, 再现性 R 为 0.082; 铋, 实验室内标准偏差为 0.047 $\mu\text{g/g}$ ~0.147 $\mu\text{g/g}$ 之间, 实验室内相对标准偏差为 1.47%~5.05%之间, 实验室间标准偏差为 0.0403 $\mu\text{g/g}$, 实验室间相对标准偏差为 1.37%, 重复性限 r 为 0.308, 再现性 R 为 0.501; 铈, 实验室内标准偏差为 0.0550 $\mu\text{g/g}$ ~0.2098 $\mu\text{g/g}$ 之间, 实验室内相对标准偏差为 1.83%~8.07%之间, 实验室间标准偏差为 0.0668 $\mu\text{g/g}$, 实验室间相对标准偏差为 2.50%, 重复性限 r 为 0.3864, 再现性 R 为 0.6367。

试样 3: 汞, 实验室内标准偏差为 0.0008 $\mu\text{g/g}$ ~0.0018 $\mu\text{g/g}$ 之间, 实验室内相对标准偏差为 5.56%~10.99%之间, 实验室间标准偏差为 0.0004 $\mu\text{g/g}$, 实验室间相对标准偏差为 2.67%, 重复性限 r 为 0.0037, 再现性 R 为 0.0058; 砷, 实验室内标准偏差为 0.0750 $\mu\text{g/g}$ ~0.4690 $\mu\text{g/g}$ 之间, 实验室内相对标准偏差为 0.67%~4.42%之间, 实验室间标准偏差为 0.1615 $\mu\text{g/g}$, 实验室间相对标准偏差为 1.50%, 重复性限 r 为 0.8316, 再现性 R 为 1.2152; 硒, 实验室内标准偏差为 0.0008 $\mu\text{g/g}$ ~0.0073 $\mu\text{g/g}$ 之间, 实验室内相对标准偏差为 0.79%~8.30%之间, 实验室间标准偏差为 0.0026 $\mu\text{g/g}$, 实验室间相对标准偏差为 2.86%, 重复性限 r 为 0.012, 再现性 R 为 0.021; 铋, 实验室内标准偏差为 0.0117 $\mu\text{g/g}$ ~0.0232 $\mu\text{g/g}$ 之间, 实验室内相对标准偏差为 3.65%~7.25%之间, 实验室间标准偏差为 0.0047 $\mu\text{g/g}$, 实验室间相对标准偏差为 1.41%, 重复性限 r 为 0.047, 再现性 R 为 0.055; 铈, 实验室内标准偏差为 0.0214 $\mu\text{g/g}$ ~0.0765 $\mu\text{g/g}$ 之间, 实验室内相对标准偏差为 2.28%~8.20%之间, 实验室间标准偏差为 0.0203 $\mu\text{g/g}$, 实验室间相对标准偏差为 2.11%, 重复性限 r 为 0.1366, 再现性 R 为 0.1503。

（4）准确度验证结果

5 家实验室对三个标准样品中汞、砷、硒、铋、锑分别进行了方法准确度测试。

试样 1：汞的相对误差分别为 9.10、0、9.09、0、9.09，相对误差均值为 5.456，相对误差的标准偏差为 4.9806；砷的相对误差分别为 1.00、5.00、7.50、0、0，相对误差均值为 2.700，相对误差的标准偏差为 3.3838；硒的相对误差分别为 25.0、2.50、2.50、5.00、2.50，相对误差均值为 7.500，相对误差的标准偏差为 9.8425；铋的相对误差分别为 8.80、8.77、5.20、3.50、5.26，相对误差均值为 6.306，相对误差的标准偏差为 2.3708；锑的相对误差分别为 11.60、5.26、5.26、0、15.79，相对误差均值为 7.582，相对误差的标准偏差为 6.1601。

试样 2：汞的相对误差分别为 2.7、2.7、5.4、2.7、2.7，相对误差均值为 3.240，相对误差的标准偏差为 1.2075；砷的相对误差分别为 6.10、0、4.44、0、2.78，相对误差均值为 2.664，相对误差的标准偏差为 2.7003；硒的相对误差分别为 2.70、6.67、2.67、0、6.67，相对误差均值为 3.742，相对误差的标准偏差为 2.8889；铋的相对误差分别为 6.30、3.33、7.78、3.30、3.33，相对误差均值为 4.808，相对误差的标准偏差为 2.1037；锑的相对误差分别为 6.7、3.7、3.7、3.7、11.1，相对误差均值为 5.782，相对误差的标准偏差为 3.2494。

试样 3：汞的相对误差分别为 12.50、0、1.25、6.20、12.50，相对误差均值为 6.490，相对误差的标准偏差为 5.9561；砷的相对误差分别为 2.80、2.80、2.80、0.90、4.67，相对误差均值为 2.794，相对误差的标准偏差为 1.3329；硒的相对误差分别为 5.40、8.60、8.60、1.10、8.60，相对误差均值为 6.460，相对误差的标准偏差为 3.3012；铋的相对误差分别为 0.86、2.86、8.57、2.90、8.57，相对误差均值为 4.752，相对误差的标准偏差为 3.5816；锑的相对误差分别为 6.4、5.0、6.0、1.0、0，相对误差均值为 3.680，相对误差的标准偏差为 2.9685。

（5）方法各项特性指标达到预期要求。