

附件十三：

《固体废物 总铬的测定 火焰原子吸收分光光度法》（征求意见稿）

编 制 说 明

《固体废物 总铬的测定 火焰原子吸收分光光度法》编制组

二〇一一年四月

项目名称：固体废物 铬的测定 火焰原子吸收分光光度法、石墨炉  
原子吸收分光光度法

项目统一编号：1110

承担单位：哈尔滨市环境监测中心站

编制组主要成员：白昕 赵淑敏 李亚男 王晓燕 于明 赵晓婧 刘洋

刘卫东

标准所技术管理负责人：黄翠芳、周羽化

标准处项目负责人：何俊

# 目 录

<b>1 项目背景</b> .....	<b>1</b>
1.1 任务来源.....	1
1.2 工作过程.....	1
<b>2 标准制修订的必要性分析</b> .....	<b>2</b>
2.1 铬的环境危害.....	2
2.2 相关环保标准和环保工作的需要.....	2
2.3 现行方法标准的实施情况和存在问题.....	3
<b>3 国内外相关分析方法研究</b> .....	<b>4</b>
3.1 主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究.....	4
3.2 国内相关分析方法研究.....	4
<b>4 标准制修订的基本原则和技术路线</b> .....	<b>5</b>
4.1 标准制修订的基本原则.....	5
4.2 标准制修订的技术路线.....	5
<b>5 方法研究报告</b> .....	<b>6</b>
5.1 方法研究的目标.....	6
5.2 适用范围.....	6
5.3 规范性引用文件.....	7
5.4 方法原理.....	7
5.4 干扰和消除.....	7
5.5 试剂和材料.....	10
5.6 仪器和设备.....	10
5.7 样品.....	10
5.8 分析步骤.....	18
5.9 结果计算与表示.....	20
5.10 方法检出限的确定方法.....	21
5.11 精密度和准确度.....	22
5.12 质量保证和质量控制.....	24
<b>6 方法验证</b> .....	<b>24</b>
6.1 方法验证方案.....	24
6.2 方法验证过程.....	25
6.3 方法验证结论.....	26
<b>7 与开题报告的差异说明</b> .....	<b>26</b>
<b>8 相关分析方法标准比较</b> .....	<b>26</b>
<b>9 参考文献</b> .....	<b>27</b>
<b>附一：方法验证报告</b> .....	<b>28</b>

# 《固体废物 总铬的测定 火焰原子吸收分光光度法》

## 编制说明

### 1 项目背景

#### 1.1 任务来源

2008年，原国家环境保护总局公布了《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》（环办函[2008]44号），下达了《固体废物 铬的测定 火焰原子吸收分光光度法 石墨炉原子吸收分光光度法》标准制修订项目，列入环境保护部2008年计划，项目统一编号为：1110。由哈尔滨市环境监测中心站承担本标准的制修订工作。

#### 1.2 工作过程

##### （1）成立标准编制组

2008年3月，哈尔滨市环境监测中心站接到国家环保部下发的《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》（环办函[2008]44号）任务以后，成立了标准编制组。

##### （2）查询国内外相关标准和文献资料

2008年3月，根据《国家环保标准制修订工作管理办法》（国家环境保护总局公告2006年第41号）的相关规定，检索、查询和收集国内外相关标准和文献资料，了解国内目前的相应监测方法。认真学习并研究《固体废物 总铬的测定 直接吸入火焰原子吸收分光光度法》（GB/T15555.6-1995），在了解当前关于固体废物从前处理到实验分析整个过程所涉及的相关标准基础上，分别与现行标准编制成员及使用现行标准的实验分析人员座谈，找出现行标准方法中存在的一些问题。

##### （3）组织专家论证，确定标准制修订的技术路线和基本原则

2009年4月，标准编制组在前期调研和部分实验的基础上，初步编写了本标准的开题论证报告和标准草案。由环境保护部科技标准司在北京组织召开了标准开题论证会。本标准通过了专家论证，论证会上明确了标准制修订的技术路线，建议将标准名称修改为《固体废物 总铬的测定 火焰原子吸收分光光度法》和《固体废物 总铬的测定 石墨炉原子吸收分光光度法》。本标准工作内容为修订《固体废物 总铬的测定 直接吸入火焰原子吸收分光光度法》（GB/T15555.6-1995）。

##### （4）研究建立标准方法，进行标准方法验证试验

标准编制组按照计划任务书的要求，结合开题论证意见以及《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）的相关要求，研究建立标准方法的实验方案和验证方案，并在编制组实验室内开展了相关试验。

## (5) 方法验证工作

2010年8月至11月,组织了6家有资质的实验室进行方法验证,六家实验室都具备了固体废物中铬的测定分析仪器设备和相应的前处理设备,统一派发了标准样品和实际样品。于2010年11月31日前收回了全部的验证报告,2010年12月1日到30日,课题组对验证数据进行了汇总与整理,并编写完成了《固体废物 总铬的测定 火焰原子吸收分光光度法》方法验证报告。

## (6) 编写标准征求意见稿和编制说明

2009年10月至2011年3月,编写《固体废物 总铬的测定 火焰原子吸收分光光度法》的标准征求意见稿和编制说明。

# 2 标准制修订的必要性分析

## 2.1 铬的环境危害

铬,原子序数24,原子量51.9961,属周期系VIB族。是钢灰色有光泽的金属,熔点1857℃,沸点2672℃。铬有延展性,铬的化学性质不活泼,常温下对氧和水汽都是稳定的,但能和氟发生反应。铬在高于600℃时开始和氧发生反应,但当表面生成氧化膜以后,反应便缓慢,当加热到1200℃时,氧化膜被破坏,反应重新变快。铬能溶于盐酸、硫酸和高氯酸,遇硝酸后钝化,不再与酸反应。铬能与镁、钛、钨、铅、钒、镍、钼、钇形成合金。铬及其合金具有强抗腐蚀能力。

铬(Cr)遍布于自然界,其氧化态为-1、-2、+1、+2、+3、+4、+5、+6,其中仅Cr<sup>3+</sup>与Cr<sup>6+</sup>具有生物意义,也是最常见价态,Cr<sup>3+</sup>是生物体所必需的微量元素,而Cr<sup>6+</sup>是致癌因子,可导致肝癌。Cr<sup>6+</sup>的毒性比Cr<sup>3+</sup>高100倍,由于Cr<sup>6+</sup>更易被人体吸收且在体内蓄积,因此在九五期间,我国把Cr<sup>6+</sup>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、特种钢(不锈钢)生产、电子行业等行业。

## 2.2 相关环保标准和环保工作的需要

我国目前相关环保标准中涉及总铬的标准限值,见表1。

表1 涉及固体废物中铬的相关环保标准

标准号	标准名称	排放限值	项目
GB5058.3-2007	危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别	浸出液 15mg/L(铬); 5mg/L(六价铬)	六价铬 总铬
HJ/T301-2007	铬渣污染物治理环境保护技术规范	建材等浸出液限值: 1.5mg/L 水泥浸出液限值: 0.15mg/L 砖浸出液限值: 0.3mg/L 生活垃圾浸出液限值: 4.5mg/L 工业废物浸出液限值: 9mg/L	总铬

GB16889-2008	生活垃圾填埋场污染控制标准	浸出浓度 4.5mg/L	总铬
GB8127-87	城镇垃圾农用控制标准	≤300mg/kg	总铬
GB4284-84	农用污泥中污染物控制标准	pH<6.5 600 mg/kg pH≥6.5 1000 mg/kg	总铬
GB18598-2001	危险废物填埋污染控制标准	浸出浓度 12mg/L	总铬
HJ85-2005	长江三峡水库库底固体废物清理技术规范	浸出浓度 1.5mg/L	总铬
征求意见稿	铬及其化合物工业污染物排放标准	1.5mg/L(表 1); 1.0mg/L(2) 0.5mg/L(表 3)	总铬
GB15618-1995	土壤环境质量标准 (mg/kg)	一级; 二级; 三级 水田 90; 250~350; 400 旱地 90; 150~250; 300	总铬

从表 1 中可以看出,我国现行排放限值多涉及铬的浸出浓度,标准限值范围在 0.15 mg/L~15 mg/L 之间,本方法为火焰原子吸收法,本标准方法修订后能满足固体废物控制标准的监管需求。同时,在原标准基础上,适用范围中增加了固体废物全量的测定方法,其测定下限和测定范围能够满足现行控制标准的需求。

### 2.3 现行方法标准的实施情况和存在问题

我国现行方法标准《固体废物 总铬的测定 直接吸入火焰原子吸收分光光度法》(GB/T15555.6-1995)在测定固体废物中重金属含量的监测工作中发挥了重要作用。本标准发布于 1995 年,标龄已有 16 年,随着环境监测工作涉及面越来越广,相关环保工作的需求越来越多,而且使用仪器设备的发展和完善,对于现行方法标准而言,具有以下局限性:现行标准只涉及测定固体废物浸出液方法,不能满足相关环保工作的需求,如《农用污染中污染物控制标准》(GB4284-84)及《城镇垃圾农用控制标准》(GB8127-87)等都涉及了固体废物中总铬的标准限值;前处理方法中只考虑了电热板消解法,而微波消解早已成为常规前处理方法,因此现行标准方法与当前的监测工作水平不匹配;同时,按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ168-2010)的相关要求,本标准内容和结构需要进行修改和完善,如参照 HJ168 给出方法的检出限规定、补充质量保证和质量控制章节等。因此,修订《固体废物 总铬的测定 直接吸入火焰原子吸收分光光度法》(GB/T15555.6-1995)工作十分必要。

### 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

固体废物中待测物质的测定一般包括三个过程：待测物质向试样的转变（样品浸出或全消解）、浸出液的消解、试样的测定。对于此三个过程，各国均对应不同的方法标准。对于测定试样的浸出方法，可查到的有 EPA1311 的毒性浸出程序（TCLP）、EPA1312 的合成沉降浸出程序（SPLP）、EPA1320 的多级提取程序（MEP）；美国材料与测试协会（ASTM）的 D 3987-85 用水振动提取固体废物的标准方法；欧盟 CEN 的 EN12457 方法等。这些方法与我们现行的《固体废物 浸出毒性浸出方法 水平振荡法》（GB5086.2-2010）、《固体废物浸出毒性浸出方法 翻转振荡法》（GB5086.3-2010）、《固体废物 浸出毒性浸出方法 硫酸硝酸法》（HJ/T299-2007）、《固体废物 浸出毒性浸出方法 醋酸缓冲溶液法》（HJ/T300-2007）等效。针对不同的监测对我国在固废浸出液的制备方面，方法已比较完善；对于浸出液的再消解或是固体废物的全消解，可借鉴是有美国 EPA“SW-846”方法系列的方法 3010 和方法 3020、方法 3050B、方法 3051A、方法 3052、方法 3015、方法 200.2 等；对于分析方法，可借鉴的为美国 EPA 的方法 7010 和方法 7000B。国内相关分析方法研究

目前可查到的国内相关铬的监测分析方法，见表 2。

表 2 铬的监测分析方法

标准号	方法名称	介质	项目
GB/T15555.6-95	直接火焰原子吸收法	固体废物浸出液	总铬
GB/T15555.8-95	硫酸亚铁铵容量法	固体废物浸出液	总铬
GB/T15555.5-95	二苯碳酰二肼光度法	固体废物浸出液	总铬
GB/T15555.7-95	硫酸亚铁铵容量法	固体废物浸出液	六价铬
GB/T15555.4-95	二苯碳酰二肼光度法	固体废物浸出液	六价铬
HJ/T491-2009	火焰原子吸收法	土壤	总铬
CJ/T97-99	二苯碳酰二肼比色法	城市生活垃圾	总铬
《固体废弃物试验分析评价手册》中国环境	原子吸收法 (火焰、石墨炉)	固体废弃物	总铬
GB5058.3-2007 附录 D	火焰原子吸收法	固体废物浸出液	总铬

1995 年以来，我国已相继出台了《工业固体废物采样制样技术规范》（HL/T20-1998）；《一般工业固体废物贮存、处置场污染控制标准》（GB18599-2001）；《危险废物鉴别技术规范》（HJ/T298-2007）；《固体废物 浸出毒

性浸出方法 硫酸硝酸法》(HJ/T299-2007);《危险废物鉴别 浸出毒性鉴别》(GB5058.3-2007)(1996的替代标准);《铬及其化合物工业污染物排放标准》(08年待发布)等十余项标准。这些标准包括了固废的采样、贮存、鉴别、前处理浸出及相关的行业排放标准。国标分析方法还是停留在1995年,但在《水和废水监测分析方法》(第四版)中对多种分析方法有所表述。

## 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) 本标准的编制原则是既参考国外最新的标准、方法和技术,又考虑国内现有监测机构的监测能力和实际情况,依据《国家环境保护标准制修订工作管理办法》和《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168)的要求,参考美国 EPA3015等方法,以国内外文献为基础而编制,确保方法标准的科学性,先进性,可行性和可操作性。

(2) 方法应满足相关环保标准和环保工作的要求。

(3) 方法准确可靠,满足各项方法特性指标的要求。

(4) 检出限应能够满足相关环境监测工作的需要。

(5) 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

在原标准基础上,考虑相关标准的结合性,如《危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别》(GB5085.3-2007)中附录C与附录S,参考美国 EPA方法7000B,浸出液前处理部分电热板法参考EPA3010,微波消解法参考EPA3015A,全消解前处理部分电热板法参考EPA3050B,微波辅助全消解法参考EPA3051A,并与现行土壤国家标准《土壤 总铬的测定 火焰原子吸收分光光度法》(HJ491-2009)的前处理方法相链接,修订本标准。

本标准修订技术路线,见图1。

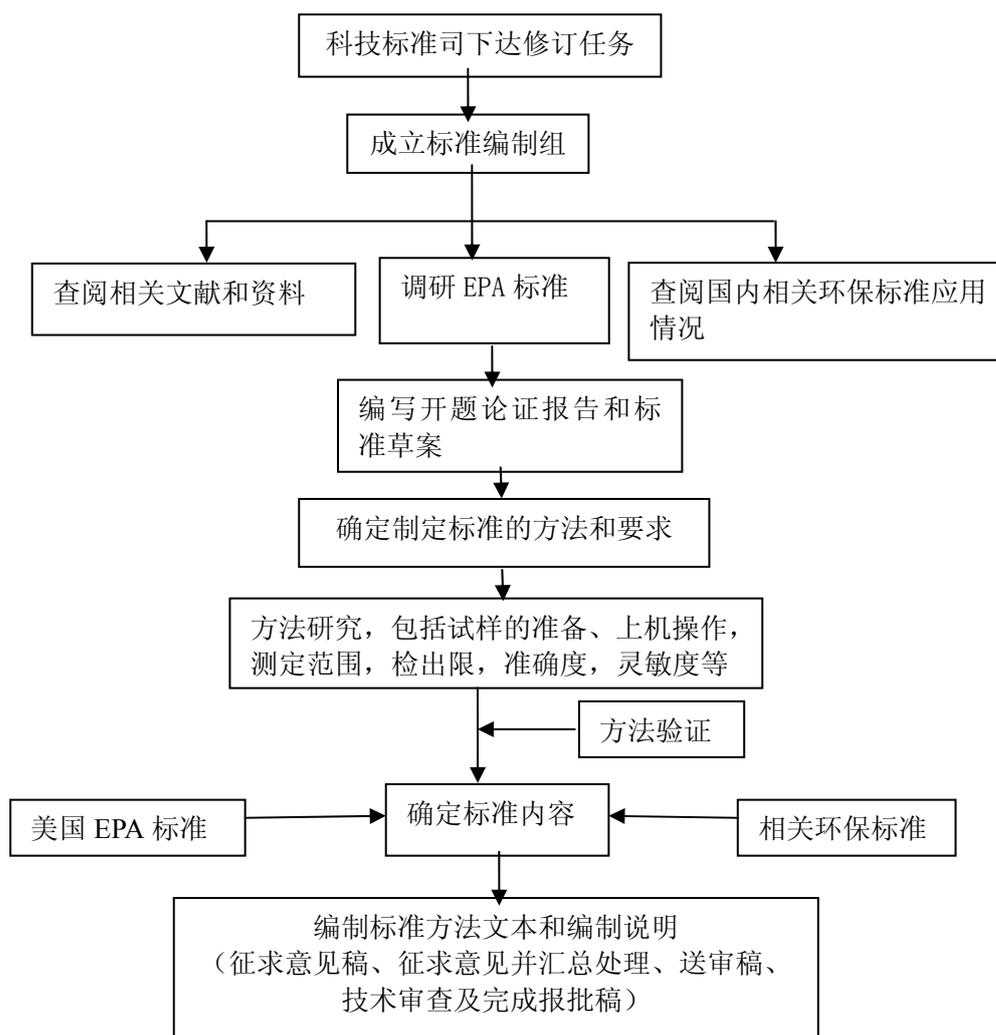


图 1 本标准修订的技术路线图

## 5 方法研究报告

### 5.1 方法研究的目标

确定方法的适用范围：固体废物浸出液及固体废物全消解液中总铬测定。考虑相关标准的关联性，参照 EPA3010、EPA3015A、EPA3050B 及 EPA3051A 等前处理方法，对原标准中浸出样品的前处理方法进行完善和补充，增加固体废物的全消解方法。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

原标准：本标准规定了测定固体废物浸出液中总铬的直接吸入火焰原子吸收分光光度法。本标准方法适用于固体废物浸出液中总铬的测定。测定范围是 0.08~3.0mg/L。

本标准：本标准规定了测定固体废物中总铬的火焰原子吸收分光光度法。本标准适用于固体废物和固体废物浸出液中总铬的测定。当测定固体废物，样品量为 0.2 g 时，方法检出

限为 5.75mg/kg，测定下限为 23mg/kg。当测定固体废物浸出液，样品浸出液体积为 50.0ml 时，方法检出限为 0.025mg/L，测定下限为 0.1mg/L。

在修订标准中增加了固体废物中总铬的测定方法。同时按 HJ168-2010 要求，给出了检出限和测定下限。

### 5.3 规范性引用文件

按照 HJ168 的要求，规定了规范性引用文件条款的引语，即“本标准内容引用了下列文件或其中的条款。凡是不注明日期的引用文件，其有效版本适用于本标准。”

固体废物样品的采集和保存引用了《工业固体废物采样制样技术规范》(HJ/T20)，固体废物浸出液的制备引用了四项标准，分别是《固体废物 浸出毒性浸出方法 翻转法》(GB5086.1)、《固体废物 浸出毒性浸出方法 水平振荡法》(HJ557)、《固体废物 浸出毒性浸出方法 硫酸消酸法》(HJ/T299)和《固体废物 浸出毒性浸出方法 醋酸缓冲溶液法》(HJ/T300)。

### 5.4 方法原理

原标准：将浸出液经过氧化处理后，直接喷入火焰，在空气-乙炔火焰中形成的铬基态原子对 357.9nm 或其它的共振线产生吸收。将浸出液的吸光度与标准溶液的吸光度进行比较，测定浸出液中铬的含量。

本标准修订为：将固体废物的全消解液或浸出消解液直接喷入火焰，在空气—乙炔火焰中形成的铬基态原子对 357.9nm 或其他的共振线产生吸收，其吸光度值与铬的质量浓度成正比。

在修订标准中加入了固体废物的全消解液。

### 5.4 干扰和消除

原标准方法的附录 A 中对于干扰和消除写的很详细，具有很强的实用性，只是对部分干扰离子没有量化，本标准组此次对原标准附录 A 中的干扰进行了实验验证，并量化了干扰物质及干扰离子。

#### (1) 酸系干扰

以 2.0mg/L 铬标准溶液为实验基体，调整零点后，测其吸光度。另将 2.0mg/L 铬标分别溶解在(5~8)%HCl 介质、(5~8)%HClO<sub>4</sub> 介质、(2~4)%H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 介质、(5%、10%、15%、20%)HNO<sub>3</sub> 介质中，定容体积 50ml，测定实际浓度，然后再于每瓶加入 5ml 氯化铵（质量浓度 10%）后，再次测定实际浓度，当相对误差控制在±5%以内时，结果见表 3：

表 3 酸系干扰验证实验

介质	测定浓度 (mg/L)	加入氯化铵后浓度 (mg/L)	相对误差 (%)
1% HNO <sub>3</sub>	2.01	1.98	1.52

5%HCl	1.92	2.02	-4.95
6%HCl	1.94	1.99	-2.51
7%HCl	1.85	1.97	-6.09
8%HCl	1.81	1.96	-7.65
5% $\text{HClO}_4$	1.90	1.86	2.15
6% $\text{HClO}_4$	1.85	1.85	0
7% $\text{HClO}_4$	1.81	1.77	2.26
8% $\text{HClO}_4$	1.75	1.80	-2.78
2% $\text{H}_3\text{PO}_4$	1.74	1.99	-12.56
3% $\text{H}_3\text{PO}_4$	1.78	2.05	-13.17
4% $\text{H}_3\text{PO}_4$	1.66	1.93	-13.99
5% $\text{HNO}_3$	2.06	2.04	0.98
10% $\text{HNO}_3$	2.15	2.06	4.36
15% $\text{HNO}_3$	2.17	2.06	5.34
20% $\text{HNO}_3$	2.26	2.07	9.17

由表 3 得到结论：7%以上的 HCl 对铬的测定产生负干扰；7%以上的  $\text{HClO}_4$  对铬的测定未见明显干扰，2%以上  $\text{H}_3\text{PO}_4$  对铬的测定产生明显负干扰；15%以上的  $\text{HNO}_3$  对铬的测定产生正干扰，加入氯化铵可消除干扰。

## (2) 金属离子干扰

以 2.0mg/L 铬标准溶液为实验基体，调整零点后，测其吸光度。按原标准，干扰离子有 Fe、Mn、Ni、Cu、Ba、Al、Mg、Ca、Na、Sr、Zn、Sn，但干扰浓度未定。本次实验以离子浓度在 30~40mg/L 范围内开展，然后再于每瓶加入 5ml 氯化铵（质量浓度 10%）后，再次测定实际浓度，当相对误差控制在 $\pm 5\%$ 以内时，结果见表 4。

表 4 金属元素干扰验证实验

介质	离子浓度 (mg/L)	测定浓度 (mg/L)	加入氯化铵后浓度 (mg/L)	相对误差 (%)
Fe	30	0.69	1.88	-63.30
Mn	30	1.94	1.96	-1.02
Ni	30	1.91	2.00	-4.50
Cu	30	1.97	2.02	-2.48
Ba	30	2.30	2.19	5.02
Al	30	1.69	2.13	-20.66
Mg	30	1.17	1.89	-38.10
Ca	30	2.10	2.06	1.94
Na	30	1.94	1.96	-1.02
Sr	40	2.03	1.99	2.01
Zn	40	2.02	2.05	-1.46
Sn	40	2.17	2.08	4.33

由表 4 得到结论：30mg/L 的 Fe、Al、Mg 对铬的测定产生负干扰，30mg/L 的 Ba 对铬

的测定产生正干扰，30mg/L 的 Mn、Ni、Cu、Ca、Na 对铬的测定不产生明显干扰。40mg/L 的 Sr、Zn、Sn 对铬的测定不产生明显干扰。

当样品基体成分复杂或者不明时，或加标回收率超过本方法质控要求范围时，应采用标准加入法进行试样测定并计算结果，但要进行适用性判断。

标准加入法的适用性判断：测定实际试样，吸光度为 A，从校准曲线上查得浓度为  $x$ 。再向实际试样中加入标准量  $s$ ，再进行测试，吸收值为 B，从校准曲线上查得浓度为  $y$ 。用下式计算实际试样中的含量  $c$ ：

$$c = \left( \frac{s}{y-x} \right) \times x$$

当存在基体效应时， $\frac{s}{y-x}$  在 0.5~1.5 之间，可用标准加入法，当  $\frac{s}{y-x}$  超出此范围时，标准加入法不适用。

标准加入校准曲线绘制：分别吸取等量的适量待测试样溶液四份，配制总体积为 50ml 的四份溶液，第 1 份不加标准溶液，第 2、3、4 份分别按比例加入不同浓度的标准溶液，溶液浓度通常分别为： $C_x$ 、 $C_x+C_0$ 、 $C_x+2C_0$ 、 $C_x+3C_0$ ；加入标准溶液  $C_0$  的浓度应约等于 0.5 倍量的试样浓度即  $C_0 \approx 0.5C_x$ ，再在每份溶液中各加入 5ml 氯化铵溶液(5.8)，用硝酸溶液(5.9)定容。用空白溶液调零，在相同测定条件下依次测定吸光度，用加入标准溶液浓度为横坐标，相应的吸光度为纵坐标绘制校准曲线，曲线反向延伸与浓度轴的交点即为试样溶液中待测元素的浓度。该方法只适用于浓度和吸光度呈线性的区域。（加入标准的体积所引起的误差不超过 0.5%）。待测元素浓度与对应吸光度的关系，见图 2。

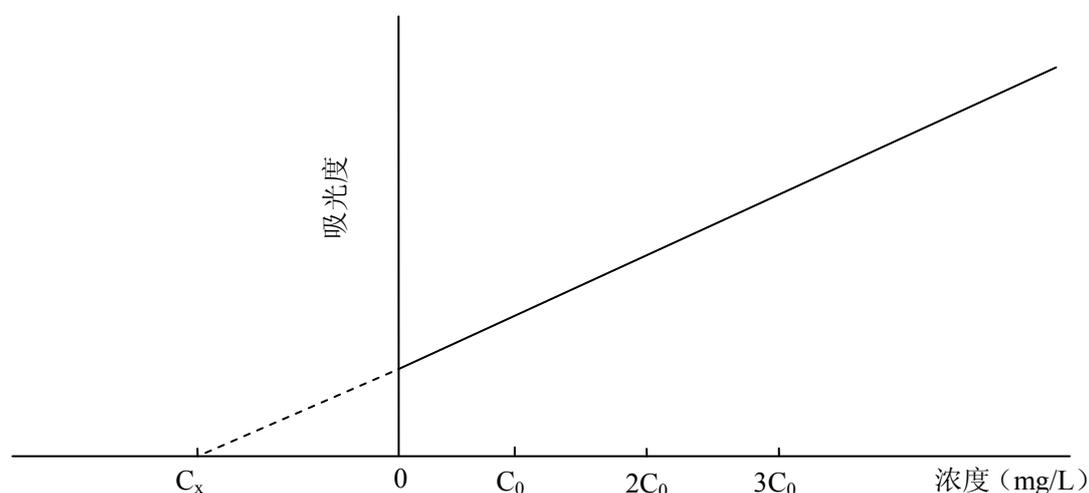


图 2 待测元素浓度与对应吸光度的关系

采用标准加入法只能消除基体效应带来的影响，但不能消除背景吸收的影响。

与原标准差异性说明：原标准中提到了标准加入曲线，用于考查样品是否宜用校准曲线直接定量。原标准没有提到加标回收率的测定，无法控制样品的准确性，标准加入曲线可直接对样品进行定量分析，是否与校准曲线平行，已不具现实意义。本标准在原标准基础上，

加入了加标回收率测定的质控措施,标准加入曲线是对在校准曲线不能满足测定要求的前提下应采用的分析方法。

### (3) $\text{Cr}^{3+}$ 与 $\text{Cr}^{6+}$ 的灵敏度比较

原标准中提到,三价铬的灵敏度与六价铬稍有不同,为减少测定误差,可加入过硫酸铵。实验以铬浓度为 2.0mg/L 的实际样品为实验基体,调整零点后,测其吸光度。用质量分数 5%的亚硫酸钠为还原剂,50ml 溶液加入量 5ml,将 $\text{Cr}^{6+}$ 还原成 $\text{Cr}^{3+}$ ,测其吸光度,然后用质量分数 5%的过硫酸铵为氧化剂,50ml 溶液加入量 5ml,将 $\text{Cr}^{3+}$ 氧化成 $\text{Cr}^{6+}$ ,测其吸光度,以相对误差在 $\pm 5\%$ 以内做判断,结果见表 5。

表 5  $\text{Cr}^{3+}$ 与 $\text{Cr}^{6+}$ 灵敏度比较实验

	吸光度 (A)	相对误差 (%)
$\text{Cr}^{6+}$ 还原成 $\text{Cr}^{3+}$ 后	0.225	1.35
$\text{Cr}^{3+}$ 氧化成 $\text{Cr}^{6+}$ 后	0.222	

由表 5 得到结论,通过实验比较, $\text{Cr}^{3+}$ 与 $\text{Cr}^{6+}$ 的灵敏度未见明显差异。

## 5.5 试剂和材料

原标准只对实验用水及所用试剂做以简单说明。本标准结合 HJ168 要求,参考相关标准,将题头调整后内容为:除非另有说明,分析时均使用符合国家标准分析纯化学试剂,实验用水为新制备的去离子水或蒸馏水。

与原标准相比,具体试剂和材料增加洗涤用分析纯硝酸、1+9 硝酸溶液、分析用 1+1 硝酸溶液、前处理用浓盐酸、1+3 盐酸、过氧化氢及材料燃气及助燃气。

## 5.6 仪器和设备

在原标准基础上增加了实验所用玻璃容器的洗涤,并将整个实验所用仪器和设备做以完善,增加了微波消解仪、电热板、天平、聚四氟乙烯坩埚及一般实验室常用仪器和设备。删除了原标准中乙炔钢瓶或乙炔发生器、空气压缩机及仪器参数的内容。

## 5.7 样品

### 5.7.1 样品的采集

固体废物可按工业固体废物、农业固体废物及生活垃圾分类。以工业固废毒性为大,对于采样方法,我国现行只有《工业固体废物采样制样技术规范》(HJ/T20-1998),此标准作为本标准的规范性引用文件。本标准样品的采集参照 HJ/T20 的相关规定执行。

### 5.7.2 样品的保存

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

#### (1) 浸出液的保存

原标准中对浸出液的保存时间要求不要超过 24h, 但《固体废物 浸出毒性浸出方法 硫酸硝酸法》(HJ/T299)、《固体废物 浸出毒性浸出方法 醋酸缓冲溶液法》(HJ/T300)、《固体废物 浸出毒性浸出方法 水平振荡法》(HJ577)等前处理标准中, 对金属类浸出液的保留时间为 180d, 考虑保留时间过长, 可能导致样品的污染, 故本标准将保留时间改为尽快消解。

浸出液的保存: 按照 HJ/T299、HJ/T300、HJ577、GB5086.1 的方法制备固体废物浸出液样品。浸出液如不能很快进行处理分析, 应加硝酸(优级纯)酸化至  $\text{pH} < 2$ , 并尽快再消解。

#### (2) 固体废物样品的保存

此部分为本标准的增加内容, 采集后固体废物样品按 HJ/T20 的相关规定进行保存。

### 5.7.3 试样的制备

试样的制备分为三步, 两个过程。即过程一为浸出液的制备及试样的制备过程、过程二为全消解试样的制备过程。

#### 5.7.3.1 浸出液的制备

关于浸出液的制备, 现行国标共有 4 种: 即《固体废物 浸出毒性浸出方法 硫酸硝酸法》(HJ/T299)、《固体废物 浸出毒性浸出方法 醋酸缓冲溶液法》(HJ/T300)、《固体废物 浸出毒性浸出方法 水平振荡法》(HJ577)、《固体废物 浸出毒性浸出方法 翻转法》(GB5086.1)。其中水平法和翻转法为水浸物; 硫酸硝酸法及醋酸缓冲溶液法为酸浸物; 水平法及硫酸硝酸法用的是水平振荡; 翻转法及醋酸缓冲溶液法用的是翻转振荡; 硫酸硝酸法适用于废物在不规范填埋处置、堆存或无害化处理, 有害组分在酸性降水下的影响; 醋酸缓冲溶液法适用于工业废物进入卫生填埋场后的影响。因人力、物力、财力等因素的影响, 比较 4 种方法, 标准组认为硫酸硝酸法的现实意义更大, 故本标准的浸出液实验数据均来自于采用硫酸硝酸法(HJ/T299-2007)处理后结果。

但考虑分析方法的适用性, 在浸出液的制备中还是列出了我国现行所有的浸出液制备方法。

#### 5.7.3.2 浸出液消解液的制备

本标准的制订重点在于试样的前处理。原标准中, 浸出液样品的消解过程采用的是传统电热板法, 考虑到一种消解方法的局限性和微波消解的普及, 此次修订不仅完善了电热板消解的过程, 而且增加了微波消解法。

##### (1) 电热板消解法

修改后内容为: 准确量取 50.0ml 浸出液于 150ml 三解瓶中, 加入硝酸(优级纯)2ml,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  溶液(5%)5ml, 摇匀。在三角瓶口插入小漏斗后置于电热板上加热, 煮沸至约剩 20ml 左右时取下冷却。如溶液呈粘稠状, 应再补加 2ml 硝酸(优级纯), 继续加热, 重复上述操作。直至溶液澄清或颜色保持不变为止。用少量实验用水冲洗小漏斗和三解瓶内壁, 全量转移到 50ml 容量瓶中, 加入  $\text{NH}_4\text{Cl}$  溶液(10%)5ml, 用硝酸溶液(1%)定容, 备用待测。消解后如果消解液中有颗粒物, 应过滤后测定。

注 1：在消解过程中不得将溶液蒸干且煮沸过程要防止样品喷溅。如果蒸干或喷溅，应重新取样进行消解。

与原标准的差异性说明：

原标准中只加了 1 次酸，考虑 1 次酸量可能导到样品消解不完全，并参考 EPA3010 标准（100ml 样品每次加入 3ml 硝酸，加入 2 次或更多次，至消解完全），加入补充内容“如溶液呈粘稠状，应再补加 2ml 硝酸（6.3），继续加热，重复上述操作。直至溶液澄清或颜色保持不变为止。”

采用修改后内容，对样品 1 进行分析，结果见表 6。

表 6 样品 1 电热板消解后结果

	次数	样品	加标样品
测定结果 (mg/L)	1	1.194	2.107
	2	1.185	2.157
	3	1.179	1.998
	4	1.213	2.301
	5	1.179	2.004
	6	1.197	2.196
平均值 $\bar{x}_i$ (mg/L)		1.191	2.131
加标量 $\mu$ (mg/L)		1.0	
加标回收率 $P_i\%$		93.9	
标准偏差		0.01	0.12

(2) 微波消解的方法

参考美国 EPA3015A (MICROWAVE ASSISTED ACID DIGESTION OF AQUEOUS SAMPLES AND EXTRACTS) 及我国现行标准《危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别》(GB 5085.3-2007) 中附录 S 的微波消解条件，升温程序见表 7。

表 7 参考微波消解浸出液样品升温程序

升温时间	消解温度		保持时间 (min)	
	EPA3015	附录 S	EPA3015	附录 S
10min	室温~160℃	室温~160±4℃	0	0
10min	160℃~170℃	165℃~170℃	0	0

由于一般微波消解仪消解液体样品时，多选用容积较大的微波消解罐，但我站微波消解仪只配有小体积消解罐，最多消解体积量为 10 ml，EPA 及附录 S 中对浸出液的量取体积是 45ml 时，用酸量为 5ml，考虑在允许范围内尽可能大些取样量，本标准组最终把消解样品体积确定为 7ml。具体实验时，实验室可根据微波消解罐的容积，等比例确定取样体积。

微波消解条件选择，包括加入硝酸体积量、升温时间变化和消解温度。试验过程如下：

加入酸量的选择：取 7ml 试样依次加入 0.5、1、2、3ml 的浓硝酸，每个加酸量做 6 个平行样，保持时间为 5min，其它条件同表 7，见表 8。试验结果见表 9。

表 8 加入不同量的硝酸微波消解后测定结果

加入酸量 (ml)	结果 1 (mg/L)	结果 2 (mg/L)	结果 3 (mg/L)	结果 4 (mg/L)	结果 5 (mg/L)	结果 6 (mg/L)	RSD (%)
0.5	0.965	0.984	0.956	0.976	0.967	0.992	1.4
1	1.139	1.213	1.194	1.185	1.179	1.101	3.5
2	0.965	0.976	0.970	1.004	1.014	0.983	2.0
3	0.928	0.910	0.970	0.950	0.970	0.980	2.9

表 9 加入不同量的硝酸微波消解后加标回收实验

加入酸量 (ml)	样品测定值 (mg/L)	加标量 (mg/L)	加标后测定值 (mg/L)	回收率 (%)
0.5	0.97	1	1.582	61.2
1	1.01	1	2.049	103.9
2	0.99	1	1.893	90.3
3	0.95	1	1.842	89.2

从以上结果可以看出，当样品量为 7ml 时，1ml 加酸量的测定结果相对理想。因此确定为当浸出液取样量为 7ml 时，加入硝酸量为 1ml。

消解时间的选择：升温程序分两步，保持第二阶段升温程序不变，第一阶段升温时间从 4~15min 变化，升温时间与回收率关系见表 10。

表 10 第一阶段温度的变化与测定结果

升温时间	4	5	6	7	8	9	10	15
结果 (mg/L)	1.178	1.189	1.207	1.196	1.204	1.218	1.211	1.169
加标量	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
加标后结果	1.796	1.908	2.035	2.204	2.157	2.221	2.307	2.216
回收率 (%)	61.8	71.9	82.8	100.8	95.3	100.3	109.6	104.7

从表 10 得出控制升温时间对样品测定结果影响很大，快速升温不利于样品的消解，当升温时间控制在 7~15min，回收率基本稳定，变化不大，所以把第一阶段升温时间确定为 10min，保持时间 5min。

为保证样品消解完全和样品的稳定性，进行了第二阶段升温程序，温度缓慢升至 170℃ 左右，保持时间 5min。

根据以上实验结果，把浸出液样品的微波消解程序确定如下（见表 8），和 EPA3015A 与基本相同。按表 11 程序测定结果见表 12。

表 11 微波消解仪升温程序

升温时间 (min)	消解温度	保持时间 (min)
10	室温~160℃	5
10	165℃~170℃	5

表 12 按表 11 升温程序消解样品测定值

	结果 1 (mg/L)	结果 2 (mg/L)	结果 3 (mg/L)	结果 4 (mg/L)	结果 5 (mg/L)	结果 6 (mg/L)
样品测定值	1.139	1.213	1.194	1.185	1.179	1.101
加标量	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
加标后测定值	2.065	2.159	2.180	2.234	2.191	2.043
回收率	92.6	94.6	98.6	104.9	101.2.2	94.2

微波消解方法不适合于消解有机物含量较高的样品，如浸出液中含有较高有机物，前处理建议使用电热板法。

### (3) 电热板消解法与微波消解法的对比实验

同一浓度的试样进行电热板消解和微波消解，六次测定结果，见表 13 和表 14。

表 13 精密度比对试验结果

	次数	电热板消解	微波消解
测定结果 (mg/L)	1	1.194	1.139
	2	1.185	1.213
	3	1.179	1.194
	4	1.213	1.185
	5	1.179	1.179
	6	1.197	1.101
平均值 $\bar{x}_i$ (mg/L)		1.191	1.169
标准偏差 $S_i$ (mg/L)		0.01	0.041
相对标准偏差 $RSD_i$		1.1	3.516

表 14 准确度比对试验结果

	次数	电热板消解		微波消解	
		样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果 (mg/L)	1	1.194	2.107	1.139	2.065
	2	1.185	2.157	1.213	2.159
	3	1.179	1.998	1.194	2.180
	4	1.213	2.301	1.185	2.234
	5	1.179	2.004	1.179	2.191
	6	1.197	2.196	1.101	2.043
平均值 $\bar{x}_i$ 、 $\bar{y}_i$ (mg/L)		1.191	2.127	1.169	2.145
加标量 $\mu$ (mg/L)		1.0		1.0	
加标回收率 $P_i\%$		93.6		97.7	

检验方法：检验浸出液电热板消解与微波消解法有无显著差异，t 检验。

(1)  $H_0: \mu_1 = \mu_2$

(2)  $\bar{x}_1 = 1.191$   $\bar{x}_2 = 1.168$   $s_1^2 = 0.01$   $s_2^2 = 0.041$   $f = n_1 + n_2 - 2 = 6 + 6 - 2 = 10$

$$(3) t = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{\sqrt{(n_1 - 1)s_1^2 + (n_2 - 1)s_2^2}} \sqrt{\frac{n_1 n_2 (n_1 + n_2 - 2)}{n_1 + n_2}} = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{\sqrt{s_1^2 + s_2^2}} \sqrt{n}$$

$$= \frac{|1.191 - 1.168|}{\sqrt{0.01^2 + 0.041^2}} \sqrt{6} = 1.335 \quad (\text{当 } n_1 = n_2 \text{ 时})$$

(4) 给定  $\alpha = 0.05$ ，查  $t_{0.05}(10) = 2.228$ ， $t = 1.335 < t_{0.05}(10)$ ，所以两种方法测定结果无显著差异。

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

### 5.7.3.3 全消解试样的制备

样品的全消液过程为本标准新加入内容，因为现行排放标准中还有要求全消解浓度的限值，如《城镇垃圾农用控制标准》(GB8127-87)及《农用污染中污染物控制标准》(GB4284-84)。本部分内容的编写依据为电热板消解法参考 EPA3050，微波辅助消解法参考 EPA3051A，两种方法又与现行土壤标准《土壤 总铬的测定 火焰原子吸收分光光度法》(HJ491-2009)的前处理方法进行了比较及实验验证。考虑到固体废物样品来源的多样性，如做全消解分析最好是选用全酸系消解（如土壤的全消解），但  $\text{HClO}_4$  在使用过程中会与 Cr 形成  $\text{CrOCl}_2$ ，因此，在前处理过程中应尽量避免使用  $\text{HClO}_4$ 。

### (1) 电热板消解法

加入内容为：准确称取 0.2 g（精确至 0.0002 g）试样于 50 ml 聚四氟乙烯坩埚中，用水润湿后加入 10 ml 硝酸（1+1），于通风橱内的电热板上恒温加热 10~15min，保持样品不沸腾，取下稍冷，然后加入 5 ml 硝酸（优级纯），加盖后于电热板上继续加热 30min 左右，可适当提高电热板温度，但要防止样品飞溅，在加热过程中应经常摇动坩埚，以保证样品反应均匀。如果持续有棕色烟雾产生，应重复加入 5 ml 硝酸（优级纯），至无棕色烟气产生。持续加热使样品挥发到 5ml。冷却样品后，加入 2ml 实验用水，3ml 过氧化氢（30%），加盖后使样品在电热板上继续氧化，持续分次加入 1ml 过氧化氢（30%），到沸腾现象不再产生或反应稳定，持续加热至内容物呈粘稠状，冷却样品。加入 10ml 盐酸（优级纯），于电热板上恒温加热 15min，待样品冷却后，全量转移至 50 ml 容量瓶中，以实验用水少量多次冲洗坩埚容器及盖，并将冲洗水一并转入容量瓶中，加入 NH<sub>4</sub>Cl 溶液(10%) 5 ml，用实验用水定容至标线，摇匀。如全消解液中含有未溶解颗粒，须进行过滤或离心，以分离未溶解颗粒，溶液备用待测。

注 3：30%过氧化氢的总加入量不得超过 10ml。

此上内容与 EPA3050 方法基本一致。

### (2) 微波消解的方法

加入内容为：准确称取 0.2g（精确至 0.0002g）试样于微波消解罐中，用少量水润湿后加入 3 ml 硝酸（优级纯）、1 ml 盐酸（优级纯），按照一定升温程序（可参照表 12 条件）进行消解，冷却后将溶液转移至 50 ml 聚四氟乙烯坩埚中，控制电热板温度，使样品保持微沸，驱赶白烟，取下坩埚稍冷，加入 2ml 实验用水，2ml 过氧化氢（30%），使样品在电热板上继续氧化，持续分次加入 1ml 过氧化氢（30%），到沸腾现象不再产生或反应稳定，持续加热至内容物呈粘稠状。取下坩埚稍冷，加入盐酸溶液 3 ml（优级纯），温热溶解可溶性残渣，全量转移至 50 ml 容量瓶中，加入 NH<sub>4</sub>Cl 溶液(10%)5 ml，冷却后定容至标线，摇匀。如全消解液中含有未溶解颗粒，须进行过滤或离心，以分离未溶解颗粒，溶液备用待测。

由于样品种类较多，所含物差异较大，微波消解后应注意观察，如果消解液已澄清，则不用再加入过氧化氢，赶酸后，直接定容。

表 15 微波消解仪参考条件

程序	升温时间 (min)	消解温度	保持时间 (min)
第一步	5	室温~170℃	5
第二步	5	170℃~175℃	5

注 4：如待消解样品中含难消解硅酸盐样品，请参照《土壤 总铬的测定 火焰原子吸收分光光度法》(HJ491-2009) 中前处理过程。

注 5：如全消解液呈绿色，在电热板消解过程中加入(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 溶液(5%) 5ml。

此部分内容编写说明：微波消解内容及微波消解条件基本上与 EPA3051A 方法内容一致。但作为待测样品的全消解，单独采用微波消解法具有一定的局限性，一是消解后样品酸

度太大，需要赶酸，二是样品消解不完全。此局限性方法 3051A 中有具体说明，并提供有实验数据。考虑此点，本标准组在采用微波消解后，又选用了电热板，一是赶酸，二是为了消解的完全。在翻阅大量资料的前提下，分析比对了消解中常用酸系的优越性，在微波消解阶段已采用了王水酸系，即理论上可氧化绝大多数矿石、合金、植物和废水等，但对硅酸盐无法完全氧化，固体废物样品的来源具有复杂的多样性，从固体废物的分类看，除工业固废外，还有相当部分的农业废物及生活垃圾，这其中的有机物占了很高比例，而过氧化氢在分解有机物方面具有优越性。且电热板消解法中也选用了硝酸—过氧化氢体系。基于以上原因，标准组在微波消解完成后，赶酸阶段加入了过氧化氢进行再次氧化分解。如待测样品中含有硅酸盐类等难消解物质，本标准也建议选用《土壤 总铬的测定 火焰原子吸收分光光度法》（HJ491-2009）的前处理标准。

### （3）本标准消解法与土壤 HJ491 消解法的对比实验

消解条件比较见表 16，并按表 1,6 所列方法，对铬渣及锌渣标准样品进行前处理分析，所得结果见表 17。

表 16 消解条件比较

	土壤 HJ491 方法		本标准方法	
	电热板	微波辅助消解	电热板	微波消解
所用酸系	盐酸-硝酸-氢氟酸-高氯酸	硝酸-氢氟酸-高氯酸-盐酸	硝酸-过氧化氢-盐酸	硝酸-过氧化氢-盐酸
所用酸量 (ml)	10ml 盐酸 5ml 硝酸 5ml 氢氟酸 3ml 高氯酸	6ml 硝酸 2ml 氢氟酸 2ml 高氯酸 3ml 盐酸	10ml 硝酸 3ml 过氧化氢 10ml 盐酸	3ml 硝酸 1ml 盐酸 2ml 过氧化氢 3ml 盐酸

表 17 土壤 HJ491 方法与本标准方法前处理结果测定

	土壤 HJ491 方法		本标准方法		标准参考值
	电热板	微波辅助消解	电热板	微波消解	
铬渣 (%)	3.06	3.32	3.19	3.30	3.21±0.13
锌渣 (µg/g)	38.8	40.8	41.7	46.1	44±4

从表 17 的分析结果看，采用两种标准中方法对国家标准样品铬渣和锌渣进行分析，分析结果均在标准参考值区间范围内，可见，对于铬渣及锌渣类固体废物样品，两种方法均能满足分析要求，但考虑固体废物样品的多样性与复杂性，标准组采用硝酸盐混酸—过氧化氢消解体系。

### （4）全消解法中电热板消解法与微波辅助消解法的对比实验

选用国家标准样品铬渣,分别采用电热板法及微波辅助消解法进行实验,六次测定结果,见表 18。

表 18 精密度比对实验结果

	次数	电热板消解	微波消解
测定结果 (%)	1	3.07	3.28
	2	3.29	3.32
	3	3.27	3.26
	4	3.27	3.34
	5	3.14	3.35
	6	3.10	3.25
平均值 $\bar{x}_i$ (%)		3.19	3.30
标准偏差 $S_i$ (%)		0.10	0.04
相对标准偏差 $RSD_i$		3.1	1.3
标准参考值 (%)		3.21 ± 0.13	

检验方法 电热板消解法与微波辅助消解法显著差异比较,采用 t 检验:

(1)  $H_0: \mu_1 = \mu_2$

(2)  $\bar{x}_1 = 3.19$   $\bar{x}_2 = 3.10$   $s_1 = 0.10$   $s_2 = 0.04$   $f = n_1 + n_2 - 2 = 6 + 6 - 2 = 10$

$$(3) t = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{\sqrt{(n_1 - 1)s_1^2 + (n_2 - 1)s_2^2}} \sqrt{\frac{n_1 n_2 (n_1 + n_2 - 2)}{n_1 + n_2}} = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{\sqrt{s_1^2 + s_2^2}} \sqrt{n}$$

$$= \frac{|3.19 - 3.10|}{\sqrt{0.10^2 + 0.04^2}} \sqrt{6} = 2.047 \quad (\text{当 } n_1 = n_2 \text{ 时})$$

(4) 给定  $\alpha=0.05$ , 查  $t_{0.05}(10) = 2.228$ ,  $t = 2.047 < t_{0.05}(10)$ , 所以两种方法测定结果无显著差异。

以上结果表明:采用电热板法及微波辅助消解法对国家标准样品铬渣进行消解分析后,电热板法与微波消解辅助消解法都适用,两种方法之间不存在明显的系统误差,准确度、精密度都符合质控要求。

## 5.8 分析步骤

### 5.8.1 仪器调试与校准

(1) 不同型号仪器的最佳测定条件不同,可依据仪器操作说明书调节仪器至最佳工作状态,参考测量条件见表 19。

表 19 参考测量条件

元素	Cr
测定波长 (nm)	357.9
通带宽度 (nm)	0.7
火焰性质	富燃性
次灵敏线 (nm)	359.0; 360.5; 425.4
燃烧器高度 (mm)	使空心阴极灯光斑通过亮蓝色部分

表 18 中所列参考条件与原标准不同之处：去掉原标准中燃烧器高度 10mm，因为仪器型号不同，其燃烧器最佳高度会略有不同，但“使空心阴极灯光斑通过亮蓝色部分”及用标准溶液调节最佳燃烧器高度，更具有实践意义。

#### (2) 最佳燃气比与最佳燃烧器高度的调节

由于铬是易形成耐高温氧化物的元素之一，因此其原子化效率受火焰性质的影响很大，必须使用富燃性空气—乙炔火焰，选择最佳的助燃比是实验测定铬的关键。最简单可行的方法就是采用 2.0mg/L 的标准溶液，测试其吸光度，前其达到最大吸光度值，原标准认为最大吸光度值应在 0.2 左右，标准组通过多次实验，发现 0.2 吸光度值很难达到，因此，认为调整到最大吸光度值即可。在固定空气流量下，调整乙炔流量，得到实验室最佳乙炔空气比。见表 20。

表 20 乙炔、空气配比表

乙炔：空气 (l/min)	信号值	
	第一次	第二次
2:2	0.09	0.091
2.5:2	0.167	0.169
3:2	0.153	0.154
3.5:2	0.102	0.103
4:2	0.044	0.044

根据表 20 显示，乙炔空气最佳配比 2.5: 2。

燃烧器的高度对铬的灵敏度同样有着显著的影响。选择最佳的燃烧器高度也可使用 2.0mg/L 的标准溶液进行调节，找出最佳高度。

#### 5.8.2 校准曲线的绘制

准确移取铬标准贮液 0、0.50、1.00、1.50、2.00 和 2.50ml 于 50ml 容量瓶中，加入 5mlNH<sub>4</sub>Cl 溶液，用硝酸溶液（1%）定容至标线，摇匀，其铬的浓度分别为 0、0.50、1.00、1.50、2.00 和 2.50mg/L。按参考测量条件由低到高浓度顺序测定标准溶液的吸光度。重复一次，两次吸光值之差不应超过 2%，否则重新检查，调节仪器后再进行测定。以吸光度为纵坐标，与其相对应铬的含量（mg/L）为横坐标，绘制校准曲线。校准曲线测定数据见表 21，

校准曲线见图 3。

表 21 校准曲线测定数据

铬标液 (mg/L)	0	0.50	1.00	1.50	2.00	2.50
吸光度 A	0.000	0.039	0.079	0.116	0.154	0.193

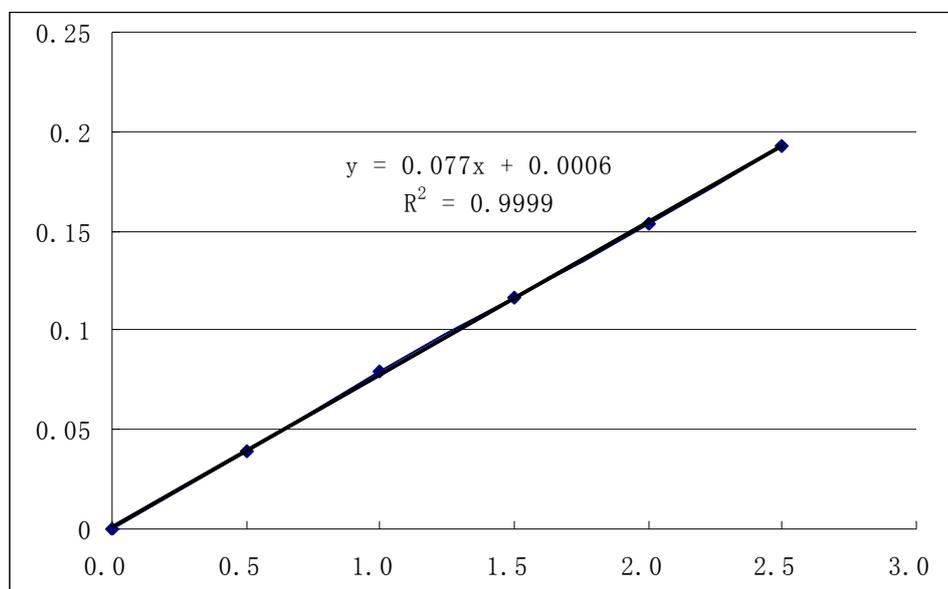


图 3 铬校准曲线

### 5.8.3 测定和空白试验

按照与绘制校准曲线相同测量条件测定试样和空白试样（用实验用水代替试样）的吸光度。

## 5.9 结果计算与表示

(1) 固体废物中总铬质量浓度  $W$  (mg/kg) 按公式 (1) 进行计算。

$$W(\text{mg} / \text{kg}) = (\rho_1 - \rho_0) \times \frac{V_0}{m \times (1 - w)} \quad (1)$$

式中：

$W$ ——固体废物中总铬的质量浓度，mg/kg；

$\rho_1$ ——由校准曲线上查得的试样中总铬的浓度，mg/L；

$\rho_0$ ——由校准曲线上查得的空白试样中总铬的浓度，mg/L；

$V_0$ ——消解后定容的体积，ml；

$m$ ——样品量，kg；

$w$ ——试样中水分的含量，%。

(2) 浸出液中铬的质量浓度  $\rho$  (mg/L)，按照公式 (2) 进行计算。

$$\rho = \frac{(\rho_1 - \rho_0) \times V_1}{V_2} \quad (2)$$

式中：

$\rho$ ——浸出液中总铬的浓度，mg/L；

$\rho_1$ ——由校准曲线上查得的试样中总铬的浓度，mg/L；

$\rho_0$ ——由校准曲线上查得的空白试样中总铬的浓度，mg/L；

$V_1$ ——浸出液消解后定容的体积，ml；

$V_2$ ——样品体积，ml。

以质量浓度 mg/L 表示时，测定结果小于 1mg/L 时，保留小数点后三位；测定结果大于等于 1 mg/L 时，保留三位有效数字。以质量浓度 mg/kg 浓度表示时，保留三位有效数字。

### 5.10 方法检出限的确定方法

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

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

式中：MDL ——方法检出限；

$n$  ——样品的平行测定次数；

$t$  ——自由度为  $n-1$ ，置信度为 99% 时的  $t$  分布（单侧）；

$S$  —— $n$  次平行测定的标准偏差。

其中，当自由度为  $n-1$ ，置信度为 99% 时的  $t$  值可参考表 22 取值。

表 22 t 值表

平行测定次数 ( $n$ )	自由度 ( $n-1$ )	$t_{(n-1,0.99)}$
7	6	3.143

本标准方法涉及两个方法检出限，即浸出液方法检出限和全消解方法检出限；按上述方法测定，得出检出限值见表 23 及表 24。

表 23 火焰原子吸收法浸出液检出限数据

项目	实验结果
7 次空白试验测定结果 (mg/L)	0.0049, 0.0040, 0.0017, 0.0046, 0.0059, 0.0029、0.0069
标准偏差 (S)	0.0018
检出限 (mg/L)	0.0055
检测下限 (mg/L)	0.0221

表 24 火焰原子吸收法全消解检出限数据

项目	实验结果
7 次空白试验测定结果 (mg/L)	0.0038, 0.0027, 0.0039, 0.0125, 0.0076, 0.0021、0.0064
标准偏差 (S)	0.0036

检出限 (mg/L)	0.0114
检测下限 (mg/L)	0.0456

当取样量为 0.2g 时，方法检出限为 2.85mg/kg。

### 5.11 精密度和准确度

本标准精密度和准确度控制分为浸出液及全消解液两部分，按开题论证意见，浸出液的测定方法验证使用基体加标，全消解方法验证使用标准样品。

#### (1) 浸出液的精密度和准确度

实验室内对三种不同浓度的实际样品进行总铬的测定，用微波消解仪消解样品，精密度结果见表 25。

表 25 精密度测定结果

平行号		试 样		
		浓度 1	浓度 2	浓度 3
测定结果 (mg/L)	1	0.258	1.27	2.24
	2	0.249	1.24	2.19
	3	0.267	1.22	2.16
	4	0.254	1.18	2.24
	5	0.231	1.21	2.27
	6	0.249	1.16	2.18
平均值 $\bar{x}_i$ (mg/L)		0.251	1.21	2.21
标准偏差 $S_i$ (mg/L)		0.012	0.040	0.043
相对标准偏差 $RSD_i$		4.779	3.283	1.931

实验室内对三种不同浓度的实际样品进行总铬的测定，用微波消解仪消解样品，准确度测定结果见表 26。

表 26 加标回收实验结果

平行号		实际样品					
		样品 1		样品 2		样品 3	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果 (mg/L)	1	0.263	0.764	1.24	2.37	2.14	3.07
	2	0.254	0.749	1.24	2.18	2.19	3.12
	3	0.263	0.771	1.21	2.18	2.23	3.09
	4	0.245	0.759	1.19	2.09	2.17	3.21
	5	0.247	0.763	1.27	2.18	2.22	3.19
	6	0.258	0.742	1.14	2.16	2.24	3.27
平均值 $\bar{x}_i$ 、 $\bar{y}_i$ (mg/L)		0.255	0.758	1.22	2.19	2.20	3.16
加标量 $\mu$ (mg/L)		0.50		1.00		1.00	
加标回收率 $P_i\%$		100.6		97.0		96.0	

(2) 全消解液的精密度和准确度

实验室对国家标准样品铬渣及锌渣进行了测定，选用了电热板消解法及微波消解法，全消解测定结果见表 27。

表 27 全消解测定结果

	次数	电热板消解		微波消解	
		铬渣	锌渣	铬渣	锌渣
测定结果 (铬渣：%) (锌渣：μg/g)	1	3.07	43.36	3.28	43.52
	2	3.29	41.64	3.32	47.90
	3	3.27	40.08	3.26	48.7
	4	3.27	42.16	3.34	46.10
	5	3.14	34.58	3.35	47.09
	6	3.10	48.51	3.25	43.20
平均值 $\bar{x}_i$ (%)		3.19	41.72	3.30	46.09
标准偏差 $S_i$ (%、μg/g)		0.10	4.53	0.04	2.28
相对标准偏差 $RSD_i$		3.1	10.9	1.3	5.0
铬渣标准参考值 (%)		3.21 ± 0.13			

锌渣标准参考值 ( $\mu\text{g/g}$ )	44 $\pm$ 4
-----------------------------	------------

## 5.12 质量保证和质量控制

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

5.12.1 调节富燃火焰时，可使用 2.00mg/L 的标准溶液进行，使用 357.9nm 线时，其吸光度应达到最大吸收，否则须进一步检查、调节。

5.12.2 每分析 10 个样品应进行一次仪器零点校正。

5.12.3 每次样品分析应绘制校准曲线，相关系数应大于或等于 0.999。

5.12.4 每 10 个样品应分析一个校准曲线的中间点浓度标准溶液，其测定结果与校准曲线该点浓度的相对偏差应小于等于 10%。否则，需重新绘制校准曲线。

5.12.5 每批样品应做空白试验，其测定结果应低于方法检出限。

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

5.12.7 每批样品应至少做 10% 加标回收样品试验 (样品数量少于 10 至少做一次)，加标回收率应在 85~120% 之间。

## 6 方法验证

### 6.1 方法验证方案

#### (1) 验证单位及验证人员情况

有六家单位参加了方法验证：黑龙江省环境监测中心、齐齐哈尔市环境监测中心、大庆市环境监测中心、大连市环境监测中心、长春市环境监测中心、鞍山市环境监测中心。具体参与方法验证的实验室、验证人员的基本情况，见表 28。

表 28 参与方法验证的实验室、验证人员的基本情况

编号	单位	姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	参加分析工作年份
1	黑龙江省环境监测站	胡本涛	男	36	仪器室副主任	环境工程	2002
2	大连市环境监测中心站	李玉璞	男	29	工程师	生物技术	2005
3	长春市环境监测中心站	张明	男	26	助工	环境工程	2009

4	齐齐哈尔市环境监测中心站	杜继伟	男	30	工程师	分析化学	2004
5	大庆市环境监测中心站	张明明	女	25	技术员	水土保持与荒漠化防治	2009
6	鞍山市环境监测中心站	张乃英	女	48	高工	分析化学	1983

## (2) 方法验证方案

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 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, 确定样品类型、含量水平、分析人员、分析设备、分析时间及重复测试次数等, 验证单位按 HJ168 的要求完成方法验证报告。

### 6.2 方法验证过程

首先, 通过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, 参加验证的操作人员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应符合方法相关要求。

#### 6.2.1 方法检出限、测定下限验证方案

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

#### 6.2.2 精密度验证方案

##### (1) 浸出液

标准组选用固体废物铬砷实际样品统一制做浸出液, 以标准曲线上限为限, 按低、中、高三种不同浓度将铬砷浸出液进行稀释后, 在六个实验室间进行测定, 根据测量结果对分析方法精密度进行统计。

##### (1) 全消解液

以铬渣标准样品及锌渣标准样品在六个实验室间进行测定, 根据测量结果对分析方法精密度进行统计。

#### 6.2.3 准确度验证方案

##### (1) 浸出液

六个验证实验室对 0.25mg/L、1.2mg/L 的 2 种不同浓度水平的实际样品浸出液进行加标回收实验, 计算回收率。

##### (1) 全消解液

六个验证实验室对铬渣及锌渣标准样品进行测定, 计算相对误差。

### 6.3 方法验证结论

本标准的具体《方法验证报告》见附一。

六家实验室验证结果表明，方法精密度和准确度统计结果能满足方法特性指标要求。

## 7 与开题报告的差异说明

因火焰原子吸收分光光度法为修订标准，石墨炉原子吸收分光光度法为制定标准，且两种方法在适用范围和干扰消除上有一定不同，便于以后标准的管理及从修订计划上考虑，按标准所要求，将开题报告中此标准命名的《固体废物 铬的测定 火焰原子吸收分光光度法 石墨炉原子吸收分光光度法》改为《固体废物 铬的测定 火焰原子吸收分光光度法》和《固体废物 铬的测定 石墨炉原子吸收分光光度法》，同时，由于火焰法及石墨炉法测定的均为总铬，经开题论证，将原标准《固体废物 铬的测定 火焰原子吸收分光光度法 石墨炉原子吸收分光光度法》改为《固体废物 总铬的测定 火焰原子吸收分光光度法》和《固体废物 总铬的测定 石墨炉原子吸收分光光度法》。

## 8 相关分析方法标准比较

与国内外主要相关分析方法的比较见表 29。

表 29 本标准与国内外主要相关分析方法的比较一览表

方法来源	方法名称	测定目标	方法比较
国标 GB/T15555.8-95	硫酸亚铁铵容量法	固体废物浸出液	方法不同
国标 GB/T15555.5-95	二苯碳酰二肼光度法	固体废物浸出液	方法不同
国标 GB/T15555.7-95	硫酸亚铁铵容量法	固体废物浸出液	方法不同
国标 GB/T15555.4-95	二苯碳酰二肼光度法	固体废物浸出液	项目不同（六价铬）
国标 HJ/T491-2009	火焰原子吸收法	土壤	前处理有差异、测定方法相同
行标 CJ/T97-99	二苯碳酰二肼比色法	城市生活垃圾	方法不同
国标 GB5058.3-2007 附录 D	火焰原子吸收法	固体废物浸出液	方法相同
国标 GB5058.3-2007 附录 S	金属元素分析的样品前处理 微波辅助酸消解法	固体废物浸出液	前处理方法相近
美国 EPA7190	直接吸入火焰原子吸收法	固体废物	方法相同
美国 EPA3010	供 FLAA 或 ICP 分析总金属 元素的水样酸消解和提取	固体废物浸出液	前处理方法相近
美国 EPA3050	沉积物、污泥和土壤的酸消解	固体废物	前处理方法相同
美国 EPA3015A	液体样品和提取物的微波辅 助酸消解	固体废物浸出液	前处理方法相同
美国 EPA3051A	沉积物、污泥、土壤和油的微 波辅助酸消解	固体废物	前处理方法类似

## 9 参考文献

- (1) GB/T15555.6-1995 《固体废物 总铬的测定 直接吸入火焰原子吸收分光光度法》
- (2)EPA METHOD 200.2 SAMPLE PREPARATION PROCEDURE FOR SPECTROCHEMICAL DETERMINATION OF TOTAL RECOVERABLE ELEMENTS.
- (3)EPA METHOD 3051 AMICROWAVE ASSISTED ACID DIGESTION OF SEDIMENTS,SLUDGES,SOILS,AND OILS.
- (4)EPA METHOD 7000B FLAME ATOMIC ABSORPTION SPECTROPHOTOMETRY.
- (5)EPAMETHOD 7010 GRAPHITE FURNACE ATOMIC ABSORPTION SPECTROPHOTOMETRY.
- (6) EPA METHOD 3050B ACID DIGESTION OF SEDIMENTS,SL<sub>μ</sub>GES,AND SOILS
- (7) EPA METHOD 3020A ACID DIGESTION OF AQUEOUS SAMPLES AND EXTRACTS FOR TOTAL METALS FOR ANALYSIS BY GFAA SPECTROSCOPY
- (8) HJ/T301-2007 《铬渣污染治理环境保护技术规范》
- (9) GB5085.3-2007 《危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别》
- (10) HJ/T168-2010 《环境监测分析方法标准制定导则》.
- (11) 国家环保总局《水和废水监测分析方法》编委会, 水和废水监测分析方法[M]. 第四版. 北京 : 中国环境科学出版社.
- (12) HJ/T20-1998 《工业固体废物采样制样技术规范》.
- (13) GB5086.1-2010 《固体废物 浸出毒性浸出方法 翻转法》
- (14) GB5086.2-2010 《固体废物 浸出毒性浸出方法 水平振荡法》
- (15) 齐文启, 环境监测实用技术, 中国环境科学出版社, 2006 年, 43-46, 95-140.
- (16) 中国环境监测总站等译. 固体废弃物试验分析评价手册. 中国环境科学出版社. 1992 年,59-63,101-104.

附一：

# 方法验证报告

方法名称：固体废物 总铬的测定 火焰原子吸收分光光度法

项目主编单位：哈尔滨市环境监测中心站

验证单位：黑龙江省环境监测中心站、大连市环境监测中心站、长春市环境监测中心站、齐齐哈尔市环境监测中心站、大庆市环境监测中心站、鞍山市环境监测中心站

项目负责人及职称：白昕（副高）

通讯地址：哈尔滨市道里区建国街 68 号

电话：0451-55587157

报告编写人及职称：李亚男（工程师）

报告日期：2010 年 12 月 30 日

六家单位参加了方法验证，实验室编号 1——黑龙江省环境监测中心；2——大连市环境监测中心；3——长春市环境监测中心；4——齐齐哈尔市环境监测中心；5——大庆市环境监测中心；6——鞍山市环境监测中心。

## 1 实验室基本情况

附表 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	参加分析工作年份
1	黑龙江省环境监测站	胡本涛	男	36	仪器室副主任	环境工程	2002
2	大连市环境监测中心站	李玉璞	男	29	工程师	生物技术	2005
3	长春市环境监测中心站	张明	男	26	助工	环境工程	2009
4	齐齐哈尔市环境监测中心站	杜继伟	男	30	工程师	分析化学	2004
5	大庆市环境监测中心站	张明明	女	25	技术员	水土保持与荒漠化防治	2009
6	鞍山市环境监测中心站	张乃英	女	48	教授级高级工程师	分析化学	1983

附表 1-2 使用仪器情况登记表

编号	验证实验室	规格型号	仪器编号	性能状况
1	黑龙江省环境监测站	Z-5000	11660692-01	良好
2	大连市环境监测中心站	瓦里安原子吸收分光光度计 220Z	11602162	良好
3	长春市环境监测中心站	AAS700	YQ-YZXS-01	良好
4	齐齐哈尔市环境监测中心站	原子吸收仪 ZEENIT700	150270128	良好
5	大庆市环境监测中心站	AA-6800	A3054100855LP	良好
6	鞍山市环境监测中心站	ZEEnit700	150Z70355	良好

附表 1-3 使用试剂及溶剂登记表

验证实验室	药品名称	生产厂家、规格	纯化处理方法	备注
黑龙江省环境监测站	盐酸 硝酸 氢氟酸 氯化铵 去离子水	天津市耀华化学试剂有限责任公司 北京益利精细化学品有限公司 上海制冷剂厂 天津市科密欧化学试剂开发中心	优级纯 优级纯 优级纯 优级纯 通过美国 MILLPORE 仪器微滤处理	
大连市环境监测中心站	盐酸 硝酸 氢氟酸 氯化铵 去离子水	天津市风船化学试剂科技有限公司 天津市风船化学试剂科技有限公司 国药集团化学试剂有限公司 大连无机化工厂	MOS 级 MOS 级 优级纯 优级纯 ILLI-Q 超纯水纯化 处理	
长春市环境监测中心站	硝酸 盐酸 氢氟酸 氯化铵 去离子水	北京化工厂 北京化工厂 北京化工厂 丹东联氟化学有限公司 上海无机化工研究所	优级纯 优级纯 优级纯 优级纯 韩国 Human powerII 纯化处理	
齐齐哈尔市环境监测中心站	硝酸 盐酸 氢氟酸 氯化铵 去离子水	天津市化学试剂三厂 天津市耀华化学试剂有限责任公司 天津市科密欧化学试剂开发中心 天津市凯通化学试剂厂 外购（无线电一厂）	优级纯 优级纯 优级纯 优级纯 离子交换处理	
大庆市环境监测中心站	硝酸 盐酸 氢氟酸 氯化铵 去离子水	天津市永大化学试剂开发中心 天津市风船化学试剂科技有限公司 天津市科密欧化学试剂有限公司 天津双船化学试剂厂	优级纯 优级纯 优级纯 优级纯 北京历元电子仪器公 司 vpw-25ES 处理	
鞍山市环境监测中心站	硝酸 盐酸 氢氟酸 氯化铵 去离子水	北京化工厂 北京化学试剂研究所 北京化学试剂研究所 天津市鑫源化工有限公司 外购	优级纯 BV-III BV-III 优级纯 离子交换处理	

## 2 六家验证单位原始测试数据

### 2.1 黑龙江省环境监测中心站原始测试数据

2.1.1 方法检出限、测定下限测试数据（以编制组统一寄送的空白样品作为检出限测定的浓度）

附表 2-1-1 方法检出限、测定下限测试数据表

测试日期：2010. 10. 28

平行号		浸出液空白试验	全消解空白
测定结果 (mg/L)	1	0.0084	0.0023
	2	0.0084	0.0084
	3	0.0023	0.0023
	4	0.0023	0.0084
	5	0.0023	0.0023
	6	0.0084	0.0023
	7	0.0023	0.0023
平均值 $\bar{x}_i$ (mg/L)		0.0049	0.0040
标准偏差 $S_i$ (mg/L)		0.0080	0.0073
$t$ 值		3.143	3.143
检出限 (mg/L)		0.025	0.023
测定下限 (mg/L)		0.100	0.092

$i$  为实验室编号。

### 2.1.2 浸出液方法精密度测试数据

附表 2-1-2 精密度测试数据

测试日期：2010. 10. 28

平行号	试 样			备注
	浓度 (含量) 1	浓度 (含量) 2	浓度 (含量) 3	
测定结果 (mg/L)	1	0.252	1.21	2.24
	2	0.246	1.21	2.23
	3	0.258	1.22	2.20
	4	0.246	1.22	2.20
	5	0.246	1.21	2.21
	6	0.258	1.21	2.20
平均值 $\bar{x}_i$ (mg/L)		0.251	1.21	2.21
标准偏差 $S_i$		0.0059	0.0031	0.018

相对标准偏差 $RSD_i$	2.35%	0.20%	0.79%	
----------------	-------	-------	-------	--

注：浓度（含量）1<浓度（含量）2<浓度（含量）3

$i$  为实验室编号。

### 2.1.3 浸出液方法准确度测试数据

附表 2-1-3 实际样品加标测试数据

测试日期：2010.10.28

平行号		实际样品				备注
		样品 1		样品 2		
		样品	加标样品	样品	加标样品	
测定结果 (mg/L)	1	0.252	0.352	1.21	1.71	
	2	0.246	0.350	1.21	1.72	
	3	0.258	0.345	1.22	1.70	
	4	0.246	0.353	1.22	1.72	
	5	0.246	0.351	1.21	1.71	
	6	0.258	0.355	1.21	1.70	
平均值 $\bar{x}_i$ 、 $\bar{y}_i$ (mg/L)		0.251	0.351	1.21	1.71	
加标量 $\mu$ (mg/L)		0.10		0.50		
加标回收率 $P_i\%$		100.3%		99.3%		

注： $\bar{x}_i$  为实际样品测试均值， $\bar{y}_i$  为加标样品测试均值；

### 2.1.4 全消解方法准确度及精密度测试数据

附表 2-1-4 标准物质测试数据

测试日期：2010.10.28

平行号		试 样	
		浓度（含量%）1	浓度（含量 $\mu\text{g/g}$ ）2
测定结果	1	3.18	47.5
	2	3.18	44.2
	3	3.21	47.2
	4	3.21	46.7
	5	3.18	46.9
	6	3.19	45.4
平均值 $\bar{x}_i$ 、		3.19	46.3
标准物质浓度（含量） $\mu$		$3.21 \pm 0.13$	$44 \pm 4$
相对误差 $RE_i$		6.2%	5.2%

标准偏差 $S_i$	0.015	1.26
相对标准偏差 $RSD_i$	0.46%	2.73%

$i$  为实验室编号。

## 2.2 大连市环境监测中心站原始测试数据

### 2.2.1 方法检出限、测定下限测试数据

附表 2-2-1 方法检出限、测定下限测试数据表

测试日期: 2010.11.03

平行号		浸出液空白试验	全消解空白
测定结果 (mg/L)	1	0.203	0.197
	2	0.202	0.196
	3	0.195	0.195
	4	0.198	0.194
	5	0.204	0.190
	6	0.196	0.197
	7	0.198	0.198
平均值 $\bar{x}_i$ (mg/L)		0.199	0.195
标准偏差 $S_i$ (mg/L)		0.004	0.003
$t$ 值		3.143	3.143
检出限 (mg/L)		0.011	0.008
测定下限 (mg/L)		0.045	0.034

$i$  为实验室编号。

### 2.2.2 浸出液方法精密度测试数据

附表 2-2-2 精密度测试数据

测试日期: 2010.11.03

平行号	试 样			备注
	浓度 (含量) 1	浓度 (含量) 2	浓度 (含量) 3	
测定结果 (mg/L)	1	0.256	1.21	2.51
	2	0.255	1.20	2.51
	3	0.250	1.20	2.50
	4	0.245	1.19	2.51
	5	0.253	1.20	2.51
	6	0.246	1.20	2.51
平均值 $\bar{x}_i$ (mg/L)		0.251	1.20	2.51

标准偏差 $S_i$	0.005	0.006	0.004	
相对标准偏差 $RSD_i$	1.84%	0.53%	0.16%	

注：浓度（含量）1<浓度（含量）2<浓度（含量）3  
 $i$ 为实验室编号。

### 2.2.3 浸出液方法准确度及精密度测试数据

附表2-2-3实际样品加标测试数据

测试日期：2010.11.03

平行号		实际样品				备注
		样品 1		样品 2		
		样品	加标样品	样品	加标样品	
测定结果 (mg/L)	1	0.256	0.456	1.21	2.21	
	2	0.255	0.446	1.20	2.21	
	3	0.250	0.447	1.20	2.20	
	4	0.245	0.455	1.19	2.23	
	5	0.253	0.458	1.20	2.22	
	6	0.246	0.450	1.20	2.25	
平均值 $\bar{x}_i$ 、 $\bar{y}_i$ (mg/L)		0.251	0.452	1.20	2.22	
加标量 $\mu$ (mg/L)		0.20		1.00		
加标回收率 $P_i\%$		100.5		101.9		

注： $\bar{x}_i$ 为实际样品测试均值， $\bar{y}_i$ 为加标样品测试均值；  
 $i$ 为实验室编号。

### 2.2.4 全消解方法准确度及精密度测试数据

附表 2-2-4 标准物质测试数据

测试日期：2010.11.03

平行号		试 样	
		浓度（含量%）1	浓度（含量 $\mu\text{g/g}$ ）2
测定结果	1	3.08	40.0
	2	3.08	40.0
	3	3.09	40.1
	4	3.11	40.3
	5	3.09	41.2
	6	3.09	40.8
平均值 $\bar{x}_i$		3.09	40.4

标准物质浓度 (含量) $\mu$	3.21±0.13	44±4
相对误差 $RE_i$	-3.74%	-8.18%
标准偏差 $S_i$	0.011	0.494
相对标准偏差 $RSD_i$	0.35%	1.22%

$i$  为实验室编号。

### 2.3 长春市环境监测中心站原始测试数据

#### 2.3.1 方法检出限、测定下限测试数据

附表 2-3-1 方法检出限、测定下限测试数据表

测试日期: 2010.11.04

平行号		浸出液空白试验	全消解空白
测定结果 (mg/L)	1	0.0031	0.0049
	2	0.0029	0.0046
	3	0.0037	0.0049
	4	0.0036	0.0046
	5	0.0028	0.0043
	6	0.0031	0.0044
	7	0.0034	0.0047
平均值 $\bar{x}_i$ (mg/L)		0.0032	0.0046
标准偏差 $S_i$ (mg/L)		0.0003	0.0002
$t$ 值		3.143	3.143
检出限 (mg/L)		0.001	0.0007
测定下限 (mg/L)		0.004	0.003

$i$  为实验室编号。

#### 2.3.2 浸出液方法精密度测试数据

附表 2-3-2 精密度测试数据

测试日期: 2010.11.04

平行号	试 样			备注
	浓度 (含量) 1	浓度 (含量) 2	浓度 (含量) 3	
测定结果 (mg/L)	1	0.241	1.20	2.18
	2	0.240	1.21	2.19
	3	0.240	1.20	2.19
	4	0.240	1.19	2.18
	5	0.241	1.21	2.20

	6	0.241	1.20	2.20	
平均值 $\bar{x}_i$ (mg/L)		0.240	1.20	2.19	
标准偏差 $S_i$		0.0005	0.0075	0.0089	
相对标准偏差 $RSD_i$		0.23%	0.63%	0.41%	

注：试样浓度（含量）在测定下限附近取值，浓度（含量）1<浓度（含量）2<浓度（含量）3  
*i* 为实验室编号。

### 2.3.3 浸出液方法准确度及精密度测试数据

附表2-3-3实际样品加标测试数据

测试日期：2010.11.04

平行号		实际样品				备注
		样品 1		样品 2		
		样品	加标样品	样品	加标样品	
测定结果 (mg/L)	1	0.241	0.501	1.20	2.41	
	2	0.240	0.499	1.21	2.41	
	3	0.240	0.497	1.20	2.40	
	4	0.240	0.504	1.19	2.42	
	5	0.241	0.499	1.21	2.42	
	6	0.241	0.498	1.20	2.40	
平均值 $\bar{x}_i$ 、 $\bar{y}_i$ (mg/L)		0.240	0.500	1.20	2.40	
加标量 $\mu$ (mg/L)		0.25		1.25		
加标回收率 $P_i\%$		103.7		96.4		

注： $\bar{x}_i$  为实际样品测试均值， $\bar{y}_i$  为加标样品测试均值；  
*i* 为实验室编号。

### 2.3.4 全消解方法准确度及精密度测试数据

附表 2-3-4 标准物质测试数据

测试日期：2010.11.04

平行号		试 样	
		浓度（含量%）1	浓度（含量 $\mu\text{g/g}$ ）2
测定结果	1	3.39	45.9
	2	3.19	40.4
	3	3.27	44.2
	4	3.39	45.9
	5	3.34	44.3

	6	3.32	45.1
平均值 $\bar{x}_i$		3.32	44.3
标准物质浓度 (含量) $\mu$		3.21±0.13	44±4
相对误差 $RE_i$		3.43%	0.2%
标准偏差 $S_i$		0.077	2.05
相对标准偏差 $RSD_i$		2.32%	4.62%

$i$  为实验室编号。

## 2.4 齐齐哈尔市环境监测中心站原始测试数据

### 2.4.1 方法检出限、测定下限测试数据

附表 2-4-1 方法检出限、测定下限测试数据表

测试日期: 2010.10.29

平行号		浸出液空白试验	全消解空白
测定结果 (mg/L)	1	0.091	0.053
	2	0.089	0.050
	3	0.096	0.057
	4	0.097	0.059
	5	0.093	0.057
	6	0.096	0.057
	7	0.098	0.057
平均值 $\bar{x}_i$ (mg/L)		0.094	0.056
标准偏差 $S_i$ (mg/L)		0.003	0.003
$t$ 值		3.143	3.143
检出限 (mg/L)		0.0098	0.0088
测定下限 (mg/L)		0.039	0.035

$i$  为实验室编号。

### 2.4.2 浸出液方法精密度测试数据

附表 2-4-2 精密度测试数据

测试日期: 2010.10.29

平行号	试 样			备注
	浓度 (含量) 1	浓度 (含量) 2	浓度 (含量) 3	
测定结果	1	0.243	1.12	2.33

(mg/L)	2	0.255	1.11	2.33	
	3	0.247	1.10	2.37	
	4	0.246	1.11	2.36	
	5	0.238	1.10	2.29	
	6	0.246	1.11	2.39	
平均值 $\bar{x}_i$ (mg/L)		0.246	1.11	2.34	
标准偏差 $S_i$		0.0056	0.0075	0.036	
相对标准偏差 $RSD_i$		2.26%	0.67%	1.52%	

注：浓度（含量）1<浓度（含量）2<浓度（含量）3  
*i*为实验室编号。

#### 2.4.4 全消解方法准确度及精密度测试数据

附表 2-4-3 标准物质测试数据

测试日期：2010.10.29

平行号		试样	
		浓度（含量%）1	浓度（含量 μg/g）2
测定结果	1	3.11	46.6
	2	3.12	48.0
	3	3.07	46.5
	4	3.01	47.9
	5	3.21	45.2
	6	3.09	43.5
平均值 $\bar{x}_i$		3.10	46.3
标准物质浓度（含量） $\mu$		3.21±0.13	44±4
相对误差 $RE_i$		3.43%	4.28%
标准偏差 $S_i$		0.066	1.71
相对标准偏差 $RSD_i$		2.12%	3.70%

#### 2.4.3 浸出液方法准确度及精密度测试数据

附表 2-4-4 际样品加标测试数据

测试日期：2010.10.29

平行号		实际样品				备注
		样品 1		样品 2		
		样品	加标样品	样品	加标样品	
测定结果	1	0.243	0.479	1.12	2.19	

(mg/L)	2	0.255	0.483	1.11	2.18
	3	0.247	0.475	1.10	2.15
	4	0.246	0.488	1.11	2.16
	5	0.238	0.480	1.10	2.17
	6	0.246	0.481	1.11	2.17
平均值 $\bar{x}_i$ 、 $\bar{y}_i$ (mg/L)		0.246	0.481	1.11	2.17
加标量 $\mu$ (mg/L)		0.20		1.00	
加标回收率 $P_i\%$		117.4%		105.9%	

注： $\bar{x}_i$  为实际样品测试均值， $\bar{y}_i$  为加标样品测试均值；  
 $i$  为实验室编号。

## 2.5 大庆市环境监测中心站原始测试数据

### 2.5.1 方法检出限、测定下限测试数据

附表 2-5-1 方法检出限、测定下限测试数据表

测试日期：2010.10.25

平行号		浸出液空白试验	全消解空白
测定结果 (mg/L)	1	0.010	0.010
	2	0.010	0.020
	3	0.000	0.020
	4	0.010	0.010
	5	0.020	0.020
	6	0.010	0.020
	7	0.010	0.010
平均值 $\bar{x}_i$ (mg/L)		0.010	0.020
标准偏差 $S_i$ (mg/L)		0.0058	0.053
$t$ 值		3.143	3.143
检出限 (mg/L)		0.020	0.020
测定下限 (mg/L)		0.080	0.080

$i$  为实验室编号。

### 2.5.2 浸出液方法精密度测试数据

附表 2-5-2 精密度测试数据

测试日期：2010. 10. 25

平行号		试 样			备注
		浓度 (含量) 1	浓度 (含量) 2	浓度 (含量) 3	
测定结果 (mg/L)	1	0.25	1.25	2.25	
	2	0.24	1.24	2.22	
	3	0.25	1.26	2.21	
	4	0.24	1.25	2.19	
	5	0.25	1.25	2.24	
	6	0.24	1.26	2.21	
平均值 $\bar{x}_i$ (mg/L)		0.25	1.25	2.22	
标准偏差 $S_i$		0.0055	0.0075	0.022	
相对标准偏差 $RSD_i$		2.23%	0.60%	0.98%	

注：试样浓度 (含量) 在测定下限附近取值，浓度 (含量) 1 < 浓度 (含量) 2 < 浓度 (含量) 3  
i 为实验室编号。

## 2.5.3 浸出液方法准确度测试数据

附表 2-5-3 实际样品加标测试数据

测试日期：2010. 10. 25

平行号		实际样品				备注
		样品 1		样品 2		
		样品	加标样品	样品	加标样品	
测定结果 (mg/L)	1	0.25	0.40	1.25	2.18	
	2	0.24	0.45	1.24	2.21	
	3	0.25	0.45	1.26	2.20	
	4	0.24	0.44	1.25	2.21	
	5	0.25	0.46	1.25	2.21	
	6	0.24	0.44	1.26	2.19	
平均值 $\bar{x}_i$ 、 $\bar{y}_i$ (mg/L)		0.25	0.44	1.25	2.20	
加标量 $\mu$ (mg/L)		0.20		1.00		
加标回收率 $P_i\%$		95.0%		95.0%		

注： $\bar{x}_i$  为实际样品测试均值， $\bar{y}_i$  为加标样品测试均值；

## 2.5.4 全消解方法准确度及精密度测试数据

附表 2-5-4 标准物质测试数据

测试日期: 2010.10.25

平行号		试 样	
		浓度 (含量%) 1	浓度 (含量 $\mu\text{g/g}$ ) 2
测定结果	1	3.21	41.8
	2	3.11	43.8
	3	3.21	43.8
	4	3.21	41.8
	5	3.11	41.8
	6	3.31	41.8
平均值 $\bar{x}_i$		3.19	42.3
标准物质浓度 (含量) $\mu$		$3.21 \pm 0.13$	$44 \pm 4$
相对误差 $RE_i$		0.60%	3.86%
标准偏差 $S_i$		0.075	1.03
相对标准偏差 $RSD_i$		2.36%	2.43%

## 2.6 鞍山市环境监测中心站原始测试数据

## 2.6.1 方法检出限、测定下限测试数据

附表 2-6-1 方法检出限、测定下限测试数据表

测试日期: 2010.10.22

平行号		浸出液空白试验	全消解空白
测定结果 (mg/L)	1	0.0065	0.0066
	2	0.0078	0.0064
	3	0.0081	0.0061
	4	0.0069	0.0062
	5	0.0069	0.0055
	6	0.0071	0.0058
	7	0.0073	0.0055
平均值 $\bar{x}_i$ (mg/L)		0.0072	0.0060
标准偏差 $S_i$		0.0006	0.0004
$t$ 值		3.143	3.143
检出限 (mg/L)		0.017	0.014
测定下限 (mg/L)		0.070	0.054

$i$ 为实验室编号。

### 2.6.2浸出液方法精密度测试数据

附表 2-6-2 精密度测试数据

测试日期：2010. 10. 22

平行号		试 样			备注
		浓度 (含量) 1	浓度 (含量) 2	浓度 (含量) 3	
测定结果 (mg/L)	1	0.259	1.25	2.16	
	2	0.242	1.20	2.26	
	3	0.255	1.32	2.21	
	4	0.247	1.25	2.19	
	5	0.252	1.27	2.24	
	6	0.240	1.22	2.21	
平均值 $\bar{x}_i$ (mg/L)		0.249	1.25	2.21	
标准偏差 $S_i$		0.0075	0.042	0.035	
相对标准偏差 $RSD_i$		3.00%	3.33%	1.60%	

注：浓度 (含量) 1<浓度 (含量) 2<浓度 (含量) 3

### 2.6.3 浸出液方法准确度及精密度测试数据

附表 2-6-3 实际样品加标测试数据

测试日期：2010. 10. 22

平行号		实际样品				备注
		样品 1		样品 2		
		样品	加标样品	样品	加标样品	
测定结果 (mg/L)	1	0.246	0.502	1.20	2.37	
	2	0.240	0.496	1.21	2.34	
	3	0.239	0.494	1.20	2.34	
	4	0.239	0.508	1.19	2.42	
	5	0.247	0.510	1.21	2.42	
	6	0.241	0.502	1.20	2.39	
平均值 $\bar{x}_i$ 、 $\bar{y}_i$ (mg/L)		0.242	0.502	1.20	2.38	
加标量 $\mu$ (mg/L)		0.25		1.20		
加标回收率 $P_i\%$		104.1%		98.2%		

注： $\bar{x}_i$ 为实际样品测试均值， $\bar{y}_i$ 为加标样品测试均值；

$i$ 为实验室编号。

## 2.6.4 全消解方法准确度及精密度测试数据

附表 2-6-4 标准物质测试数据

测试日期: 2010. 10. 22

平行号		试 样	
		浓度 (含量%) 1	浓度 (含量 $\mu\text{g/g}$ ) 2
测定结果	1	3. 25	40. 2
	2	3. 39	42. 1
	3	3. 34	42. 9
	4	3. 30	41. 6
	5	3. 40	40. 8
	6	3. 34	43. 6
平均值 $\bar{x}_i$		3. 34	41. 9
标准物质浓度 (含量) $\mu$		$3. 21 \pm 0. 13$	$44 \pm 4$
相对误差 $RE_i$		4. 04%	4. 77%
标准偏差 $S_i$		0. 056	1. 27
相对标准偏差 $RSD_i$		1. 68%	3. 04%

$i$  为实验室编号。

## 3 六家验证实验室数据汇总

### 3.1 方法检出限、测定下限汇总

六家验证实验室按照《固体废物 总铬的测定 火焰原子吸收分光光度法》中样品分析的全部步骤, 分别对浸出液空白和全消解空白样品进行测定, 计算 7 次平行测定的标准偏差, 按 HJ168 中检出限计算公式得出方法检出限。6 家实验室的方法检出限和测定下限测定结果见附表 3-1。

附表 3-1 方法检出限、测定下限汇总表

实验室编号	浸出液试样		全消解液空白	
	检出限	测定下限	检出限	测定下限
1	0. 025	0. 100	0. 023	0. 092
2	0. 011	0. 045	0. 008	0. 034
3	0. 001	0. 004	0. 0007	0. 003
4	0. 009	0. 035	0. 010	0. 039
5	0. 020	0. 080	0. 020	0. 080
6	0. 017	0. 070	0. 014	0. 054

结论：最后确定浸出液试样所得数据的检出限最高值 0.025mg/L、测定下限最高值 0.100 mg/L；全消解试样所得数据的检出限最高值 0.023mg/L、测定下限最高值 0.092 mg/L，当取样量为 0.2g 时，样品对应该方法的检出限为 5.75mg/kg，测定下限为 23mg/kg。

### 3.2 方法精密度数据汇总

#### 3.2.1 全消解方法精密度汇总

六家实验室分别对铬渣和锌渣标准样品稀释适当浓度进行了测定。

附表 3-2 精密度测试数据汇总表

实验室号	标准物质(铬渣)			标准物质(锌渣)		
	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD_i$	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD_i$
1	3.19	0.015	6.20%	46.3	1.26	5.20%
2	3.09	0.011	3.74%	40.4	0.494	8.18%
3	3.32	0.077	3.43%	44.3	2.05	0.20%
4	3.10	0.066	3.43%	46.3	1.71	4.28%
5	3.19	0.075	0.60%	42.3	1.03	3.86%
6	3.34	0.056	4.04%	41.9	1.27	4.77%
$\bar{x}$	3.21			43.6		
$S'$	0.106			2.44		
Sr	0.057			1.39		
SR	0.12			71.9		
$RSD'$	3.31%			5.60%		
重复性限 $r$	0.160			3.89		
再现性限 $R$	0.337			201		

结论：六家实验室内对铬渣标准样品进行测定，实验室间相对标准偏差为 3.31%，重复性限  $r$  为 0.160，再现性限  $R$  为 0.337；六家实验室内对锌渣标准样品进行测定，实验室间相对标准偏差为 5.60%，重复性限  $r$  为 3.89，再现性限  $R$  为 201。

#### 3.2.2 浸出液方法精密度汇总

六家实验室分别对总铬实际样品经稀释后浓度约为标准曲线上限浓度的 0.1C、0.5C 和 0.9Cmg/L 的三种样品进行了测定。6 家实验室的精密度验证结果见附表 3-3。

附表 3-3 精密度测试数据汇总表

实验室号	浓度 (0.1C mg/L)			浓度 (0.5Cmg/L)			浓度 (0.9Cmg/L)		
	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD_i$	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD_i$	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD_i$
1	0.251	0.0059	2.35%	1.21	0.0031	0.20%	2.21	0.018	0.79%
2	0.251	0.005	1.84%	1.20	0.006	0.53%	2.51	0.004	0.16%
3	0.240	0.0005	0.23%	1.20	0.0075	0.63%	2.19	0.0089	0.41%
4	0.246	0.0056	2.26%	1.11	0.0075	0.67%	2.34	0.036	1.52%
5	0.250	0.0055	2.23%	1.25	0.075	0.60%	2.22	0.022	0.98%
6	0.249	0.0075	3.0%	1.25	0.042	3.33%	2.21	0.035	1.60%
$\bar{x}$	0.248			1.20			2.28		
$S'$	0.0043			0.051			0.125		
Sr	0.0054			0.035			0.024		
SR	0.0069			0.062			0.127		
$RSD'$	1.72%			4.26%			5.48%		
重复性限 $r$	0.015			0.098			0.067		
再现性限 $R$	0.019			0.174			0.356		

结论：对低、中、高三个不同浓度实际样品在六家实验室内进行测定，实验室间相对标准偏差为 1.72%、4.26%和 5.48%；重复性限  $r$  为 0.015 mg/L、0.098 mg/L 和 0.067 mg/L，再现性限  $R$  为 0.019 mg/L、0.174 mg/L 和 0.356 mg/L。

### 3.3 方法准确度数据汇总

#### 3.3.1 浸出液方法准确度汇总

六家实验室对总铬实际样品进行了加标分析测定，6 家实验室的准确度验证结果见附表 3-5。

附表 3-5 实际样品加标测试数据汇总表

实验室号	样品 1	样品 2
	$P_i\%$	$P_i\%$
1	100.3	99.3

2	100.5	101.9
3	103.7	96.4
4	117.4	105.9
5	95.0	95.0
6	104.1	98.2
$\overline{P\%}$	103.5	99.4
$S_{\overline{P}}$	7.55	3.96

结论：六家验证实验室对两个不同浓度水平的样品(0.1C、0.5C)进行加标回收实验，加标浓度从 0.10mg/L~1.25 mg/L。加标回收率分别为：95.0%~117.35%，95.0%~105.88%；加标回收率最终值： $(103.5\% \pm 15.1)$ ， $(99.4\% \pm 7.92)$ 。

### 3.3.2 全消解方法准确度汇总

六家实验室对质量浓度为  $3.21 \pm 0.13\%$  的铬渣标准物质进行了测定：

6家实验室的准确度验证结果见附表 3-4。

附表 3-4 有证标准物质/标准样品测试数据汇总表

实验室号	铬渣数据		锌渣数据	
	$\overline{x}_i$ (%)	$RE_i$ (%)	$\overline{x}_i$ ( $\mu\text{g/g}$ )	$RE_i$ (%)
1	3.19	6.20%	46.3	5.20%
2	3.09	3.74%	40.4	8.18%
3	3.32	3.43%	44.3	0.20%
4	3.10	3.43%	46.3	4.28%
5	3.19	0.60%	42.3	3.86%
6	3.34	4.04%	41.9	4.77%
$\overline{RE}$	3.57%		4.42%	
$S_{\overline{RE}}$	0.018		0.026	

结论：六家验证实验室对铬渣标准物质进行测定，相对误差为 0.60~6.20%，最终值为  $(3.57\% \pm 0.036)$ ；六家验证实验室对锌渣标准物质进行测定，相对误差为 0.20~8.18%，最终值为  $(4.42\% \pm 0.052)$ 。

## 4 方法验证结论

(1) 最后确定浸出液试样所得数据的检出限最高值 0.025mg/L、测定下限最高值 0.100 mg/L；全消解试样所得数据的检出限最高值 0.023mg/L、测定下限最高值 0.092 mg/L，当取样量为 0.2g 时，该方法的检出限为 5.75mg/kg，测定下限为 23mg/kg。

(2) 六家实验室内对铬渣标准样品进行测定，实验室间相对标准偏差为 3.31%，重复性

- 限  $r$  为 0.160, 再现性限  $R$  为 0.337; 六家实验室内对锌渣标准样品进行测定, 实验室间相对标准偏差为 5.60% , 重复性限  $r$  为 3.89, 再现性限  $R$  为 201。
- (3) 六家实验室对低、中、高三个不同浓度的浸出液进行实验室内测定, 实验室间相对标准偏差为 1.72%、4.26%和 5.48% ;重复性限  $r$  为 0.015 mg/L、0.098 mg/L 和 0.067 mg/L, 再现性限  $R$  为 0.019 mg/L、0.174 mg/L 和 0.356 mg/L。
- (4) 六家验证实验室对两个不同浓度水平的样品(0.1C、0.5C)进行加标回收实验, 加标浓度从 0.10mg/L~1.25 mg/L。加标回收率分别为: 95.0%~117.35%, 95.0%~105.88%; 加标回收率最终值: (103.5%±15.1), (99.4%±7.92)。
- (5) 六家验证实验室对铬渣标准物质进行测定, 相对误差为 0.60~6.20%, 最终值为 (3.57%±0.036); 六家验证实验室对锌渣标准物质进行测定, 相对误差为 0.20~8.18%, 最终值为 (4.42%±0.052)。
- (6) 该方法具有较好的重复性和再现性, 方法各项特性指标达到预期要求。