

HJ

中华人民共和国国家环境保护标准

HJ 702—2014

固体废物 汞、砷、硒、铋 锑的测定 微波消解/原子荧光法

**Solid Waste—Determination of Mercury, Arsenic, Selenium, Bismuth, Antimony
—Microwave Dissolution/Atomic Fluorescence Spectrometry**

2014-09-02 发布

2014-11-01 实施

环 境 保 护 部 发 布

中华人民共和国环境保护部 公告

2014年 第58号

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》，保护环境，保障人体健康，规范环境监测工作，现批准《水质 黄磷的测定 气相色谱法》等两项标准为国家环境保护标准，并予发布。

标准名称、编号如下：

- 一、《水质 黄磷的测定 气相色谱法》（HJ 701—2014）；
- 二、《固体废物 汞、砷、硒、铋、锑的测定 微波消解/原子荧光法》（HJ 702—2014）。

以上标准自2014年11月1日起实施，由中国环境科学出版社出版，标准内容可在环境保护部网站（bz.mep.gov.cn）查询。

特此公告。

环境保护部
2014年9月2日

目 次

前 言.....	iv
1 适用范围.....	1
2 规范性引用文件.....	1
3 方法原理.....	1
4 试剂和材料.....	1
5 仪器和设备.....	3
6 样品.....	3
7 分析步骤.....	5
8 结果计算与表示.....	6
9 精密度和准确度.....	7
10 质量保证和质量控制.....	8
11 废物处理.....	8
12 注意事项.....	8
附录 A（资料性附录） 方法的精密度和准确度.....	9

前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》和《中华人民共和国固体废物污染环境防治法》，保护环境，保障人体健康，规范固体废物和固体废物浸出液中汞、砷、硒、铋、锑的监测方法，制定本标准。

本标准规定了固体废物和固体废物浸出液中汞、砷、硒、铋、锑的微波消解/原子荧光法测定方法。本标准首次发布。

本标准的附录 A 为资料性附录。

本标准由环境保护部科技标准司组织制订。

本标准起草单位：宁波市环境监测中心。

本标准验证单位：浙江省舟山海洋生态环境监测站、嘉兴市环境保护监测站、湖州市环境保护监测中心站、金华市环境监测中心站、台州市环境监测中心站、宁波市北仑区环境保护监测站。

本标准环境保护部 2014 年 9 月 2 日批准。

本标准自 2014 年 11 月 1 日起实施。

本标准由环境保护部解释。

固体废物 汞、砷、硒、铋、锑的测定

微波消解/原子荧光法

警告：实验中使用的硝酸、盐酸具有挥发性和腐蚀性，操作时应按规定要求佩戴防护用品，溶液配制及样品预处理过程要在通风橱中进行操作。

1 适用范围

本标准规定了固体废物和固体废物浸出液中汞、砷、硒、铋、锑的微波消解/原子荧光测定方法。

本标准适用于固体废物和固体废物浸出液中汞、砷、硒、铋、锑的测定。当固体废物取样品量为 0.5 g 时，本方法汞的检出限为 0.002 $\mu\text{g/g}$ ，测定下限 0.008 $\mu\text{g/g}$ ；砷、硒、铋和锑的检出限为 0.010 $\mu\text{g/g}$ ，测定下限 0.040 $\mu\text{g/g}$ 。当固体废物浸出液取样体积为 40 ml 时，汞的检出限为 0.02 $\mu\text{g/L}$ ，测定下限 0.08 $\mu\text{g/L}$ ；砷、硒、铋、锑的检出限为 0.10 $\mu\text{g/L}$ ，测定下限 0.40 $\mu\text{g/L}$ 。

2 规范性引用文件

本标准引用了下列文件或其中的条款。凡是未注明日期的引用文件，其最新版本适用于本标准。

GB/T 21191 原子荧光光谱仪

HJ/T 20 工业固体废物采样制样技术规范

HJ/T 298 危险废物鉴别技术规范

HJ/T 299 固体废物 浸出毒性浸出方法 硫酸硝酸法

HJ/T 300 固体废物 浸出毒性浸出方法 醋酸缓冲溶液法

HJ 557 固体废物 浸出毒性浸出方法 水平振荡法

3 方法原理

固体废物和浸出液试样经微波消解后，进入原子荧光仪，其中的砷、铋、锑、硒和汞等元素在硼氢化钾溶液还原作用下，生成砷化氢、铋化氢、锑化氢、硒化氢气体和汞原子蒸气。这些气体在氩氢火焰中形成基态原子，在元素灯（汞、砷、硒、铋、锑）发射光的激发下产生原子荧光，原子荧光强度与试样中元素含量成正比。

4 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准的优级纯试剂，实验用水为蒸馏水。

4.1 盐酸： $\rho(\text{HCl})=1.19\text{ g/ml}$ 。

4.2 硝酸： $\rho(\text{HNO}_3)=1.42\text{ g/ml}$ 。

4.3 氢氧化钾（KOH）。

4.4 硼氢化钾（ KBH_4 ）。

4.5 盐酸溶液：5+95（V/V）。

量取 25 ml 盐酸 (4.1) 用蒸馏水稀释至 500 ml。

4.6 盐酸溶液: 1+1 (V/V)。

量取 500 ml 盐酸 (4.1) 用蒸馏水稀释至 1 000 ml。

4.7 硫脲 (CH₄N₂S): 分析纯。

4.8 抗坏血酸 (C₆H₈O₆): 分析纯。

4.9 还原剂

4.9.1 硼氢化钾 (KBH₄) 溶液 A: $\rho=10\text{g/L}$ 。

称取 0.5g 氢氧化钾 (4.3) 放入盛有 100 ml 蒸馏水的烧杯中, 玻璃棒搅拌待完全溶解后再加入称好的 1.0g 硼氢化钾 (4.4), 搅拌溶解。此溶液当日配制, 用于测定汞。

4.9.2 硼氢化钾 (KBH₄) 溶液 B: $\rho=20\text{g/L}$ 。

称取 0.5g 氢氧化钾 (4.3) 放入盛有 100 ml 蒸馏水的烧杯中, 玻璃棒搅拌待完全溶解后再加入称好的 2.0g 硼氢化钾 (4.4), 搅拌溶解。此溶液当日配制, 用于测定砷、硒、铋、锑。

注 1: 也可以用氢氧化钠、硼氢化钠配制硼氢化钠溶液。

4.10 硫脲和抗坏血酸混合溶液。

称取硫脲 (4.7)、抗坏血酸 (4.8) 各 10g, 用 100 ml 蒸馏水溶解, 混匀, 当日配制。

4.11 汞 (Hg) 标准溶液

4.11.1 汞标准固定液 (简称固定液)。

将 0.5g 重铬酸钾溶于 950 ml 蒸馏水中, 再加入 50 ml 硝酸 (4.2), 混匀。

4.11.2 汞标准贮备液: $\rho=100.0\text{ mg/L}$ 。

购买市售有证标准物质/有证标准样品, 或称取在硅胶干燥器中放置过夜的氯化汞 (HgCl₂) 0.1354g, 用适量蒸馏水溶解后移至 1 000 ml 容量瓶中, 最后用固定液 (4.11.1) 定容至标线, 混匀。

4.11.3 汞标准中间液: $\rho=1.00\text{ mg/L}$ 。

移取汞标准贮备液 (4.11.2) 5.00 ml, 置于 500 ml 容量瓶中, 加入 50 ml 盐酸溶液 (4.6), 用固定液 (4.11.1) 定容至标线, 混匀。

4.11.4 汞标准使用液: $\rho=10.0\text{ }\mu\text{g/L}$ 。

移取汞标准中间液 (4.11.3) 5.00 ml, 置于 500 ml 容量瓶中, 加入 50 ml 盐酸溶液 (4.6), 用固定液 (4.11.1) 定容至标线, 混匀。用时现配。

4.12 砷 (As) 标准溶液

4.12.1 砷标准贮备液: $\rho=100.0\text{ mg/L}$ 。

购买市售有证标准物质/有证标准样品, 或称取 0.1320g 经过 105℃干燥 2h 的优级纯三氧化二砷 (As₂O₃) 溶解于 5 ml 1 mol/L 氢氧化钠溶液中, 用 1 mol/L 盐酸溶液中和至酚酞红色褪去, 移入 1 000 ml 容量瓶中, 用蒸馏水定容至标线, 混匀。

4.12.2 砷标准中间液: $\rho=1.00\text{ mg/L}$ 。

移取砷标准贮备液 (4.12.1) 5.00 ml, 置于 500 ml 的容量瓶中, 加入 100 ml 盐酸溶液 (4.6), 用蒸馏水定容至标线, 混匀。

4.12.3 砷标准使用液: $\rho=100.0\text{ }\mu\text{g/L}$ 。

移取砷标准中间液 (4.12.2) 10.00 ml, 置于 100 ml 容量瓶中, 加入 20 ml 盐酸溶液 (4.6), 用蒸馏水定容至标线, 混匀。用时现配。

4.13 硒 (Se) 标准溶液

4.13.1 硒标准贮备液: $\rho=100.0\text{ mg/L}$ 。

购买市售有证标准物质/有证标准样品, 或称取 0.1000 g 高纯硒粉, 置于 100 ml 烧杯中, 加 20 ml 硝酸 (4.2) 低温加热溶解后冷却至室温, 移入 1 000 ml 容量瓶中, 用蒸馏水定容至标线, 混匀。

4.13.2 硒标准中间液: $\rho=1.00\text{ mg/L}$ 。

移取硒标准贮备溶液 (4.13.1) 5.00 ml, 置于 500 ml 的容量瓶中, 加入 200 ml 盐酸溶液 (4.6), 用蒸馏水定容至标线, 混匀。

4.13.3 硒标准使用液: $\rho=100.0 \mu\text{g/L}$ 。

移取硒标准中间液 (4.13.2) 10.00 ml, 置于 100 ml 容量瓶中, 加入 40 ml 盐酸溶液 (4.6), 用蒸馏水定容至标线, 混匀。用时现配。

4.14 铋 (Bi) 标准溶液

4.14.1 铋标准贮备液: $\rho=100.0 \text{ mg/L}$ 。

购买市售有证标准物质/有证标准样品, 或称取高纯金属铋 0.100 0 g, 置于 100 ml 烧杯中, 加 20 ml 硝酸 (4.2), 低温加热至溶解完全, 冷却, 移入 1 000 ml 容量瓶中, 用蒸馏水定容至标线, 混匀。

4.14.2 铋标准中间液: $\rho=1.00 \text{ mg/L}$ 。

移取铋标准贮备液 (4.14.1) 5.00 ml, 置于 500 ml 的容量瓶中, 加入 100 ml 盐酸溶液 (4.6), 用蒸馏水定容至标线, 混匀。

4.14.3 铋标准使用液: $\rho=100.0 \mu\text{g/L}$ 。

移取铋标准中间液 (4.14.2) 10.00 ml, 置于 100 ml 容量瓶中, 加入 20 ml 盐酸溶液 (4.6), 用蒸馏水定容至标线, 混匀。用时现配。

4.15 锑 (Sb) 标准溶液

4.15.1 锑标准贮备液: $\rho=100.0 \text{ mg/L}$ 。

购买市售有证标准物质/有证标准样品, 或称取 0.1197g 经过 105°C 干燥 2h 的三氧化二锑 (Sb_2O_3) 溶于 80 ml 盐酸 (4.1) 中, 转入 1 000 ml 容量瓶中, 补加 120 ml 盐酸 (4.1), 用蒸馏水定容至标线, 混匀。

4.15.2 锑标准中间液: $\rho=1.00 \text{ mg/L}$ 。

移取锑标准贮备液 (4.15.1) 5.00 ml, 置于 500 ml 的容量瓶中, 加入 100 ml 盐酸溶液 (4.6), 用蒸馏水定容至标线, 混匀。

4.15.3 锑标准使用液: $\rho=100.0 \mu\text{g/L}$ 。

移取 10.00 ml 锑标准中间液 (4.15.2), 置于 100 ml 容量瓶中, 加入 20 ml 盐酸溶液 (4.6), 用蒸馏水定容至标线, 混匀。用时现配。

4.16 载气和屏蔽气: 氩气 (纯度 $\geq 99.99\%$)。

4.17 慢速定量滤纸。

5 仪器和设备

5.1 原子荧光光谱仪: 仪器性能指标应符合 GB/T 21191 的规定。

5.2 元素灯 (汞、砷、硒、铋、锑)。

5.3 微波消解仪: 具有温度控制和程序升温功能, 温度精度可达 $\pm 2.5^\circ\text{C}$ 。

5.4 天平: 精度为 0.01 g。

5.5 分析天平: 精度为 0.0001 g。

5.6 一般实验室常用仪器和设备。

6 样品

6.1 采集与保存

按照 HJ/T 20 和 HJ/T 298 的相关规定进行固体废物样品的采集和保存。

6.2 样品制备

6.2.1 固体废物

按照 HJ/T 20 的相关规定进行固体废物样品的制备。对于固体废物或黏稠状的污泥样品，准确称取 10 g 样品 (m_1 ，精确至 0.01 g)，自然风干或冷冻干燥，再次称重 (m_2 ，精确至 0.01 g)，研磨，全部过 100 目筛备用。

6.2.2 固体废物浸出液

按照 HJ 557、HJ/T 299、HJ/T 300 的相关规定进行浸出液的制备。

6.3 试样的制备

6.3.1 固体废物试样

对于固态样品，使用分析天平 (5.5) 准确称取过筛后的样品 (6.2.1) 0.5 g (m_3)，对于液态或半固态样品直接称取样品 0.5 g (m_3)，精确至 0.000 1 g。将试样置于溶样杯中，用少量蒸馏水润湿。在通风橱中，先加入 6 ml 盐酸 (4.1)，再慢慢加入 2 ml 硝酸 (4.2)，使样品与消解液充分接触。若有剧烈的化学反应，待反应结束后再将溶样杯置于消解罐中密封。将消解罐装入消解罐支架后放入微波消解仪中，按表 1 推荐的升温程序进行微波消解。消解结束，待罐内温度降至室温后，在通风橱中取出、放气，打开。判断消解是否完全，溶液是否澄清，若不澄清需进一步消解。

表 1 固体废物的微波消解升温程序

步骤	升温时间/min	目标温度/℃	保持时间/min
1	5	100	2
2	5	150	3
3	5	180	25

用慢速定量滤纸 (4.17) 将消解后溶液过滤至 50 ml 容量瓶中，用蒸馏水淋洗溶样杯及沉淀至少 3 次。将所有淋洗液并入容量瓶中，用蒸馏水定容至标线，混匀。

6.3.2 固体废物浸出液试样

移取固体废物浸出液 40.0 ml 置于 100 ml 溶样杯中，在通风橱中加入 3 ml 盐酸 (4.1) 和 1 ml 硝酸 (4.2)，混匀。若反应剧烈或有大量气泡溢出，待反应结束后再将溶样杯置于消解罐中密封。将消解罐装入消解罐支架后放入微波消解仪中，按表 2 推荐的升温程序进行微波消解。消解结束后，按照 6.3.1 取出、放气、打开消解罐。

表 2 固体废物浸出液的微波消解升温程序

步骤	升温时间/min	目标温度/℃	保持时间/min
1	5	100	5
2	5	170	15

将试液转移至 50 ml 容量瓶中，用蒸馏水淋洗溶样杯、杯盖 (至少 3 次)，将淋洗液并入容量瓶中，用蒸馏水定容至标线，混匀。

6.4 试料的制备

6.4.1 固体废物试料

分取 10.0 ml 试液 (6.3.1) 置于 50 ml 容量瓶中，不同元素按表 3 的量加入盐酸 (4.1)、硫脲和抗坏血酸混合溶液 (4.10)，用蒸馏水定容至标线，混匀，室温放置 30 min (室温低于 15℃ 时，置于 30℃ 水浴中保温 30 min)，待测。

表3 定容 50 ml 时试剂加入量

单位: ml

名称	汞	砷、铋、锑	硒
盐酸 (4.1)	2.5	5.0	10.0
硫脲和抗坏血酸混合溶液 (4.10)	—	10.0	—

6.4.2 固体废物浸出液试料

分取 10.0 ml 试液 (6.3.2) 置于 50 ml 容量瓶中, 不同元素按表 3 的量加入盐酸 (4.1)、硫脲和抗坏血酸混合溶液 (4.10), 用蒸馏水定容至标线, 混匀, 室温放置 30 min (室温低于 15℃ 时, 置于 30℃ 水浴中保温 30 min), 待测。

7 分析步骤

7.1 仪器参考条件

开机预热待仪器稳定后, 按照原子荧光仪的使用说明书设定灯电流、负高压、载气流量、屏蔽气流量等工作参数, 通常采用的参数见表 4。

表4 仪器参数

元素名称	灯电流/mA	负高压/V	原子化器温度/℃	载气流量/(ml/min)	屏蔽气流量/(ml/min)
汞	15~40	230~300	200	400	800~1 000
砷	40~80	230~300	200	300~400	800
硒	40~80	230~300	200	350~400	600~1 000
铋	40~80	230~300	200	300~400	800~1 000
锑	40~80	230~300	200	200~400	400~700

7.2 校准

7.2.1 校准系列的制备

7.2.1.1 汞的校准系列

分别移取 0、0.50、1.00、2.00、3.00、4.00、5.00 ml 汞标准使用液 (4.11.4) 于一组 50 ml 容量瓶中, 分别加入 2.5 ml 盐酸 (4.1), 用蒸馏水定容至标线, 混匀。

7.2.1.2 砷的校准系列

分别移取 0、0.50、1.00、2.00、3.00、4.00、5.00 ml 砷标准使用液 (4.12.3) 于一组 50 ml 容量瓶中, 分别加入 5.0 ml 盐酸 (4.1)、10 ml 硫脲和抗坏血酸混合溶液 (4.10), 室温放置 30 min (室温低于 15℃ 时, 置于 30℃ 水浴中保温 30 min), 用蒸馏水定容至标线, 混匀。

7.2.1.3 硒的校准系列

分别移取 0、0.50、1.00、2.00、3.00、4.00、5.00 ml 硒标准使用液 (4.13.3) 于一组 50 ml 容量瓶中, 分别加入 10 ml 盐酸 (4.1), 室温放置 30 min (室温低于 15℃ 时, 置于 30℃ 水浴中保温 30 min), 用蒸馏水定容至标线, 混匀。

7.2.1.4 铋的校准系列

分别移取 0、0.50、1.00、2.00、3.00、4.00、5.00 ml 铋标准使用液 (4.14.3) 于一组 50 ml 容量瓶中, 分别加入 5.0 ml 盐酸 (4.1)、10 ml 硫脲和抗坏血酸混合溶液 (4.10), 用蒸馏水定容至标线, 混匀。

7.2.1.5 锑的校准系列

分别移取 0、0.50、1.00、2.00、3.00、4.00、5.00 ml 锑标准使用液 (4.15.3) 于一组 50 ml 容量瓶中, 分别加入 5.0 ml 盐酸 (4.1)、10 ml 硫脲和抗坏血酸混合溶液 (4.10), 室温放置 30 min (室温低于

HJ 702—2014

15℃时，置于 30℃水浴中保温 30 min)，用蒸馏水定容至标线，混匀。

汞、砷、硒、铋、锑的校准系列溶液浓度见表 5，该系列浓度适用于一般样品的测定。

7.2.2 绘制校准曲线

以硼氢化钾溶液（4.9.1 或 4.9.2）为还原剂、盐酸溶液（4.5）为载流，浓度由低到高依次测定表 5 中各元素校准系列溶液。用扣除零浓度空白的校准系列原子荧光强度为纵坐标，溶液中相对应的元素浓度（ $\mu\text{g/L}$ ）为横坐标，绘制校准曲线。

表 5 各元素校准系列溶液浓度

单位： $\mu\text{g/L}$

元素	标准系列						
汞	0.00	0.10	0.20	0.40	0.60	0.80	1.00
砷	0.00	1.00	2.00	4.00	6.00	8.00	10.00
硒	0.00	1.00	2.00	4.00	6.00	8.00	10.00
铋	0.00	1.00	2.00	4.00	6.00	8.00	10.00
锑	0.00	1.00	2.00	4.00	6.00	8.00	10.00

7.3 空白试验

按 6.3 至 6.4 的步骤制备空白样品，按 7.4 的步骤进行测定。

7.4 测定

将制备好的试料与绘制校准曲线相同仪器分析条件进行测定。

8 结果计算与表示

8.1 固体废物测试的结果计算

8.1.1 固态和黏稠状的污泥固体废物

固体废物中元素（汞、砷、硒、铋、锑）的含量 w （ $\mu\text{g/g}$ ）按照式（1）进行计算：

$$w = \frac{(\rho - \rho_0) \times V_0 \times V_2}{m_3 \times V_1} \times \frac{m_2}{m_1} \times 10^{-3} \quad (1)$$

式中： w ——固体废物中元素的含量， $\mu\text{g/g}$ ；

ρ ——由校准曲线上查得测定试液中元素的浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

ρ_0 ——实验室空白溶液测定浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

V_0 ——微波消解后试液的定容体积，ml；

V_1 ——分取试液的体积，ml；

V_2 ——分取后测定试液的定容体积，ml；

m_1 ——固体样品的质量，g；

m_2 ——干燥后固体样品的质量，g；

m_3 ——研磨过筛后试样的质量，g。

8.1.2 液态和半固态（黏稠状污泥除外）固体废物

固体废物中元素（汞、砷、硒、铋、锑）的含量 w （ $\mu\text{g/g}$ ）按照式（2）进行计算：

$$w = \frac{(\rho - \rho_0) \times V_0 \times V_2}{m_3 \times V_1} \times 10^{-3} \quad (2)$$

式中： w ——固体废物中元素的含量， $\mu\text{g/g}$ ；

- ρ ——由校准曲线上查得测定试液中元素的浓度, $\mu\text{g/L}$;
 ρ_0 ——实验室空白溶液测定浓度, $\mu\text{g/L}$;
 V_0 ——微波消解后试液的定容体积, ml;
 V_1 ——分取试液的体积, ml;
 V_2 ——分取后测定试液的定容体积, ml;
 m_3 ——称取样品的质量, g。

8.2 固体废物浸出液测试的结果计算

固体废物浸出液中元素(汞、砷、硒、铋、锑)的浓度 ρ ($\mu\text{g/L}$)按照式(3)计算:

$$\rho = \frac{(\rho_1 - \rho_0) \times V_0}{V} \times \frac{V_2}{V_1} \quad (3)$$

式中: ρ ——固体废物浸出液中元素(汞、砷、硒、铋、锑)的浓度, $\mu\text{g/L}$;

ρ_1 ——由校准曲线上查得测定试液中元素的浓度, $\mu\text{g/L}$;

ρ_0 ——实验室空白溶液测定浓度, $\mu\text{g/L}$;

V ——微波消解时移取浸出液的体积, ml;

V_0 ——微波消解后试液定容体积, ml;

V_1 ——分取试液的体积, ml;

V_2 ——分取后测定试液的定容体积, ml。

8.3 结果表示

对于固体废物,当测试计算结果小于 $1 \mu\text{g/g}$ 时保留小数点后3位,大于或等于 $1 \mu\text{g/g}$ 时保留3位有效数字。

对于固体废物浸出液,当测试计算结果小于 $10 \mu\text{g/L}$ 时保留小数点后2位,大于或等于 $10 \mu\text{g/L}$ 时保留3位有效数字。

9 精密度和准确度

9.1 精密度

6家实验室对含汞、砷、硒、铋、锑的固体废物统一标准样品进行了测试,实验室内相对标准偏差分别为1.1%~10%, 0.6%~12%, 0.8%~7.9%, 1.1%~7.9%, 1.2%~9.7%;实验室间相对标准偏差分别为4.5%~10.9%, 4.3%~7.0%, 6.2%~11.5%, 5.0%~5.1%, 5.5%~13.2%;重复性限分别为0.002~0.004 $\mu\text{g/g}$, 0.41~1.34 $\mu\text{g/g}$, 0.007~0.02 $\mu\text{g/g}$, 0.15~0.26 $\mu\text{g/g}$, 0.03~0.96 $\mu\text{g/g}$;再现性限分别为0.004~0.006 $\mu\text{g/g}$, 0.69~3.54 $\mu\text{g/g}$, 0.02~0.07 $\mu\text{g/g}$, 0.14~0.47 $\mu\text{g/g}$, 0.07~0.96 $\mu\text{g/g}$;

6家实验室对含汞、砷、硒、铋、锑的实际固体废物浸出液样品进行了测试,实验室内相对标准偏差分别为0.7%~3.9%, 0.1%~3.0%, 0.6%~5.4%, 0.2%~7.0%, 0.4%~6.5%;实验室间相对标准偏差分别为5.8%~8.7%, 2.2%~3.5%, 7.1%~9.0%, 1.0%~1.3%, 4.2%~4.3%;重复性限分别为0.06~0.27 $\mu\text{g/L}$, 1.54~2.71 $\mu\text{g/L}$, 0.78~0.79 $\mu\text{g/L}$, 0.01~0.67 $\mu\text{g/L}$, 1.45~2.07 $\mu\text{g/L}$;再现性限分别为0.18~0.94 $\mu\text{g/L}$, 2.93~5.99 $\mu\text{g/L}$, 1.48~2.51 $\mu\text{g/L}$, 1.10~2.47 $\mu\text{g/L}$, 3.79~7.80 $\mu\text{g/L}$ 。

精密度数据详见附表A.1和附表A.2。

9.2 准确度

6家实验室对含汞、砷、硒、铋、锑的固体废物统一标准样品进行了测试，相对误差分别为-18.1%~9.1%，-9.7%~10.0%，-20.0%~17.5%，-12.3%~7.7%，-15.8%~15.8%。

6家实验室对含汞、砷、硒、铋、锑的实际固体废物浸出液加标样品进行了测试，加标回收率分别为92.0%~111%，93.3%~109%，91.0%~105%，91.5%~102%，94.0%~109%。

准确度数据详见附表 A.1 和附表 A.2。

10 质量保证和质量控制

10.1 每批样品应做空白试验，其测定结果应低于方法测定下限。

10.2 每批样品应至少测定 10% 的平行样（样品数量少于 10 个时至少测定 1 个平行样），两次测定结果误差不超过 20%。

10.3 每批样品应至少做 10% 加标回收试验（样品数量少于 10 个至少做一个），加标回收率应为 70%~130%。

10.4 每批样品测定至少做 1 个有证标准物质/有证标准样品。

10.5 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。

11 废物处理

实验过程中产生的废液和废物，不可随意倾倒，应置于密闭容器中保存，委托相关有资质的单位进行处理。

12 注意事项

实验所用的玻璃器皿均需用 (1+1) 硝酸溶液浸泡 24 h 后，依次用自来水、蒸馏水洗净后方可使用。

附录 A
(资料性附录)
方法的精密度和准确度

6家实验室分别测定的精密度和准确度试验汇总结果，见附表 A.1 和附表 A.2。

附表 A.1 固体废物 方法精密度和准确度

元素名称	含量/ ($\mu\text{g/g}$)	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 / ($\mu\text{g/g}$)	再现性限 R / ($\mu\text{g/g}$)	相对误差/ %	相对误差 最终值/%
汞	0.011	4.1~10	10.9	0.002	0.004	-18.1~9.1	-1.5 \pm 24.1
	0.038	1.1~6.0	4.5	0.004	0.006	-5.4~8.1	2.2 \pm 9.2
	0.016	2.6~9.4	6.1	0.003	0.004	-6.2~6.2	1.0 \pm 12.2
砷	1.99	0.6~12	7.0	0.61	0.69	-7.5~10.0	1.0 \pm 14.2
	17.7	1.2~4.4	6.5	1.34	3.54	-9.7~5.0	-1.5 \pm 12.7
	10.6	1.0~1.9	4.3	0.41	1.28	-6.5~5.6	-0.9 \pm 8.6
硒	0.039	2.6~7.9	11.5	0.007	0.07	-20.0~17.5	3.8 \pm 26.6
	0.146	2.0~7.7	10.8	0.02	0.04	-13.3~13.3	2.2 \pm 20.3
	0.095	0.8~4.2	6.2	0.009	0.02	-6.4~7.5	1.1 \pm 11.5
铋	0.054	2.2~7.9	5.0	0.15	0.14	-12.3~7.0	-3.8 \pm 14.3
	3.03	1.1~4.9	5.1	0.26	0.47	-4.7~7.7	1.4 \pm 9.4
锑	0.182	1.4~7.1	13.2	0.03	0.07	-15.8~15.8	0.8 \pm 26.8
	2.60	1.2~5.4	5.5	0.96	0.96	-12.2~3.8	-3.2 \pm 9.0
	0.928	1.7~9.7	8.6	0.14	0.26	-12.0~7.0	-4.9 \pm 18.6

附表 A.2 固体废物浸出液 方法精密度和准确度

元素名称	浓度/ ($\mu\text{g/L}$)	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 / ($\mu\text{g/L}$)	加标回 收率/%	加标回收率 最终值/%
汞	1.01	1.0~3.5	5.8	0.06	0.18	92.0~108	98.3 \pm 12.2
	3.94	0.7~3.9	8.7	0.27	0.94	92.0~111	98.8 \pm 14.5
砷	35.8	0.1~3.0	2.2	1.54	2.93	93.5~109	98.0 \pm 11.0
	59.8	0.6~2.8	3.5	2.71	5.99	93.3~101	95.2 \pm 7.56
硒	5.12	0.6~4.8	9.0	0.78	1.48	92.0~98.3	96.2 \pm 5.00
	12.1	0.6~5.4	7.1	0.79	2.51	91.0~105	96.9 \pm 9.54
铋	25.0	0.4~7.0	1.3	0.67	1.10	91.5~102	96.6 \pm 8.82
	59.8	0.2~2.6	1.0	0.01	2.47	94.6~101	95.2 \pm 5.00
锑	29.6	1.3~6.5	4.3	1.45	3.79	94.0~109	99.2 \pm 10.4
	63.7	0.4~3.3	4.2	2.07	7.80	94.4~107	99.8 \pm 11.5