

附件九：

《固体废物 六价铬的测定 碱消解-火焰原子
吸收分光光度法》

（征求意见稿）

编制说明

《固体废物 六价铬的测定 碱消解-火焰原子吸收分光光度法》

标准编制组

二〇一二年五月

项目名称：固体废物 六价铬的测定 碱消解-火焰原子吸收分光光度法

项目统一编号：1111

承担单位：上海市环境监测中心

编制组主要成员：谢争、周勤、徐非、马微、朱林珍、季蕴佳、王琳

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. 任务来源	1
1.2. 工作过程	1
2. 标准制订的必要性分析	2
2.1. 六价铬的基本理化性质和环境危害	2
2.2. 相关环保标准和环保工作的需要	3
2.3. 六价铬污染物分析方法的最新进展	3
3. 国内外相关分析方法研究	4
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
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	5
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
5.3. 试剂和材料	7
5.4. 仪器和设备	8
5.5. 样品	9
5.6. 分析步骤	9
5.7. 校准	12
5.8. 方法检出限和测定下限试验	14
5.9. 精密度试验	14
5.10. 准确度试验	15
5.11. 实际样品加标回收率测定	15
5.12. 结果计算与表示	15
5.13. 质量保证和质量控制	16
5.14. 废物处理	17
6. 方法验证	17
6.1. 方法验证方案	17
6.2. 方法验证过程	17
6.3. 方法验证数据取舍	18
7. 参考文献	18
附件一	19

方法验证报告	19
1、原始测试数据	20
2、方法验证数据汇总	32
3、方法验证结论	33

《固体废物 六价铬的测定 碱消解- 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

为了进一步完善国家环境保护标准体系，给环境保护执法和监督管理提供依据，国家环境保护部发布了《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《固体废物 六价铬的测定 碱消解-原子吸收分光光度法》标准制修订项目计划，项目统一编号为 1111，标准制订承担单位为上海市环境监测中心。

1.2. 工作过程

（1）成立标准编制组

2009 年 7 月，上海市环境监测中心接到制订《固体废物 六价铬的测定 碱消解-原子吸收分光光度法》的任务后，立即成立了标准编制组展开标准的制订工作。小组成员包括从事多年化学法和原子吸收光度法测定金属元素分析工作的同志。

（2）查阅国内外相关标准和文献资料

2009 年 7 月，本标准编制组成员根据国家环保标准值修订工作管理办法的相关规定，检索、查阅了国内外相关文献，收集相关分析方法、了解检测动态的进展以及相关质量标准和排放标准。

（3）研究建立标准方法，进行方法验证试验

2009 年 8 月~2010 年 3 月，标准编制组按照计划任务书的程序、标准制定的要求，参考相关文献进行方法前处理条件的筛选与优化、分析条件与手段的确定和仪器条件的确定、方法检出限的确认、准确度的测定、精密度的初步测试等大量的实验研究，确定了最佳实验条件。对方法程序初步论证后，编写了《固体废物 六价铬的测定 碱消解-原子吸收分光光度法》开题报告及《固体废物 六价铬的测定 碱消解-原子吸收分光光度法 标准文本（草案）》。

（4）组织专家进行开题论证，确定标准制定的技术路线和制订原则

2010 年 4 月 1 日，在环保部科技标准司于北京组织的专家论证会上通过了本标准开题论证和标准草案，论证委员会提出了对标准名称的修改，认为：火焰原子吸收光度法的检测条件已可满足本方法检出限及固体废物中六价铬监测的全部要求，故将标准名称改为《固体废物 六价铬的测定 碱消解-火焰原子吸收分光光度法》，明确了标准制定的技术路线和制订原则。

（5）方法验证工作

2010年4月~2010年5月,结合开题论证意见并按照开题论证报告工作进程要求,进一步进行方法研究,2010年6月始,组织了有代表性、有资质的六家实验室进行验证,于2010年12月收回了全部的验证报告,在此基础上进行了数据的汇总和分析整理工作,并于2010年12月底编写完成了《固体废物 六价铬的测定 碱消解-火焰原子吸收分光光度法》验证汇总报告。

(6) 编写标准征求意见稿和编制说明

2010年12月底,编写完成《固体废物 六价铬的测定 碱消解-火焰原子吸收分光光度法》标准征求意见稿及编制说明。

2. 标准制订的必要性分析

2.1. 六价铬的基本理化性质和环境危害

2.1.1 固体废物的概念

《危险废物鉴别标准通则》GB5085.7—2007中指出,固体废物(Solid Waste)是指在生产、生活和其它活动中产生的丧失原有利用价值或者虽未丧失利用价值但被抛弃或放弃的固态、半固态和置于容器中的气态的物品、物质以及法律、行政法规规定纳入固体废物管理的物品物质。

《工业固体废物采样制样技术规范》(HJ/T20—1998)中指出:工业固体废物是指在工业、交通等生产活动中产生的固体废物。它又分为:一般性固体废物与危险性固体废物。六价铬为危险性固体废物的主要指标之一。

美国《资源保护和回收法》(RCRA)中指出,任何来自废水处理厂、水供给处理厂或者污染大气控制设施产生的垃圾、废渣、污泥,以及来自工业、商业、矿业和农业生产以及团体活动产生的其它丢弃的物质,包括固态、液态、半固态或装在容器内的气态物质,均属于固体废物。

2.1.2 六价铬的理化性质

铬是环境污染和影响人类健康的重要元素之一。不同价态的铬会产生不同的生理作用。Cr(VI)由于其氧化性和对皮肤的高渗透性,毒害很大,被确认为致癌物。

对具有毒性与化学反应性的含铬废物,检测六价铬指标是至关重要的。六价铬一般以 CrO_4^{2-} 、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 、 HCrO_4^- 三种阴离子形式存在。

2.1.3 六价铬的环境危害

六价铬有较强的毒性,通常认为其毒性比三价铬高100倍,并易被人体吸收且在体内蓄积,能致癌。因此我国已把六价铬规定为实施总量控制的指标之一。

六价铬化合物在我们的日常生活中广泛存在,固体废物排放中六价铬的主要来源是:毛皮鞣制及制品加工、铁合金冶炼、含铬矿石的加工、金属塑料电镀、皮革鞣制、印染、印刷等行业排放的污水,主要是电镀废水、露天堆放的铬渣、电镀污泥等形成了六价铬污染的重大隐患。铬渣的危害主要是渣中的六价铬引起的,铬渣长期堆放不加处理,造成铬渣中的六价铬经雨淋溶于水中,进入地表水中或渗入地下,将会污染水源和土壤,危害农田,损害人畜和其它生物。对人体而言,摄入过量的六价铬能夺取血液中的部分氧,致使红细胞失去携

氧机能，造成窒息，对人体具有致突变和致癌等作用。六价铬有强氧化作用，所以慢性中毒往往以局部损害开始逐渐发展到不可救药。

2.2. 相关环保标准和环保工作的需要

(1) 随着化学工业和电镀业的快速发展，产生的固体废物种类越来越多，数量越来越大，如何判断排放的固体废物中是否含有六价铬，其含量是多少，就必须建立固体废物中六价铬的最适标准分析方法。

目前，国内现行的涉及固体废物中六价铬的排放标准有：

各类排放标准	土壤环境质量标准值		城镇垃圾农用控制标准	危险废物毒性标准浸出毒性鉴别	生活垃圾填埋污染控制标准	
标准号	GB15618-1995		GB8172-1987	GB5085.3-2007	GB16889-2008	
级别 (PH 值)	水田	旱地	300	5.00	1.50	
一级 ≤	90	90				
二级 ≤	<6.5	250				150
	6.5~7.5	300				200
	>7.5	350				250
三级 ≤	400	300				
浓度单位	mg/kg		mg/kg	mg/L	mg/L	

(2) 《工业固体废物采样制样技术规范》(HJ/T20—1998)中指出六价铬为危险性固体废物的主要指标之一，隶属我国现阶段环境保护重点治理工作之范畴，因此随着我国经济的发展，矿产过度开采，电镀钢铁等行业产业链的增长，相关废物排放造成的污染形势日益严峻，为了配套现行环境质量和固体废物排放标准，制修订切实可行、准确精密的六价铬前处理—分析标准方法以对固体废物中的六价铬进行精确的监测和控制，为固体废物的无害化、减量化、资源化处理提供有力的数据保障势在必行。

2.3. 六价铬污染物分析方法的最新进展

(1) 目前国内对固体废物中六价铬使用较多的针对性测定方法为分析浸出液中六价铬的硫酸亚铁铵滴定法和二苯碳酰二肼分光光度法。而唯一适用于固体废物(固相)直接溶出以分析其中六价铬的仅为 EPA3060A 及 GB5085.3-2007《危险废物鉴别标准》(附录 T)，但其分析均依据《GB/T15555.4-1995 固体废物六价铬的测定，二苯碳酰二肼分光光度法(浸出液)》法，前处理后的消解溶液往往呈较深黄色，该色系对分光光度法相应波长下的比色造成较大干扰，从而使测定结果产生显著误差。

(2) 因而碱消解-原子吸收分光光度法是以恒温加热磁力搅拌器为最新碱消解设备，直接溶出固体废物中六价铬作为本标准方法的基础：即在规定的温度和时间，将样品在 Na₂CO₃/NaOH 溶液中进行消解。在碱性提取环境中，Cr(VI)的还原和 Cr(III)的氧化的可能性都被降到最小，从而最大限度地保证消解后的待测试料中的铬以六价铬的形态存在。

同时，本标准采用火焰-原子吸收分光光度法分析测定消解液中的六价铬，有效避免了因消解液经常呈黄色而对二苯碳酰二肼分光光度法造成的比色干扰，有效地提高了分析结果的可靠性、准确性。

由此可见,质量保证手段完善的传统分析方法—原子吸收分光光度法与现代最适前处理方法—碱消解法的有效结合具有深远意义。因此,我单位采用《固体废物 六价铬的测定 碱消解-火焰原子吸收分光光度法》制订本标准,使之成为精密度、准确度和检出限等质控参数能够满足相关方法及国内外相关质量标准要求的最适监测分析方法。

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

美国 EPA 对固体废物(固相)中六价铬标准分析方法的研究也在不断的建立和完善,最适前处理方法存在于《EPA 3060A》中。《USEPA 3060A 美国环保署碱性消解浸取六价铬方法(固相)》是一种碱式消解程序,可用来萃取土壤,沉积物、淤泥和类似的废弃物的溶液,吸收液和沉淀中的六价铬。在碱性条件下进行萃取,六价铬的损失和自然三价铬氧化会降至最少,从而使分析过程具有强抗干扰能力,能够较大幅度地提高分析的准确度。但《EPA 3060A》以二苯碳酰二肼分光光度法为分析手段,在碱消解前处理过程中,因溶出液基本有色且基本均为黄色,从而对相应波长下的比色造成较大干扰,使测定结果产生误差,令分析准确度相应减小。

3.2. 国内相关分析方法研究

在国内现行的监测分析方法中,常规分析方法依据为《GB15555.7-1995 固体废物 六价铬的测定 硫酸亚铁铵滴定法(浸出液)》、《GB/T15555.4-1995 固体废物六价铬的测定,二苯碳酰二肼分光光度法(浸出液)》,均仅适用于浸出液中六价铬测定,存在对固体废物中六价铬(固相)的分析局限。

最新的固体废物中六价铬前处理标准 GB5085.3-2007《危险废物鉴别标准》(附录 T)的分析方法为《GB/T15555.4-1995 固体废物六价铬的测定,二苯碳酰二肼分光光度法》,消解液的颜色会使比色分析造成显著性误差。因此,急需建立固体废物(固相)中六价铬的最佳分析检测方法。

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) 环境监测分析方法的制(修)订应符合《国家环境保护标准制修订工作管理办法》;

(2) 环境监测分析方法的制(修)订应符合 GB/T20001.4-2001《标准编写规则 第4部分:化学分析方法》;

(3) 环境监测分析方法的制(修)订应符合 HJ / T168 -2004《环境监测分析方法标准制订导则》;

(4) 本标准参考国内外相关标准分析方法中的有效内容,结合国内实验室的分析现状,使制定后的标准方法能够满足相关环保标准和环保工作的要求,满足相关实验室的要求,确保方法标准的科学性、先进性和普遍适用性。

4.2. 标准制修订的技术路线

(1) 目前常用的固体废物中六价铬的测定方法为仅适用于浸出液的.《GB15555.7-1995 固体废物 六价铬的测定 硫酸亚铁铵滴定法》(浸出液)、《GB/T15555.4-1995 固体废物 六价铬的测定 二苯碳酰二肼分光光度法》(浸出液)两个标准法,而对固体废物中固相六价铬有针对性的检测方法——《EPA 3060A》与危险废物鉴别标准《GB5085.3-2007》附录 T:六价铬的测定(前处理——碱消解法)均是以二苯碳酰二肼分光光度法(《GB/T15555.4-1995》)作为消解液中六价铬的定量检测手段。因此经过碱消解的前处理后消解液往往呈较深黄色对分光光度法比色造成很大干扰使测定结果产生误差的测定局限性是显而易见、影响极大的。

因而本方法的技术优势在于以碱消解法进行前处理有效去除三价铬氧化从而使分析过程具有强抗干扰能力的基础上,利用铬基态原子对 357.9nm 的共振线产生吸收的特性,采用原子吸收分光光度法(火焰法)测定固废物质中的六价铬,以有效避免因消解液有色而对分光光度法造成的比色干扰,有效提高分析结果的可靠性、准确性。并具有灵敏度高、操作简便、适用范围广,能满足各类排放标准的要求的优点。

(2) 本标准制订的技术路线图,见图 1。

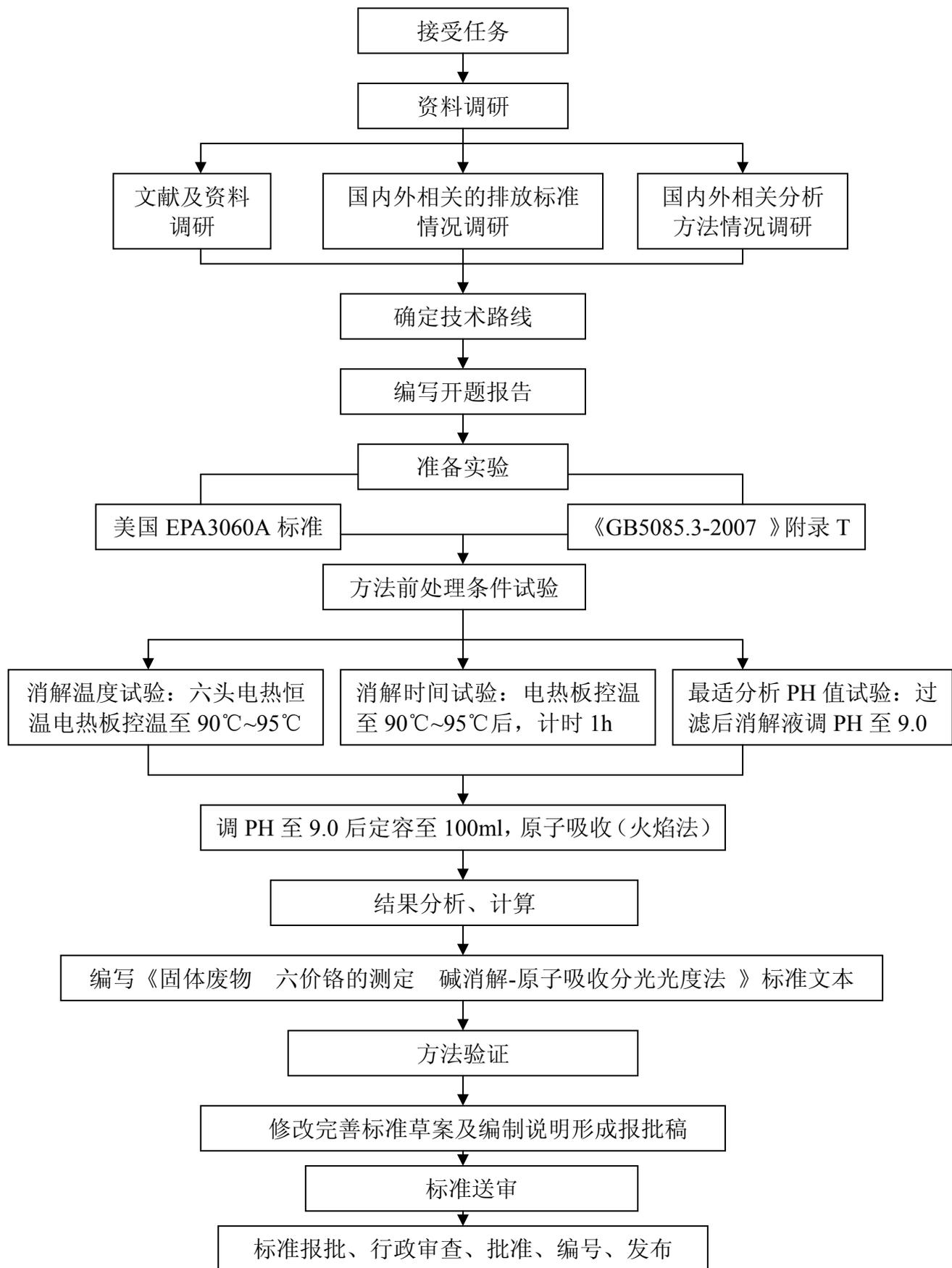


图 1 固体废物中六价铬分析方法技术路线图

5. 方法研究报告

5.1. 方法研究的目的

(1) 本标准适用于受污染土壤及污泥或类似的废物中各种可溶的、可被吸附的含铬化合物中的六价铬测定。适用于大部分类型的固体基质样品中六价铬的测定。

(2) 通过本标准的制订,使监测方法的检出限、精密度、准确度等满足《土壤环境质量标准》(GB15618-1995)、《城镇垃圾农用控制标准》(GB8172-1987)、《生活垃圾填埋污染控制标准》(GB16889-2008)等相关环保控制标准对固体废物中六价铬的测定要求。

(3) 本方法的检出限为 2.00mg/kg,测定下限为 8.00mg/kg。测量范围为:8.00mg/kg~320.0mg/kg。能很好地满足相关环保标准和环保工作的检测要求。

5.2. 方法原理

在规定的温度和时间内,将样品在 $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaOH}$ 溶液中进行消解。在碱性提取环境中, Cr(VI) 的还原和 Cr(III) 的氧化的可能性都被降到最小。含 Mg^{2+} 的磷酸缓冲溶液的加入也可以抑制氧化作用。利用铬基态原子对 357.9nm 的共振线产生吸收的特性,采用火焰原子吸收分光光度法(火焰法)测定经前处理后消解液(试料)中的铬(只以六价铬形式存在)。

5.3. 试剂和材料

除非另有说明,分析时均使用符合国家标准去离子水和分析纯试剂。

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

5.3.2 无水碳酸钠 (Na_2CO_3): 分析纯。

常温下,储存在密封容器中。

5.3.3 氢氧化钠 (NaOH): 分析纯。

常温下,储存在密封容器中。

5.3.4 无水氯化镁 (MgCl_2): 分析纯。

常温下,储存在密封容器中。

5.3.5 磷酸盐缓冲溶液

5.3.5.1 磷酸氢二钾 (K_2HPO_4): 分析纯。

5.3.5.2 磷酸二氢钾 (KH_2PO_4): 分析纯。

5.3.5.3 磷酸盐缓冲溶液: $\rho(\text{K}_2\text{HPO}_4) = 0.5\text{mol/L}$, $\rho(\text{KH}_2\text{PO}_4) = 0.5\text{mol/L}$, $\text{pH} = 7$

将 87.09g K_2HPO_4 和 68.04g KH_2PO_4 溶于 700ml 去离子水中,转移至 1L 的容量瓶中定容。置于 1L 棕色试剂瓶中,至少可稳定 1 个月。可保存使用 1 个月。

5.3.6 铬酸铅 (PbCrO_4): 分析纯。

将 10-20mg PbCrO_4 加入一份试样中作为不可溶的加标物。

在常温干燥环境下,储存在密封容器中。

5.3.7 消解溶液

将 $20.0 \pm 0.05\text{gNaOH}$ 与 $30.0 \pm 0.05\text{gNa}_2\text{CO}_3$ 溶于去离子水中，并定容于1L的容量瓶中。于常温下储存在密封聚乙烯瓶中，并保持每月新制。使用前必须测量其pH值，若小于11.5须重新配制。

5.3.8 重铬酸钾 ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)：优级纯。称取 5.0g 优级纯重铬酸钾于磁坩埚中，于 105°C 干燥箱中烘干 2h，冷却至室温，保存于干燥器内，待用。

5.3.9 重铬酸钾($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)标准溶液： $\rho(\text{Cr}^{6+})=1000\text{mg/L}$

将2.829g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (5.8) 溶于去离子水中，于1L容量瓶中定容。也可使用1000mg/L的标定过的商品Cr(VI)标准溶液。于常温下储存在密封容器中，可至少稳定6个月。最多可保存使用6个月。

5.3.10 重铬酸钾标准使用液（基体加标液）： $\rho(\text{Cr}^{6+})=100\text{mg/L}$

将 10ml1000mg/L 的 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 标准溶液 (5.9) 加入 100ml 容量瓶中，用去离子水定容，混匀。于常温下储存在密封容器中，可至少稳定 6 个月。最多可保存使用 6 个月。

5.4. 仪器和设备

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准A级玻璃量器。

5.4.1 原子吸收分光光度计（火焰法）。

5.4.2 铬空心阴极灯。

5.4.3 仪器参数

不同型号原子吸收分光光度计的最佳测定条件不同，可根据仪器使用说明书自行选择。推荐的仪器测量条件见表5.4.1。

表5.4.1 仪器测量条件

元素	Cr
测定波长 (nm)	357.9
通带宽度 (nm)	0.7
火焰性质	还原性
次灵敏线 (nm)	359.0; 360.5; 425.4
燃烧器高度	8mm (使空心阴极灯光斑通过火焰亮蓝色部分)

5.4.4 恒温搅拌加热装置：六头磁力加热搅拌器（可以将消解液温度保持在 $90-95^\circ\text{C}$ ，并可持续自动搅拌）。

5.4.5 真空抽滤装置。

5.4.6 pH 计，已校准

5.4.7 天平，已校准，精度 0.1mg。

5.4.8 滤膜 ($0.45\mu\text{m}$)，纤维质或聚碳酸酯滤膜。

5.4.9 测温装置（具有 NIST 刻度），可测至 100°C ，如温度计，热敏电阻，红外传感器等。

5.4.10 消解容器，250ml，硅酸盐玻璃或石英材质圆底烧杯。

5.4.11 量筒，100ml。

5.4.12 容量瓶，1000ml 和 100ml，具塞，玻璃。

5.4.13 比色管，100ml，具塞，玻璃。

5.4.14 一般实验室常用仪器。

5.4.15 微波保鲜膜。

5.5. 样品

(1) 采集与保存

参照 HJ/T20 的相关规定进行固体废物样品的采集。

美国 EPA3060A 方法规定样品中六价铬含量在样品采集后的 30 天内保持稳定。样品在检测前须在室温下保存（并保持原始野外潮湿状态）。

参照 EPA3060A 方法，本标准规定最大取样量为 $2.50\text{g} \pm 0.10\text{g}$ 。

(2) 水分的测定

《土壤 水分的测定 重量法》(HJ 1024-2019) 测定固废样品中水分含量。

5.6. 分析步骤

5.6.1 前处理条件的确定

5.6.1.1 消解温度的确定

称取 4 份六价铬标准土样（中值： 75.1mg/Kg ，允许测定范围： $7.51 \sim 110.6\text{mg/Kg}$ ）各 2.5g ，加入 50.0ml 消解液、 0.5ml 磷酸缓冲溶液及 0.4g 无水 MgCl_2 后，调节六头磁力加热搅拌器，待温度分别升至下表 5.6.1 中四个初始值，并分别严格控制在下表 5.6.1 中四个温度范围内消解 1 小时，冷却、过滤、调节 pH 至 9.0 ± 0.2 ，定容至 100ml 后测定。测定结果见表 5.6.1：

表 5.6.1 消解温度实验

标准样品编号	1	2	3	4
消解温度 $^{\circ}\text{C}$	80.0~85.0	85.0~90.0	90.0~95.0	>95.0
六价铬标准土样浓度 mg/Kg	32.26	33.40	50.22	42.88

由表 5.6.1 可知，消解过程中，温度在 90.0°C 以下，消解不完全，六价铬不能有效提取；而消解温度 $>95.0^{\circ}\text{C}$ 时，消解液易因沸腾、爆溅造成提取损失，使测定结果的准确性受到了影响。故样品消解温度必须严格控制在 $90 \sim 95^{\circ}\text{C}$ 范围内。

注：测定使用六价铬原子吸收标准曲线，标线制作方法见 5.7。

5.6.1.2 消解时间的确定

称取 6 份六价铬标准土样（中值： 75.1mg/Kg ，允许测定范围： $7.51 \sim 110.6\text{mg/Kg}$ ）各 2.5g ，加入 50.0ml 消解液、 0.5ml 磷酸缓冲溶液及 0.4g 无水 MgCl_2 后，调节六头磁力加热搅拌器，待温度分别升至 90.0°C 后开始计时，并保持在 $90 \sim 95^{\circ}\text{C}$ 范围内消解。消解结束后，冷却、过滤、调节 pH 至 9.0 ± 0.2 ，定容至 100ml 后测定。消解用时及测定结果见表 5.6.2：

表 5.6.2 消解时间实验

标准样品编号	5	6	7	8	9	10
消解时间 h	0.5	0.5	1.0	1.0	2.0	2.0
六价铬标准土样浓度 mg/Kg	37.4	35.5	47.4	48.0	50.4	44.0

由表 5.6.2 可知，消解 0.5 小时，由于消解时间太短，标准物质中六价铬未被有效提取，

相对误差达 51.5%，严重影响了测定结果的准确性，故舍去。相对而言，消解 1 或 2 小时，测定结果的相对偏差值小于 10.0%，测定值与标准中值比率相当（见表 5.6.2 中 7、8、9、10 测得值），故消解 1 或 2 小时对测定结果几乎无影响。综合考虑时间成本的节约及固体废物消解、分析效率的提高，故本标准测定方法将消解时间确定为 1 小时符合方法制订要求。

5.6.1.3 最适分析 pH 值确定

称取 9 份六价铬标准土样（中值：75.1mg/Kg，允许测定范围：7.51~110.6 mg/Kg）各 2.5g，加入 50.0ml 消解液、0.5ml 磷酸缓冲溶液及 0.4g 无水 MgCl₂后，调节六头磁力加热搅拌器，待温度分别升至 90.0℃后开始计时，并保持在 90~95℃范围内消解 1 小时，冷却、过滤、调节 pH 至表 5.6.3 相应值后测定，其中样品 17、19 为加标回收样。测定结果见表 5.6.3。称取 4 份固体废物实际样品，前处理条件同上，消解过滤后的试液调节 pH 至表 5.6.4 相应值后，定容至 100ml 测定，其中样品 21、23 为加标回收样。测定结果见表 5.6.4。

表 5.6.3 最适分析 pH 值实验

标准样品编号	11	12	13	14	15	16	17	18	19
消解后待调 pH	6.50	7.00	7.50	8.00	8.50	9.00	9.00	消解后实测 pH	消解后实测 pH
消解后实调 pH	6.54	6.96	7.44	7.93	8.54	9.00	9.00	13.06	13.16
六价铬标液加标量 (mg/L)							1.00		1.00
六价铬标准土样浓度 mg/Kg	42.9	44.4	45.4	46.1	42.4	50.5	93.1	47.8	84.0
加标回收率%							106.5		90.5

表 5.6.4 最适分析 pH 值实验（续）

样品编号	20	21	22	23
消解后待调 pH	9.00	9.00	消解后实测 pH	消解后实测 pH
消解后实调 pH	8.99	8.97	13.11	13.17
六价铬标液加标量 (mg/L)		1.00		1.00
固体废物样品浓度 mg/Kg	0.712	38.8	0.688	34.9
加标回收率%		95.2		85.5

由表 5.6.3 可见，pH 调至 9.0 或消解后不调 pH，这两种分析条件下测得的标准土样含量较高，无实质性区别。其中 pH 调至 9.0 时，加标回收率稍大。由表 5.6.4 进一步进行实际样品测定可见，pH 调至 9.0 或消解后不调 pH，这两种分析条件下测得的实际样品含量亦无太大差异，其中 pH 调至 9.0 时，加标回收率仍稍大。考虑到消解后不调 pH，直接采用原子吸收法测定，其碱性分析环境会对检测器造成较大损害。且在消解后试料的保存过程中，通过实验观察发现：经过滤后的试液不调 pH，作为试料保存于≤4℃的低温环境中最多仅 4 天，待测试料即出现絮状悬浮物质，使测定结果表现为较显著的负误差。故本标准测定方法将最适分析 pH 值确定为 pH9.0±0.2。

5.6.1.4 消解装置气密性选材实验

在前处理条件确定的实验前期，采用铝膜覆盖消解容器的同时，创造性地采用了微波保鲜膜覆盖加以试验比对（因在消解过程中，易产生试液飞溅及反应液大量蒸发的情况，造成试液体积损失，所以需对消解容器添加覆膜）。具体方法如下：称取标准土样（中值：75.1mg/Kg，允许测定范围：7.51~110.6 mg/Kg）2.5g，加入 50.0ml 消解液、0.5ml 磷酸缓冲溶液及 0.4g 无水 MgCl₂后，立即将消解容器用铝膜或微波保鲜膜盖上，调温至 90~95℃后消解。

经反复试验后发现，在消解 1 小时的过程中，用铝膜封口，会产生碱消解液爆溅现象，

且使铝膜出现碱溶现象，令消解液浑浊，过滤后测得发生此类情况的试料，其六价铬含量测定值明显偏低。用微波保鲜膜代替铝膜覆盖消解容器后消解所得的试料完全消除了铝膜熔出造成的测定误差。结果见表 5.6.5:

表 5.6.5 消解装置气密性选材实验

标准样品编号	24	25	26	27
消解装置封口材料	铝膜	铝膜	微波保鲜膜	微波保鲜膜
实际分析 pH 调节值	9.00	9.00	9.02	9.03
六价铬标准土样浓度 mg/Kg	34.8	35.9	51.4	49.8

5.6.2 干扰试验及消除

5.6.2.1 铬易形成耐高温的氧化物，其原子化效率受火焰状态和燃烧器高度的影响较大，需使用富燃烧性（还原性）火焰。以其测试条件如下：

表5.6.6 仪器测量条件

元素	Cr
测定波长 (nm)	357.9
通带宽度 (nm)	0.7
火焰性质	还原性
次灵敏线 (nm)	359.0; 360.5; 425.4
燃烧器高度	8mm (使空心阴极灯光斑通过火焰亮蓝色部分)

5.6.2.2 三价铬干扰试验及消除

按照火焰原子吸收光度法测定铬含量的工作原理：利用铬基态原子对 357.9nm 的共振线产生吸收的特性，被测物应以铬（总含量）计。因此，为验证实验所测得之固废值均以六价铬形式存在，待测试料中三价铬干扰已被消除，进行了大量的实际样品间消解测定值与总铬（酸消解：HJ 491—2009）比对测定；实际样品及六价铬标准土样加入定量三价铬后回收率测定等实验，验证过程及结果见表 5.6.7~表 5.6.9。

称取 6 份实际固废样品（≤2.5g），加入 50.0ml 消解液、0.5ml 磷酸缓冲溶液及 0.4g 无水 MgCl₂后，待磁力加热搅拌器温度分别升至 90.0℃后开始计时，并保持在 90~95℃范围内消解一小时，冷却、过滤、调 pH 至 9.0±0.2，定容至 100ml 后测定六价铬含量。测定结果如下：

注 1：其中需加已知量三价铬标准的样品在固体样品称重后即加入定量三价铬标准。

注 2：总铬含量按照 HJ491-2009 火焰原子吸收分光光度法进行测定。

表 5.6.7.1 三价铬干扰试验

样品编号	28	29
六价铬固废样品称重 (g)	2.50	2.50
消解后实调 pH	8.99	9.00
固废样品中六价铬含量 (mg/Kg)	12.5	50.6
固废样品中总铬含量 (mg/Kg)	1070	2194
六价铬相对总铬的含量 (%)	1.17	2.31

表 5.6.7.2 三价铬干扰试验 (续)

样品编号	30	31	32	33
六价铬固废样品称重 (g)	2.50	2.50	2.50	2.50
消解后实调 pH	8.94	9.00	9.03	9.00
六价铬标液加标量 (ug)				1000.0

三价铬加入量 (ug)		1500		
固废样品中六价铬含量 (mg/Kg)	2365	2232	2358	2861
三价铬加量回收率%		-22.2		
六价铬加标回收率 (%)				125.8

由表 5.6.7 可见, 样品 28、29 总铬测定结果与相应六价铬测定结果比对证明: 当样品中三价铬含量远远高于六价铬时, 采用碱消解前处理法, 消解液中含 Mg^{2+} 的磷酸缓冲溶液抑制氧化的作用极为有效, 可基本将三价铬的干扰完全去除。本实验中实际固废样品六价铬在总铬中的测得率只为 2.00% 左右即为较好的证明。

由三价铬对固废样品的加标回收率 (31) 可见: 消解前加入三价铬标液的样品经消解后六价铬含量与固废六价铬原始含量 (30) 无明显差异, 甚至更低; 而六价铬的加标回收率 (32、33 测定值比对) 达到质量控制标准。从而进一步验证了: 碱消解前处理能完全消除对存在于固废样品中三价铬的氧化, 所以用原子吸收分光光度法测定六价铬含量无三价铬干扰。

5.6.3 消解后试料分析保存时间确认实验

称取 6 份六价铬标准土样 (中值: 75.1mg/Kg, 允许测定范围: 7.51~110.6mg/Kg) 及实际固废样品 ($\leq 2.5g$), 加入 50.0ml 消解液、0.5ml 磷酸缓冲溶液及 0.4g 无水 $MgCl_2$ 后, 待磁力加热搅拌器温度分别升至 90.0℃ 后开始计时, 并保持在 90~95℃ 范围内消解 1 小时, 冷却、过滤、调节 pH 至 9.0 ± 0.2 , 定容至 100ml 后测定六价铬含量, 分析测定时间间隔见下表 5.6.8, 测定间隙待测试料保存在 $\leq 4^\circ C$ 的低温环境中。

表 5.6.8 试料分析保存时间实验

单位: mg/Kg

标准样品编号 试料保存时间 (天)	34	35	36	37	38	39
消解定容当天	45.0	48.5	47.4	47.6	48.4	50.5
2	46.9	48.4	47.6	48.1	48.7	50.7
7	45.8	48.1	47.3	48.2	48.5	50.4
14	45.4	48.3	47.4	48.2	48.2	50.5
21	44.9	48.0	46.2	47.3	47.9	50.3
28	44.5	47.0	44.4	46.3	47.5	50.2
30	44.5	46.6	43.4	45.9	47.0	50.1
33	39.2	40.1	37.6	42.3	42.1	43.8

由表 5.6.8 可见, 当待测试料调 pH 至 9.0 ± 0.2 并定容、保存于 $\leq 4^\circ C$ 的低温环境中时, 在 30 天保存期内, 各标样测定值相对偏差均小于 10.0%; 而当保存期在 30 天以上时, 各标样测定值相对偏差明显出现参差, 且均大于或远大于 10.0%, 由此可得出结论: 六价铬试料在碱性消解液中、低温条件下 ($\leq 4^\circ C$), 可稳定保存一个月。

5.7. 校准

准确移取六价铬标准使用液 (5.9) 0.00、0.20、0.50、1.00、2.00、4.00、6.00、8.00ml 于 100 ml 容量瓶中, 然后, 用去离子水定容至标线, 摇匀, 其六价铬的浓度分别为 0.00、0.20、0.50、1.00、2.00、4.00、6.00、8.00 $\mu g/mL$ 。此浓度范围应包括试液中铬的浓度。按 5.6.2.1 中的仪器测量条件由低到高浓度顺序测定标准溶液的吸光度。

用减去空白的吸光度与相对应的铬的浓度 ($\mu g/mL$) 绘制校准曲线。

5.7.1 标准曲线确定——与工作曲线比较实验

按照方法要求, 固体样品经全程碱消解后, 在弱碱性 pH 环境中, 用原子吸收分光光度法测定其中六价铬含量。为检验标准曲线是否适用于本方法消解后试料含量的测定, 进行了标准曲线与工作曲线的样品分析比对实验。实验过程: 称取 4 份六价铬标准土样 (中值:

175mg/Kg, 允许测定范围: 44.4~217mg/Kg) 及实际固废样品 (≤ 2.5 g), 加入 50.0ml 消解液、0.5ml 磷酸缓冲溶液及 0.4g 无水 $MgCl_2$ 后, 待磁力加热搅拌器温度分别升至 90.0℃ 后开始计时, 并保持在 90~95℃ 范围内消解 1 小时, 冷却、过滤、调节 pH 至 9.0 ± 0.2 , 定容至 100ml 后测定六价铬含量。实验结果如下:

(1) 碱性六价铬工作曲线绘制:

标准系列由 pH9.00 的缓冲溶液稀释定容至 100ml 后, 用原子吸收法测定。

标准样品瓶编号	标 1	标 2	标 3	标 4	标 5	标 6	标 7	标 8
标准使用液取样体积	0.00	0.20	0.50	1.00	2.00	4.00	6.00	8.00
标液绝对浓度 mg/L	0.00	0.20	0.50	1.00	2.00	4.00	6.00	8.00
pH 调节值	9.00	9.00	9.00	9.00	9.00	9.00	9.00	9.00
原子吸收响应值	0.000	0.005	0.011	0.022	0.042	0.084	0.122	0.165
标准曲线相关系数	$\gamma=0.999850$			$a=0.000$		$b=0.02063$		

(2) 标准曲线制作: 标准系列用去离子水稀释至约 100ml 后, 原子吸收法测定。

标准样品瓶编号	标 1	标 2	标 3	标 4	标 5	标 6	标 7	标 8
标准使用液取样体积	0.00	0.20	0.50	1.00	2.00	4.00	6.00	8.00
标液绝对浓度 mg/L	0.00	0.20	0.50	1.00	2.00	4.00	6.00	8.00
原子吸收响应值	0.000	0.005	0.011	0.023	0.044	0.084	0.121	0.163
标准曲线相关系数	$\gamma=0.999610$			$a=0.000$		$b=0.02054$		

(3) 碱性工作曲线与标准曲线测定标样值比较:

表 5.7.1 标准曲线与工作曲线比对实验——标准土样测定 单位: mg/Kg

标准样品编号	40	40	41	41	42	42	43	43
标线性质	工作曲线	标准曲线	工作曲线	标准曲线	工作曲线	标准曲线	工作曲线	标准曲线
六价铬含量	144	151	141	148	137	144	147	154
标准曲线	$\bar{x}_i=149$ (mg/kg)		标准偏差 $S_i=4.27$ (mg/kg)			相对标准偏差=2.87%		
工作曲线	$\bar{x}_i=148$ (mg/kg)		标准偏差 $S_i=4.84$ (mg/kg)			相对标准偏差=3.27%		

表 5.7.2 标准曲线与工作曲线比对实验——铬渣样品测定 单位: mg/Kg

铬渣样品编号	44	44	45	45	46	46	47	47
标线性质	工作曲线	标准曲线	工作曲线	标准曲线	工作曲线	标准曲线	工作曲线	标准曲线
六价铬含量	16432	16360	16384	16304	16088	16024	15488	15760
标准曲线	$\bar{x}_i=16112$ (mg/kg)		标准偏差 $S_i=276.9$ (mg/kg)			相对标准偏差=1.72%		
工作曲线	$\bar{x}_i=16098$ (mg/kg)		标准偏差 $S_i=434.2$ (mg/kg)			相对标准偏差=2.70%		

由标准曲线与工作曲线 (曲线 (2)、(1)) 的斜率偏差为:

$$\frac{0.02063 - 0.02054}{0.02054} \times 100\% = 0.438\% < 5.0\% \text{ 可证明: 两曲线无显著性差异, 因此标准曲线符合碱消解测定要求, 无须建立碱性工作曲线进行样品测定。}$$

又由表 9、表 10 可见, 相应曲线测得的土壤标准样品均值的相对偏差为: $\frac{149 - 148}{149} \times 100\% = 0.671\%$, 铬渣样品均值相对

偏差为： $\frac{16112 - 16098}{16112} \times 100\% = 0.087\%$ ，均大大 $<5.0\%$ ，再次验证标准曲线与工作曲线间无显著性差异，无制作工作曲线的必要。综合考虑弱碱性缓冲试剂对原子吸收分光光度计检测器的使用损害，因此，制定的行业标准分析曲线定为标准曲线。

5.8. 方法检出限和测定下限试验

按照 HJ168 附录 A 的要求进行检出限的测定。按照《固体废物 六价铬的测定 碱消解-火焰原子吸收分光光度法》中样品分析的全部步骤，配制含六价铬浓度 0.20mg/L 的标准使用液进行 10 次平行测定，结果下表 5.8. 1。

表 5.8.1 方法检出限、测定下限测试 单位：mg/L

平行样编号		试样	备注
测定结果	1	0.217	
	2	0.215	
	3	0.212	
	4	0.190	
	5	0.214	
	6	0.182	
	7	0.180	
	8	0.219	
	9	0.218	
	10	0.191	
平均值 \bar{X}_i (mg/L)		0.204	
标准偏差 S_i (mg/L)		0.0160	
t 值		2.821	
检出限 (mg/L)		0.05	
测定下限 (mg/L)		0.20	
测定下限 (mg/kg)		8.00	

5.9. 精密度试验

采集含六价铬浓度分别约为 2.50 mg/kg、1000 mg/kg、 1.60×10^4 mg/kg 的土壤农产品、冶炼厂飞灰及国家标准铬渣等不同基体的代表性固体废物样品，严格按照方法中规定的分析步骤，进行精密度测定。各平行测定 6 次，结果见表 5.91。

表 5.9.1 方法精密度测试

单位：mg/kg

平行号		试样			备注
		浓度B	浓度A	浓度C	
测定结果	1	2.35	1024	16360	
	2	2.19	1022	16208	
	3	2.40	863.2	16304	
	4	2.29	999.2	16024	
	5	2.85	962.4	15760	
	6	2.99	1011	16216	
平均值 \bar{X}_i		2.51	980.4	16145	
标准偏差 S_i		0.327	61.69	221	

相对标准偏差RSDi%	13.0	6.29	1.37	
-------------	------	------	------	--

5.10. 准确度试验

称取有证标准物质 D (中值: 175mg/kg, 允许测定范围: 44.4~217mg/Kg), 严格按照方法中规定的分析步骤, 进行准确度测定。各平行测定 6 次, 结果见表 5.10.1。

表 5.10.1 方法准确度测试 单位: mg/kg

平行号		试样D		备注
		浓度 (含量)		
测定结果	1	151		
	2	142		
	3	149		
	4	142		
	5	154		
	6	148		
平均值 \bar{X}_i		148		
有证标准物质浓度 μ		175		
相对误差 REi%		15.4		
a: 有证标准物质/标准样品的标准值±不确定度: 175 (44.4-217) mg/kg				

5.11. 实际样品加标回收率测定

采集含六价铬浓度分别约为 2.50 mg/kg、1000 mg/kg、 1.60×10^4 mg/kg 的土壤农产品、冶炼厂飞灰及国家标准铬渣等代表性固体废物样品, 严格按照方法中规定的分析步骤, 进行加标回收率测定, 各平行测定 6 次, 结果见表 5.11.1。

表 5.11.1 实际样品加标回收率

单位:

mg/kg

平行号		实际样品						备注
		样品B		样品A		样品C		
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	
测定结果	1	2.35	40.5	1024	1738	16360	27041	
	2	2.19	39.6	1022	1731	16208	26028	
	3	2.40	40.5	863	1716	16304	26788	
	4	2.29	39.8	999	1730	16024	26591	
	5	2.85	40.4	962	1724	15760	26139	
	6	2.99	38.9	1011	1754	16216	26616	
平均值 \bar{x}_i 、 \bar{y}_i		2.51	40.0	980	1732	16145	26534	
加标量 μ (ug)			100		2000		2000	
加标回收率 Pi			93.7		94.0		129.9	

5.12. 结果计算与表示

5.11.1 固体废物样品浓度

固体废物样品中六价铬的含量 W (mg/kg) 按下式计算:

$$W = \frac{\rho \times V \times D}{m \times (1 - f)}$$

式中： ρ ——试料的吸光度在校准曲线上查得的六价铬的浓度（ $\mu\text{g/ml}$ ）；

m ——称取最初湿样品的重量，g；

f ——样品中水分的含量，%；

D ——稀释倍数；

V ——试料定容的体积，ml；

5.11.2 结果表示

计算结果保留三位有效数字。

5.13. 质量保证和质量控制

5.13.1 实验环境

仪器工作的环境的温度和湿度要符合仪器使用说明书或认可实验室编制的仪器操作手册中相关指标的要求。一般环境温度15-35℃，湿度45-80%。

5.13.2 校准曲线

由于实验环境温度、试剂纯度和贮存时间等因素的不稳定性，每批样品测定前要做好校准曲线的绘制。其相关系数要保证0.999以上，回归方程的截距要经过统计学检验，与0相比无显著性差异才可使用，其斜率的相对差值小于10%为宜。

5.13.3 样品空白

必须对每一批消解样品进行质控分析，在每批样品消解中必须制备一个空白样品，其所测得的Cr(VI)浓度必须低于方法的检测限或Cr(VI)标准限值的十分之一，否则整批样品都必须重新进行消解。

5.13.4 实验室控制样品（LCS）

作为方法性能的附加检测，将基体加标液或固体基体加标物加入50ml消解液中。LCS的回收率应在70%-130%的范围内，否则整批样品必须重新检测。

5.13.5 样品平行

对每一批样品都必须有平行样品的检测，且要求RPD \leq 20%。

5.13.6 基体加标

对每一批 \leq 20个样品来说，都要做可溶性和非可溶性的基体加标测定。可溶性基体加标是加入一定量体积的（要求测定所得的吸光度值在标准曲线的第三点至第六点之间）加标溶液（5.10或5.9，视实际样品浓度而定）。非可溶性基体加标是向样品中加入10-20mg的PbCrO₄（5.6）。消解后基体加标的回收率应该达到70%-130%。否则，应对样品重新进行混匀、消解和检测。

5.13.7 数据统计处理

样品测定过程中每测10个样品之间要加测1个内控样或相当于工作曲线中等浓度的标液，数据的整理与修约及异常值的判断和处理等按照《数值修约规则》GB 8170的相关内容

5.14. 废物处理

5.14.1 实验中产生的六价铬溶液或废料应当用适当方法处理，如用维生素 C 或其他还原性试剂处理，将其中的 Cr(VI) 还原为 Cr(III)。

5.14.2 实验中产生的固体废弃物及废液集中送往废物处置场。

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

有六家具有行业代表性、地区代表性，具有相当丰富监测经验、资质及先进监测设施的单位参加了方法验证，它们是：江苏省环境监测中心站、南京市环境监测中心站、上海市纺织节能环保中心、上海市浦东新区环境监测站、上海市环境科学院测试中心和上海市普陀区环境监测站。具体参与方法验证的实验室、验证人员的基本情况，见表 6.1.1。

表 6.1.1 参与方法验证的实验室、验证人员的基本情况

单位	姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	参加工作年份
南京市环境监测中心站	陈妍妍	女	29	工程师	环境工程	2004
江苏省环境监测中心站	陈波	男	30	工程师	环境监测	2003
	王婕	女	28	助工	环境监测	2007
上海市浦东新区环境监测站	顾战平	女	45	工程师	应用化学	1986
	丁溪萍	女	33	工程师	应用化学	1992
上海市纺织节能环保中心	郑昊	女	26	助理工程师	应用化学	2007
	顾婷婷	女	23	师	环境监测	2007
	杨帆	女	24	业务主管 业务主管	环境工程	2008
上海市环境科学院测试中心	蒋建兰	女	50	高级工程师	分析化学	1980
上海市普陀区环境监测站	张纯淳	男	25	助理工程师	环境科学	2008
	李寅寅	女	25	助理工程师	环境工程	2008

6.2. 方法验证过程

6.2.1 筛选确定方法验证单位：按照方法验证方案准备实验用品、实验设备，与验证单位确定验证时间。在方法验证首阶段，帮助参加验证的操作人员熟悉和掌握方法原理、操作步骤及实验流程。方法验证过程中所用的试剂和材料、仪器设备及分析步骤均应完全符合方法相关要求。

6.2.2 方法验证方案

方法检出限：测定含量为 0.20 mg/L 的六价铬标准使用液标准使用液，剔除离群值后计算 10 次测定结果的标准偏差 S，检出限 MDL = S × 2.821 (mg/L)。测定下限 = 4 × MDL。

方法精密度：选取 3 个不同浓度范围的、具有代表性的实际固体废物样品，各平行测定 6 次，计算平均值、标准偏差、相对标准偏差等特性指标。

方法准确度：取得一个唯一可选取的有证六价铬固体标准物质，平行测定 6 次取其平均值；就测定结果计算平均值、相对误差。

加标回收率：选取3个不同浓度范围的、具有代表性的实际固体废物样品，根据其中六价铬的含量加入相应量的六价铬标准溶液，各平行测定6次，计算平均值、加标回收率。

6.2.3 方法精密的、准确度统计分析结论及评估结论

六家实验室分别对含有六价铬浓度约为2.50mg/kg，1000mg/kg， 1.60×10^4 mg/kg等三个固体废物统一样品进行了测定：

实验室内相对标准偏差分别为：①3.4%~14.4%；②1.6%~4.7%；③0.93%~5.7%；

实验室间相对标准偏差分别为：9.5%，8.3%，7.6%；

重复性限为：0.85；79.8；1522；

再现性限为：1.06；224.7；3543；

六个实验室对含六价铬浓度为175mg/kg（44.4-217mg/kg）的标准固体物质进行了相对误差分析，并对浓度分别为2.50mg/kg，1000mg/kg， 1.60×10^4 mg/kg等三个固体废物统一样品进行了加标回收率分析测定：

相对误差为：0.67%~46.7%； $P=21.9 \pm 30.6$

加标回收率分别为：94.2%，103.6%，88.5%；

加标回收率最终值： $94.2 \pm 0.19\%$ ； $104 \pm 0.32\%$ ； $88.5 \pm 0.18\%$ ；

方法各项特性指标达到预期要求。

6.2.3 《方法验证报告》见附一。

6.3. 方法验证数据取舍

(1) 检出限：本标准验证方案以浓度为0.20mg/L的六价铬标准使用液，计算方法检出限。按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ/T168-2010)的要求，6家实验室测定的结果中的最大值，定为该化合物的检出限。

(2) 本课题组在进行数据统计时，所有数据全部采用，未进行取舍。

(3) 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. 参考文献

- (1) 土壤环境监测技术规范 《HJ/T166-2004 中华人民共和国环境保护行业标准》
- (2) 土壤质量 总铬的测定 火焰原子吸收分光光度法 GB/T 17137-1997
- (3) 铬渣用作水泥矿化剂技术分析 方平 《环境污染与防治》(网络版) 2009.6 第六期
- (4) 火焰原子吸收法测定高色度含铬废水中的六价铬 肖明波等，《广州环境科学》第23卷第3期 18，2008年9月
- (5) 石墨炉原子吸收光谱法测定土壤中可交换态三价铬和六价铬 池泉等，《分析实验室》第21卷第2期 18，2002年3月
- (6) 《危险废物鉴别标准浸出毒性鉴别》(GB 5085.3 -2007)
- (7) 《EPA 3060A》
- (8) 危险废物鉴别标准《GB5085.3-2007 》附录 T

六价铬标准编制组

2011.12.28

附件一

方法验证报告

方法名称：固体废物 六价铬的测定 碱消解
-火焰原子吸收分光光度法

项目主编单位：上海市环境监测中心

项目负责人及职称：谢 争 高级工程师

通讯地址：上海市 南丹路一号 电话：02124011919

报告编写人及职称：周 勤 高级工程师

报告日期：2010 年 12 月 30 日

1、原始测试数据

1.1 实验室基本情况

附表 1-1 参加验证的人员情况登记表

验证实验室	实验室号	姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	参加工作年份
上海市纺织节能环保中心	1	郑昊	女	26	助理工程师	应用化学	2007
		顾婷婷	女	23	业务主管	环境监测	2007
		杨帆	女	24	业务主管	环境工程	2008
上海市环境科学院测试中心	2	蒋建兰	女	50	高级工程师	分析化学	1980
江苏省环境监测中心站	3	陈波	男	30	工程师	环境监测	2003
		王婕	女	28	助工	环境监测	2007
南京市环境监测中心站	4	陈妍妍	女	29	工程师	环境工程	2004
上海市普陀区环境监测站	5	张纯淳	男	25	助理工程师	环境科学	2008
		李寅寅	女	25	助理工程师	环境工程	2008
上海市浦东新区环境监测站	6	顾战平	女	45	工程师	应用化学	1986
		丁溪萍	女	33	工程师	应用化学	1992

附表 1-2 使用仪器情况登记表

验证实验室	仪器名称	规格型号	仪器出厂编号	性能状况 (校准状态、量程、灵敏度等)	备注
上海市纺织节能环保中心	火焰原子吸收光谱仪	AAAnalyst 700	700sb120103	良好	
上海市环境科学院测试中心	火焰原子吸收光谱仪			良好	
江苏省环境监测中心站	火焰原子吸收光谱仪	Varian 55B	03010202036	良好	
南京市环境监测中心站	火焰原子吸收光谱仪			良好	
上海市普陀区环境监测站	原子吸收分光光度计	M5型	GE600269	良好	
上海市浦东新区环境监测站	原子吸收分光光度计	PE5100ZL	151819	良好	

附表. 1-3 使用试剂及溶剂登记表

名称	生产厂家、规格	纯化处理方法	备注
浓硝酸	国药集团化学试剂有限公司 AR	无	
无水碳酸钠	国药集团化学试剂有限公司 AR	无	

氢氧化钠	国药集团化学试剂有限公司 AR	无	
无水氯化镁	国药集团化学试剂有限公司 AR	无	
磷酸氢二钾	国药集团化学试剂有限公司 AR	无	
磷酸二氢钾	国药集团化学试剂有限公司 AR	无	
六水合氯化镁	国药集团化学试剂有限公司 AR	无	
重铬酸钾	国家标准物质研究中心 AR	无	

1.2 方法检出限、测定下限测试数据

按照《固体废物 六价铬的测定 碱消解-火焰原子吸收分光光度法》中样品分析的全部步骤，配制含六价铬浓度0.20mg/L的标准使用液进行10次平行测定。6家验证单位的方法检出限及测定下限测试数据见附表1-4~1-9。

附表 1-4 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：上海市纺织节能环保中心

测试日期：2010.06.07-07.27

平行样编号		试样	备注
测定结果	1	0.195	
	2	0.202	
	3	0.189	
	4	0.183	
	5	0.184	
	6	0.223	
	7	0.219	
	8	0.210	
	9	0.212	
	10	0.204	
平均值 \bar{X}_i (mg/L)		0.202	
标准偏差 S_i (mg/L)		0.019	
t值		2.821	
检出限 (mg/L)		0.05	
测定下限 (mg/L)		0.20	

附表1-5 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：上海市环境科学院

测试日期：2010.07.15-08.31

平行样编号	试样	备注
-------	----	----

测定结果	1	0.215	
	2	0.190	
	3	0.195	
	4	0.197	
	5	0.192	
	6	0.197	
	7	0.206	
	8	0.199	
	9	0.205	
	10	0.206	
平均值 \bar{x}_i (mg/L)		0.200	
标准偏差 S_i (mg/L)		0.0077	
t值		2.821	
检出限 (mg/L)		0.022	
测定下限 (mg/L)		0.09	

附表 1-6 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：江苏省环境监测中心

测试日期：2010.09.12-10.12

平行样编号	试样		备注
测定结果	1	0.201	
	2	0.192	
	3	0.202	
	4	0.209	
	5	0.203	
	6	0.201	
	7	0.185	
	8	0.192	
	9	0.203	
	10	0.208	
平均值 \bar{X}_i (mg/L)		0.200	
标准偏差 S_i (mg/L)		0.009	
t值		2.821	
检出限 (mg/L)		0.03	
测定下限 (mg/L)		0.12	

附表 1-7 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：南京市环境监测中心站

测试日期：2010.08.11-2010.09.15

平行样编号	试样		备注
测定结果	1	0.196	
	2	0.190	

	3	0.207	
	4	0.215	
	5	0.228	
	6	0.207	
	7	0.188	
	8	0.206	
	9	0.180	
	10	0.201	
平均值 \bar{X}_i (mg/L)		0.202	
标准偏差 S_i (mg/L)		0.014	
t值		2.821	
检出限 (mg/L)		0.040	
测定下限 (mg/L)		0.160	

附表 1-8 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：普陀区环境监测站

测试日期：2010.09.1-9.27

平行样编号	试样	备注
测定结果	1	0.206
	2	0.206
	3	0.240
	4	0.206
	5	0.172
	6	0.206
	7	0.206
	8	0.206
	9	0.206
	10	0.206
平均值 \bar{X}_i (mg/L)		0.206
标准偏差 S_i (mg/L)		0.016
t值		2.821
检出限 (mg/L)		0.05
测定下限 (mg/L)		0.20

附表 1-9 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：浦东新区环境监测站

测试日期：2010.10.13-10.29

平行样编号	试样	备注
测定结果	1	0.193
	2	0.202
	3	0.200
	4	0.194

	5	0.190	
	6	0.196	
	7	0.197	
	8	0.189	
	9	0.196	
	10	0.187	
平均值 \bar{X}_i (mg/L)		0.194	
标准偏差 S_i (mg/L)		0.0048	
t值		2.821	
检出限 (mg/L)		0.014	
测定下限 (mg/L)		0.056	

1.3 方法精密度测试数据

对含六价铬浓度分别约为2.50 mg/kg、1000 mg/kg、 1.60×10^4 mg/kg的土壤农产品、冶炼厂飞灰及国家标准铬渣等不同基体的代表性固体废物样品,严格按照方法中规定的分析步骤,进行精密度测定。各平行测定6次。6家验证单位的三种实际固废样品的精密度测试数据见附表1-10~1-15。

附表 1-10 精密度测试数据

验证单位:上海市纺织节能环保中心

测试日期:2010.06.07-07.27

平行号		试样			备注
		浓度B	浓度A	浓度C	
测定结果 (mg/Kg)	1	2.15	818	15797	
	2	2.26	886	16763	
	3	2.31	894	16081	
	4	2.29	872	16169	
	5	2.91	894	15861	
	6	2.96	882	15435	
平均值 \bar{X}_i (mg/Kg)		2.48	874	16018	
标准偏差 S_i (mg/Kg)		0.357	28.5	446.1	
相对标准偏差RSDi%		14.4	3.3	2.8	
注1:试样浓度(含量)在测定下限附近取值,浓度(含量)B<浓度(含量)A<浓度(含量)C。					

附表 1-11 精密度测试数据

验证单位:上海市环境科学院

测试日期:2010.07.15-08.31

平行号		试样			备注
		浓度B	浓度A	浓度C	
测定结果	1	2.34	912	13580	
	2	2.48	929	13530	

(mg/Kg)	3	2.33	914	12970	
	4	2.47	961	13630	
	5	2.38	916	13510	
	6	2.53	931	13420	
平均值 \bar{X}_i (mg/Kg)		2.42	927	13440	
标准偏差 S_i (mg/Kg)		0.08	18.4	241	
相对标准偏差 $RSD_i\%$		3.4	2.0	1.8	
注1: 试样浓度 (含量) 在测定下限附近取值, 浓度 (含量) B<浓度 (含量) A<浓度 (含量) C。					

附表 1-12 精密度测试数据

验证单位: 江苏省环境监测中心

测试日期: 2010.09.12-10.12

平行号	试样			备注	
	浓度B	浓度A	浓度C		
测定结果 (mg/Kg)	1	3.09	840	15680	
	2	2.77	835	15400	
	3	2.61	880	15760	
	4	2.93	845	15520	
	5	2.69	820	15560	
	6	2.81	835	15760	
平均值 \bar{X}_i (mg/Kg)		2.82	843	15613	
标准偏差 S_i (mg/Kg)		0.17	20.2	144.6	
相对标准偏差 $RSD_i\%$		6.1	2.4	0.9	
注1: 试样浓度 (含量) 在测定下限附近取值, 浓度 (含量) B<浓度 (含量) A<浓度 (含量) C。					

附表 1-13 精密度测试数据

验证单位: 南京市环境监测中心站

测试日期: 2010.08.11-2010.09.15

平行号	试样			备注	
	浓度B	浓度A	浓度C		
测定结果 (mg/Kg)	1	2.61	959	15300	
	2	2.61	970	15400	
	3	2.32	968	15500	
	4	2.90	963	15200	
	5	2.90	970	14900	
	6	2.46	931	14700	
平均值 \bar{X}_i (mg/Kg)		2.63	960	15167	
标准偏差 S_i (mg/Kg)		0.23	14.9	307.7	
相对标准偏差 $RSD_i\%$		8.8	1.6	2.0	
注1: 试样浓度 (含量) 在测定下限附近取值, 浓度 (含量) B<浓度 (含量) A<浓度 (含量) C。					

附表 1-14 精密度测试数据

验证单位：普陀区环境监测站

测试日期：2010.09.1-27

平行号		试样			备注
		浓度B	浓度A	浓度C	
测定结果 (mg/Kg)	1	2.91	1053	16108	
	2	2.91	995	17996	
	3	2.91	1052	17321	
	4	4.19	1117	17300	
	5	2.91	997	16108	
	6	2.91	997	15529	
平均值 \bar{X}_i (mg/Kg)		3.12	1035	16727	
标准偏差 S_i (mg/Kg)		0.523	48.6	948	
相对标准偏差 $RSD_i\%$		16.8	4.7	5.7	
注1：试样浓度（含量）在测定下限附近取值，浓度（含量）B<浓度（含量）A<浓度（含量）C。					

附表 1-15 精密度测试数据

验证单位：浦东新区环境监测站

测试日期：2010.10.13-10.29

平行号		试样			备注
		浓度B	浓度A	浓度C	
测定结果 (mg/Kg)	1	2.40	836	15520	
	2	2.69	851	14330	
	3	2.24	804	14813	
	4	2.68	867	14100	
	5	2.80	822	13430	
	6	2.91	873	14696	
平均值 \bar{X}_i (mg/Kg)		2.62	842	14482	
标准偏差 S_i (mg/Kg)		0.25	26.6	708	
相对标准偏差 $RSD_i\%$		9.5	3.2	4.9	
注1：试样浓度（含量）在测定下限附近取值，浓度（含量）B<浓度（含量）A<浓度（含量）C。					

1.4 方法准确度测试数据

称取有证标准物质D（中值：175mg/kg，允许测定范围：44.4~217mg/Kg），严格按照方法中规定的分析步骤，进行准确度测定。各平行测定6次。6家验证单位的邮政标准物质的准确度测试数据见附表1-16~1-21。

附表 1-16 有证标准物质/标准样品测试数据

验证单位：上海市纺织节能环保中心

测试日期：2010.06.07-07.17

平行号		试样D	备注
		浓度 (含量)	
测定结果 (mg/Kg)	1	138	
	2	142	
	3	133	
	4	134	
	5	115	
	6	120	
平均值 \bar{X}_i (mg/Kg)		130	
有证标准物质浓度 (含量) (mg/Kg)		175	
相对误差RE _i		25.7	
注1: i为实验室编号。上海市纺织节能环保中心实验室编号为: 1。			
a: 有证标准物质/标准样品的标准值±不确定度: 175(44.4-217)mg/kg			

附表 1-17 有证标准物质/标准样品测试数据

验证单位: 上海市环境科学院

测试日期: 2010.07.15-08.31

平行号		试样D	备注
		浓度 (含量)	
测定结果 (mg/Kg)	1	97.2	
	2	89.5	
	3	94.6	
	4	92.8	
	5	92.2	
	6	93.8	
平均值 \bar{X}_i (mg/Kg)		93.4	
有证标准物质浓度 (含量) (mg/Kg)		175	
相对误差RE _i		46.7	
注1: i为实验室编号。上海市环境科学院实验室编号为: 2。			
a: 国家有证标准物质/标准样品的标准值±不确定度: 175(44.4-217)mg/kg			

附表 1-18 有证标准物质/标准样品测试数据

验证单位: 江苏省环境监测中心

测试日期: 2010.09.12-10.12

平行号		试样D	备注
		浓度 (含量)	
测定结果 (mg/Kg)	1	168	
	2	169	
	3	178	
	4	176	

	5	171	
	6	181	
平均值 \bar{X}_i (mg/Kg)		174	
有证标准物质浓度(含量)(mg/Kg)		175 (44.4-217)	
相对误差REi		0.70	
注1: i为实验室编号。江苏省环境监测中心编号为: 3。			
a: 国家有证标准物质/标准样品的标准值±不确定度: 175(44.4-217)mg/kg			

附表 1-19 有证标准物质/标准样品测试数据

验证单位: 南京市环境监测中心站

测试日期: 2010.08.11-2010.09.15

平行号	试样D		备注
	浓度(含量)		
测定结果 (mg/Kg)	1	152	
	2	151	
	3	150	
	4	155	
	5	156	
	6	154	
平均值 \bar{X}_i (mg/Kg)	153		
有证标准物质浓度(含量)(mg/Kg)	175		
相对误差REi	12.6		
注1: i为实验室编号。南京市环境监测中心站编号为: 4。			
a: 国家有证标准物质/标准样品的标准值±不确定度: 175(44.4-217)mg/kg			

附表 1-20 有证标准物质/标准样品测试数据

验证单位: 普陀区环境监测站

测试日期: 2010.09.1-27

平行号	试样D		备注
	浓度(含量)		
测定结果 (mg/Kg)	1	138	
	2	133	
	3	136	
	4	138	
	5	140	
	6	136	
平均值 \bar{X}_i (mg/Kg)	137		
有证标准物质浓度(含量)(mg/Kg)	175		
相对误差REi	21.7%		
注1: i为实验室编号。普陀区环境监测站编号为: 5。			
a: 国家有证标准物质/标准样品的标准值±不确定度: 175 (44.4-217) mg/kg			

附表 1-21 有证标准物质/标准样品测试数据

验证单位: 浦东新区环境监测站

测试日期: 2010.10.13-10.29

平行号		试样D		备注
		浓度(含量)		
测定结果 (mg/Kg)	1	150		
	2	125		
	3	127		
	4	133		
	5	134		
	6	129		
平均值 \bar{X}_i (mg/Kg)		133		
有证标准物质浓度(含量)(mg/Kg)		175		
相对误差REi		24.0		
注1: i为实验室编号。浦东新区环境监测站编号为: 6。				
a: 国家有证标准物质/标准样品的标准值±不确定度: 175 (44.4-217) mg/kg				

1.5 实际样品加标回收率测定数据

对含六价铬浓度分别约为2.50 mg/kg、1000 mg/kg、 1.60×10^4 mg/kg的土壤农产品、冶炼厂飞灰及国家标准铬渣等代表性固体废物样品,严格按照方法中规定的分析步骤,进行加标回收率测定。各平行测定6次。6家验证单位的三种实际固废样品的加标回收率测试数据见附表1-22~1-27。

附表 1-22 实际样品加标测试数据

验证单位: 上海市纺织节能环保中心站

测试日期: 2010.06.07-07.27

平行号		实际样品						备注
		样品B		样品A		样品C		
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	
测定结果 (mg/Kg)	1	2.15	40.1	818	1894	15797	22588	
	2	2.26	38.9	886	1825	16763	22403	
	3	2.31	40.6	894	1866	16081	22308	
	4	2.29	40.1	872	1847	16169	22044	
	5	2.91	40.1	894	1918	15861	21770	
	6	2.96	36.4	882	1897	15435	22198	
平均值 \bar{x}_i 、 \bar{y}_i (mg/Kg)		2.48	39.4	874	1874	16018	22219	
加标量 μ (ug)			100		2000		2000	
加标回收率Pi%			92.3		125		77.5	
注1: \bar{x}_i 为实际样品测试均值, \bar{y}_i 为加标样品测试均值。								
注2: i为实验室编号。上海市纺织节能环保中心站实验室编号为: 1。								

附表 1-23 实际样品加标测试数据

验证单位: 上海市环境科学院

测试日期: 2010.07.15-08.31

平行号		实际样品						备注
		样品B		样品A		样品C		
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	
测定结果 (mg/Kg)	1	2.34	34.5	912	1938	13580	18800	
	2	2.48	34.9	929	1947	13530	20220	
	3	2.33	34.1	914	1837	12970	20120	
	4	2.47	34.1	961	1949	13630	19640	
	5	2.38	33.8	916	1905	13510	19880	
	6	2.53	33.8	931	1905	13420	18880	
平均值 \bar{X}_i 、 \bar{Y}_i (mg/Kg)		2.42	34.2	927	1914	13440	19590	
加标量 μ (ug)			100		2000		2000	
加标回收率Pi%			79.4		123.3		76.9	
注1: \bar{X}_i 为实际样品测试均值, \bar{Y}_i 为加标样品测试均值。 注2: i为实验室编号。上海市环境科学院实验室编号为: 2。								

附表. 1-24 实际样品加标测试数据

验证单位: 江苏省环境监测中心

测试日期: 2010.09.12-10.12

平行号		实际样品						备注
		样品B		样品A		样品C		
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	
测定结果 (mg/Kg)	1	3.09	42.4	840	1617	15680	22960	
	2	2.77	42.8	835	1568	15400	22480	
	3	2.61	42.4	880	1583	15760	22640	
	4	2.93	42.0	845	1587	15520	23280	
	5	2.69	42.0	820	1601	15560	22720	
	6	2.81	42.4	835	1578	15760	23120	
平均值 \bar{X}_i 、 \bar{Y}_i (mg/Kg)		2.82	42.3	842	1589	15613	22867	
加标量 μ (ug/L)			40.0		800		8000	
加标回收率Pi%			98.8		93.3		90.7	
注1: \bar{X}_i 为实际样品测试均值, \bar{Y}_i 为加标样品测试均值。 注2: i为实验室编号。江苏省环境监测中心编号为: 3。								

附表. 1-25 实际样品加标测试数据

验证单位: 南京市环境监测中心站

测试日期: 2010.08.11-2010.09.15

平行号		实际样品			备注
		样品B	样品A	样品C	

		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	
测定结果 (mg/Kg)	1	2.61	43.1	959	1702	1.53x10 ⁴	2.28x10 ⁴	
	2	2.61	41.9	970	1709	1.54x10 ⁴	2.31x10 ⁴	
	3	2.32	43.0	968	1729	1.55x10 ⁴	2.29x10 ⁴	
	4	2.90	41.3	963	1683	1.52x10 ⁴	2.22x10 ⁴	
	5	2.90	41.5	970	1715	1.49x10 ⁴	2.26x10 ⁴	
	6	2.46	43.2	931	1745	1.47x10 ⁴	2.31x10 ⁴	
平均值 \bar{X}_i 、 \bar{Y}_i (mg/Kg)		2.63	42.3	960	1714	1.52x10 ⁴	2.28x10 ⁴	
加标量 μ (ug)		99.2	100	1885	2000	1907	2000	
加标回收率Pi%			99.2		94.2		95.0	
注1: \bar{x}_i 为实际样品测试均值, \bar{y}_i 为加标样品测试均值。								
注2: i为实验室编号。南京市环境监测中心站编号为: 4。								

附表. 1-26 实际样品加标测试数据

验证单位: 普陀区环境监测站

测试日期: 2010.09.1-09.27

平行号		实际样品						备注
		样品B		样品A		样品C		
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	
测定结果 (mg/Kg)	1	2.91	44.9	1053	1715	16108	24664	
	2	2.91	46.4	995	1783	17996	24683	
	3	2.91	44.9	1052	1717	17321	24102	
	4	4.19	47.6	1117	1838	17300	25297	
	5	2.91	46.5	997	1782	16108	23467	
	6	2.91	44.9	997	1780	15529	24092	
平均值 \bar{X}_i 、 \bar{Y}_i (mg/Kg)		3.12	45.9	1035	1769	16727	24384	
加标量 μ (ug)		107	100	1835	2000	1914	2000	
加标回收率Pi		107%		91.8%		95.7%		
注1: \bar{x}_i 为实际样品测试均值, \bar{y}_i 为加标样品测试均值。								
注2: i为实验室编号。普陀区环境监测站编号为: 5。								

附表. 1-27 实际样品加标测试数据

验证单位: 浦东新区环境监测站

测试日期: 2010.10.13-10.29

平行号		实际样品						备注
		样品B		样品A		样品C		
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	
测定结果	1	2.40	38.5	836	1593	15520	22082	

(mg/Kg)	2	2.69	38.0	851	1606	14330	22014	
	3	2.24	36.9	804	1582	14813	22115	
	4	2.68	37.7	867	1599	14100	22163	
	5	2.80	39.1	822	1602	13430	22146	
	6	2.91	38.3	873	1596	14696	22037	
平均值 \bar{X}_i 、 \bar{Y}_i (mg/Kg)	2.62	38.1	842	1596	14482	22092		
加标量 μ (ug)		100		2000		2000		
加标回收率 P_i		95.2		94.3		95.1		
注1: \bar{X}_i 为实际样品测试均值, \bar{Y}_i 为加标样品测试均值。 注2: i为实验室编号。浦东新区环境监测站编号为: 6。								

2、方法验证数据汇总

2.1 方法检出限、测定下限数据汇总

表 2-1 方法检出限、测定下限汇总表

实验室号	试样	
	检出限 (mg/Kg)	测定下限 (mg/Kg)
1	2.00	8.00
2	1.20	4.80
3	1.20	4.80
4	2.00	8.00
5	2.00	8.00
6	0.80	3.20

结论: 按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ/T168-2010)的要求, 6家实验室检出限、测定下限测定的结果表明: 其中检出限的最大值为, 2.00mg/kg, 定为固体废物中六价格的检出限。

2.2 方法精密度数据汇总

表 2-2 精密度测试数据汇总表

实验室号	浓度 (约2.50mg/kg) 1			浓度 (约1000mg/kg) 2			浓度 (约16000mg/kg) 3		
	\bar{X}_i	S_i	RSD $_i$	\bar{X}_i	S_i	RSD $_i$	\bar{X}_i	S_i	RSD $_i$
1	2.48	0.36	14.4	874	28.8	3.3	16018	446.1	2.8
2	2.42	0.08	3.4	927	18.4	2.0	13440	240.8	1.8
3	2.82	0.17	6.1	843	20.2	2.4	15613	144.6	0.9
4	2.63	0.23	8.8	960	14.9	1.6	15167	307.7	2.0
5	3.12	0.52	16.7	1035	48.6	4.7	16727	948	5.7
6	2.62	0.25	9.6	842	26.6	3.2	14482	708.3	4.9
\bar{X}	2.68			914			15241		
S'	0.26			75.9			1164.1		
RSD'	9.5			8.3			7.6		
重复性限	0.852			79.4			1522		

r			
再现性限 R	1.06	224.7	3543

结论：6家实验室对实际固体废物样品精密度测定的结果表明：各浓度范围的方法精密度均能满足验证相关要求。

2.3 方法准确度数据汇总

表 2-3 有证标准物质/标准样品测试数据汇总表

实验室号	浓度（含量）1	
	\bar{x}_i	REi%
1	130	25.5
2	93.4	46.7
3	174	0.7
4	153	12.6
5	137	21.8
6	133	24.0
$\overline{RE}\%$		21.9
S_{RE}		15.3

结论：6家实验室对有证标准物质（中值：175mg/kg，允许浓度范围：44.4~217mg/Kg）准确度测定的结果表明：经正态样本异常值Grubbs检验法检验表明，测定结果没有异常值、无离群数据，所有数据全部采用，无需进行取舍。准确度能满足验证相关要求。

表 2-4 实际样品加标测试数据汇总表

实验室号	样品1	样品2	样品3
	P ₁	P ₂	P ₃
1	92.2	125.0	77.5
2	79.4	123.0	76.9
3	98.8	93.3	90.7
4	99.3	94.2	95.2
5	106.9	91.8	95.7
6	88.7	94.3	95.1
\bar{P}	94.2	103.6	88.5
$s_{\bar{p}}$	0.096	0.159	0.090

结论：6家实验室对实际固体废物样品加标回收率测定的结果表明：各浓度范围实际固体废物的加标回收率范围在70.0%~130.0%之间，能满足质量控制与保证相关要求。

3、方法验证结论

(1)6家实验室检出限、测定下限测定的结果表明：其中检出限的最大值为，2.00mg/kg，故将固体废物中六价格的检出限定为2.00mg/kg，测定下限为8.00mg/kg。

六家实验室分别对含有六价铬浓度约为2.50mg/kg, 1000mg/kg, 1.60×10^4 mg/kg等三个固体废物统一样品进行了测定:

实验室内相对标准偏差分别为: ①3.4%~14.4% ; ②1.6%~4.7%; ③0.93%~5.7%;

实验室间相对标准偏差分别为: 9.5%, 8.3%, 7.6%;

重复性限为: 0.85; 79.8; 1522;

再现性限为: 1.06; 224.7; 3543;

六个实验室对含六价铬浓度为175mg/kg (44.4-217mg/kg) 的标准固体物质进行了相对误差分析, 并对浓度分别为2.50mg/kg, 1000mg/kg, 1.60×10^4 mg/kg等三个固体废物统一样品进行了加标回收率分析测定:

相对误差为: 0.67%~46.7%; $P=21.9 \pm 30.6$

加标回收率分别为: : 94.2%, 103.6%, 88.5%;

加标回收率最终值: $94.2 \pm 0.19\%$; $104 \pm 0.32\%$; $88.5 \pm 0.18\%$;

(2) 方法验证统计结果表明, 方法各项特性指标达到预期要求。