



# 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

(发布稿)

本电子版为发布稿。请以中国环境科学出版社出版的正式标准文本为准。

2014-09-03发布

2014-11-01实施

---

环 境 保 护 部 发布

# 目 次

前 言 .....	I
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 .....	4
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。

本标准为首次发布。

本标准的附录 A 为资料性目录。

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 09 月 03 日批准。

本标准自 2014 年 11 月 01 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应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 0.5g 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 40ml 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。

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（ $\text{KBH}_4$ ）。

4.5 盐酸溶液：5+95（v/v）。

量取 25ml 盐酸（4.1）用蒸馏水稀释至 500ml。

4.6 盐酸溶液：1+1 (v/v)。

量取 500ml 盐酸 (4.1) 用蒸馏水稀释至 1000ml。

4.7 硫脲( $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$ )：分析纯。

4.8 抗坏血酸( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ )：分析纯。

4.9 还原剂。

4.9.1 硼氢化钾 ( $\text{KBH}_4$ ) 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 ( $\text{KBH}_4$ ) 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、硼氢化钠配置硼氢化钠溶液。

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 100ml 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 950ml 蒸馏水中，再加入 50ml 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 ( $\text{HgCl}_2$ ) 0.1354g，用适量蒸馏水溶解后移至 1000ml 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) 5.00ml，置于 500ml 容量瓶中，加入 50ml 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： $\rho = 10.0\mu\text{g/L}$ 。

移取汞标准中间液 (4.11.3) 5.00ml，置于 500ml 容量瓶中，加入 50ml 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 ( $\text{As}_2\text{O}_3$ ) 溶解于 5ml 1mol/L 氢氧化钠溶液中，用 1mol/L 盐酸溶液中和至酚酞红色褪去，移入 1000ml 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) 5.00ml，置于 500ml 的容量瓶中，加入 100ml 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： $\rho = 100.0\mu\text{g/L}$ 。

移取砷标准中间液 (4.12.2) 10.00ml，置于 100ml 容量瓶中，加入 20ml 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 0.1000g 高纯硒粉，置于 100ml 烧杯中，加 20ml 硝酸（4.2）低温加热溶解后冷却至温室，移入 1000ml 容量瓶中，用蒸馏水定容至标线，混匀。

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

移取硒标准贮备液（4.13.1）5.00ml，置于 500ml 的容量瓶中，加入 200ml 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）10.00ml，置于 100ml 容量瓶中，加入 40ml 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 0.1000g，置于 100ml 烧杯中，加 20ml 硝酸（4.2），低温加热至溶解完全，冷却，移入 1000ml 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）5.00ml，置于 500ml 的容量瓶中，加入 100ml 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）10.00ml，置于 100ml 容量瓶中，加入 20ml 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℃干燥 2h 的三氧化二锑（ $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ）溶解于 80ml 盐酸（4.1）中，转入 1000ml 容量瓶中，补加 120ml 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）5.00ml，置于 500ml 的容量瓶中，加入 100ml 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 10.00ml 锑标准中间液（4.15.2），置于 100ml 容量瓶中，加入 20ml 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 0.01g。

5.5 分析天平：精度为 0.0001g。

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。对于固体废物或粘稠状的污泥样品，准确称取 10g 样品( $m_1$ ，精确至 0.01g)，自然风干或冷冻干燥，再次称重 ( $m_2$ ，精确至 0.01g)，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) 0.5g ( $m_3$ )，对于液态或半固态样品直接称取样品 0.5g ( $m_3$ )，精确至 0.0001g。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 6ml 盐酸 (4.1)，再慢慢加入 2ml 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 ( $^{\circ}\text{C}$ )	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 50ml 容量瓶中，用蒸馏水淋洗溶样杯及沉淀至少三次。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 100ml 溶样杯中，在通风橱中加入 3ml 盐酸 (4.1) 和 1ml 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 ( $^{\circ}\text{C}$ )	保持时间 (min)
----	------------	-----------------------------	------------

1	5	100	5
2	5	170	15

将试液转移至 50ml 容量瓶中，用蒸馏水淋洗溶样杯、杯盖（至少三次），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 10.0ml 试液（6.3.1）置于 50ml 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 30min（室温低于 15℃时，置于 30℃水浴中保温 30min），待测。

表 3 定容 50ml 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 10.0ml 试液（6.3.2）置于 50ml 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 30min（室温低于 15℃时，置于 30℃水浴中保温 30min），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	800~1000
砷	40~80	230~300	200	300~400	800
硒	40~80	230~300	200	350~400	600~1000
铋	40~80	230~300	200	300~400	800~1000
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、5.00ml 汞标准使用液（4.11.4）于一组 50ml 容量瓶中，分别加入 2.5ml 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、5.00ml 砷标准使用液（4.12.3）于一组 50ml 容量瓶中，分别加入 5.0ml 盐酸（4.1）、10ml 硫脲和抗坏血酸混合溶液（4.10），室温放置 30min（室温低于 15℃时，置于 30℃水浴中保温 30min），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、5.00ml 硒标准使用液（4.13.3）于一组 50ml 容量瓶中，分别加入 10ml 盐酸（4.1），室温放置 30min（室温低于 15℃时，置于 30℃水浴中保温 30min），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、5.00ml 铋标准使用液（4.14.3）于一组 50ml 容量瓶中，分别加入 5.0ml 盐酸（4.1）、10ml 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、5.00ml 锑标准使用液（4.15.3）于一组 50ml 容量瓶中，分别加入 5.0ml 盐酸（4.1）、10ml 硫脲和抗坏血酸混合溶液（4.10），室温放置 30min（室温低于 15℃时，置于 30℃水浴中保温 30min），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。

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

### 7.2.2 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。

### 7.3 空白试验

按 6.3 至 6.4 的步骤制备空白样品，按 7.4 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 固态和粘稠状的污泥固体废物

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

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

式中： $\omega$ ——固体废物中元素的含量， $\mu\text{g/g}$ ；

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

$\rho_0$ ——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；
- $V_1$ ——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（粘稠状污泥除外）固体废物

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

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

- 式中： $\omega$ ——固体废物中元素的含量， $\mu\text{g/g}$ ；  
 $\rho$ ——由校准曲线上查得测定试液中元素的浓度， $\mu\text{g/L}$ ；  
 $\rho_0$ ——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；  
 $V_1$ ——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  $\rho$  ( $\mu\text{g/L}$ ) 按公式 (3) 计算：

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

- 式中： $\rho$ ——固体废物浸出液中元素（汞、砷、硒、铋、锑）的浓度， $\mu\text{g/L}$ ；  
 $\rho_1$ ——由校准曲线上查得测定试液中元素的浓度， $\mu\text{g/L}$ ；  
 $\rho_0$ ——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

六家实验室对含汞、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 $\mu\text{g/g}$ ~0.004 $\mu\text{g/g}$ ，0.41 $\mu\text{g/g}$ ~1.34  $\mu\text{g/g}$ ，0.007 $\mu\text{g/g}$ ~0.02  $\mu\text{g/g}$ ，0.15 $\mu\text{g/g}$ ~0.26  $\mu\text{g/g}$ ，0.03 $\mu\text{g/g}$ ~0.96  $\mu\text{g/g}$ ；再现性限分别为：0.004 $\mu\text{g/g}$ ~0.006  $\mu\text{g/g}$ ，0.69 $\mu\text{g/g}$ ~3.54  $\mu\text{g/g}$ ，0.02 $\mu\text{g/g}$ ~0.07  $\mu\text{g/g}$ ，0.14 $\mu\text{g/g}$ ~0.47  $\mu\text{g/g}$ ，0.07 $\mu\text{g/g}$ ~0.96  $\mu\text{g/g}$ ；

六家实验室对含汞、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 $\mu\text{g/L}$ ~0.27 $\mu\text{g/L}$ ，1.54 $\mu\text{g/L}$ ~2.71 $\mu\text{g/L}$ ，0.78 $\mu\text{g/L}$ ~0.79 $\mu\text{g/L}$ ，0.01 $\mu\text{g/L}$ ~0.67 $\mu\text{g/L}$ ，1.45 $\mu\text{g/L}$ ~2.07 $\mu\text{g/L}$ ；再现性分别为：0.18 $\mu\text{g/L}$ ~0.94 $\mu\text{g/L}$ ，2.93 $\mu\text{g/L}$ ~5.99 $\mu\text{g/L}$ ，1.48 $\mu\text{g/L}$ ~2.51 $\mu\text{g/L}$ ，1.10 $\mu\text{g/L}$ ~2.47 $\mu\text{g/L}$ ，3.79 $\mu\text{g/L}$ ~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

六家实验室对含汞、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%。

六家实验室对含汞、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），加标回收率应在 70~130%之间。

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 小时后，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 (μg/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 (μg/g)	再现性限 R (μg/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±24.1
	0.038	1.1~6.0	4.5	0.004	0.006	-5.4~8.1	2.2±9.2
	0.016	2.6~9.4	6.1	0.003	0.004	-6.2~6.2	1.0±12.2
砷	1.99	0.6~12	7.0	0.61	0.69	-7.5~10.0	1.0±14.2
	17.7	1.2~4.4	6.5	1.34	3.54	-9.7~5.0	-1.5±12.7
	10.6	1.0~1.9	4.3	0.41	1.28	-6.5~5.6	-0.9±8.6
硒	0.039	2.6~7.9	11.5	0.007	0.07	-20.0~17.5	3.8±26.6
	0.146	2.0~7.7	10.8	0.02	0.04	-13.3~13.3	2.2±20.3
	0.095	0.8~4.2	6.2	0.009	0.02	-6.4~7.5	1.1±11.5
铋	0.054	2.2~7.9	5.0	0.15	0.14	-12.3~7.0	-3.8±14.3
	3.03	1.1~4.9	5.1	0.26	0.47	-4.7~7.7	1.4±9.4
锑	0.182	1.4~7.1	13.2	0.03	0.07	-15.8~15.8	0.8±26.8
	2.60	1.2~5.4	5.5	0.96	0.96	-12.2~3.8	-3.2±9.0
	0.928	1.7~9.7	8.6	0.14	0.26	-12.0~7.0	-4.9±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 (μg/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 (μg/L)	再现性限 R (μg/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±12.2
	3.94	0.7~3.9	8.7	0.27	0.94	92.0~111	98.8±14.5
砷	35.8	0.1~3.0	2.2	1.54	2.93	93.5~109	98.0±11.0
	59.8	0.6~2.8	3.5	2.71	5.99	93.3~101	95.2±7.56
硒	5.12	0.6~4.8	9.0	0.78	1.48	92.0~98.3	96.2±5.00
	12.1	0.6~5.4	7.1	0.79	2.51	91.0~105	96.9±9.54
铋	25.0	0.4~7.0	1.3	0.67	1.10	91.5~102	96.6±8.82
	59.8	0.2~2.6	1.0	0.01	2.47	94.6~101	95.2±5.00
锑	29.6	1.3~6.5	4.3	1.45	3.79	94.0~109	99.2±10.4
	63.7	0.4~3.3	4.2	2.07	7.80	94.4~107	99.8±11.5