

附件 9

《土壤和沉积物 六价铬的测定
碱溶液提取-火焰原子吸收分光光度法(征求意见稿)》
编制说明

《土壤和沉积物 六价铬的测定 碱溶液提取-火焰原子吸收
分光光度法》标准编制组

二〇一八年十月

项目名称：土壤和沉积物 六价铬的测定 碱溶液提取-火焰原子吸收分
光光度法

项目统一编号：2016-26

承担单位：上海市环境监测中心

编制组主要成员：徐 非、王燕萍、周 婷、朱林珍、刘 芳、曾 嘉、
唐爱玲

标准所技术管理负责人：朱 静

监测司项目负责人：李 江

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 | 土壤和沉积物的概念..... | 2 |
| 2.2 | 六价铬的理化性质和环境危害..... | 3 |
| 2.3 | 相关环保标准和环保工作的需要..... | 4 |
| 3 | 国内外相关分析方法研究..... | 6 |
| 3.1 | 主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究..... | 6 |
| 3.2 | 国内相关分析方法研究..... | 7 |
| 3.3 | 其他文献方法..... | 8 |
| 3.4 | 与本标准方法的关系..... | 8 |
| 4 | 标准制修订的基本原则和技术路线..... | 9 |
| 4.1 | 标准制修订的基本原则..... | 9 |
| 4.2 | 标准的适用范围和主要技术内容..... | 9 |
| 4.3 | 标准制修订的技术路线..... | 10 |
| 5 | 方法研究报告..... | 11 |
| 5.1 | 方法研究的目标..... | 11 |
| 5.2 | 规范性引用文件..... | 11 |
| 5.3 | 方法原理..... | 11 |
| 5.4 | 试剂和材料..... | 11 |
| 5.5 | 仪器和设备..... | 12 |
| 5.6 | 样品..... | 12 |
| 5.7 | 实验部分..... | 13 |
| 5.8 | 结果计算与表示..... | 18 |
| 5.9 | 检出限的测定..... | 19 |
| 5.10 | 方法的精密度..... | 20 |

| | | |
|------|----------------|----|
| 5.11 | 方法的准确度..... | 20 |
| 5.12 | 方法的适用性研究..... | 21 |
| 5.13 | 质量保证和质量控制..... | 21 |
| 5.14 | 废物处理..... | 22 |
| 6 | 方法验证..... | 22 |
| 6.1 | 方法验证方案..... | 22 |
| 6.2 | 方法验证过程..... | 23 |
| 6.3 | 方法验证结论..... | 23 |
| 7 | 参考文献..... | 24 |
| 附 | 方法验证报告..... | 25 |

《土壤和沉积物 六价铬的测定 碱溶液提取-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

2016年，原环境保护部发布了《关于开展2016年度国家环境保护标准项目实施工作的通知》（环办科技函〔2016〕633号），下达了《土壤和沉积物 六价铬的测定 碱溶液提取/原子吸收分光光度法》的标准编制任务，项目统一编号为2016-26。

本标准项目的承担单位为上海市环境监测中心。

1.2 工作过程

1.2.1 成立标准编制小组，查询资料，完成开题报告与标准文本草案

2016年5月，上海市环境监测中心接到制订《土壤和沉积物 六价铬的测定 碱溶液提取/原子吸收分光光度法》的项目后，成立了标准编制组。小组成员基本都参与过国家标准编制项目，由分析检测专业技术人员和具备丰富经验的仪器分析骨干成员组成，具有较为丰富的样品前处理、实验室质量控制与保证、技术标准编制、数据整理及统计等不同领域内的特长和优势。

2016年5-8月，标准编制组成员根据《国家环境保护标准制修订工作管理办法》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。

2016年9-12月，标准编制组按照计划任务书的程序、标准制定的相关要求，参考相关文献资料，进行前处理条件的筛选与优化、仪器分析条件的确定、方法检出限的测定、准确度的测定、精密度的测定、干扰试验的初步测试等大量的方法试验研究，确定了最佳的实验条件和仪器条件。

2016年12月，标准编制组根据《国家环境保护标准制修订工作管理办法（报批稿）》中的相关要求，结合前期试验结果，初步编写了《土壤和沉积物 六价铬的测定 碱溶液提取/原子吸收分光光度法》开题报告及《土壤和沉积物 六价铬的测定 碱溶液提取/原子吸收分光光度法 标准文本（草案）》。后根据环境保护部环境标准研究所对开题报告及文本初稿进行技术审查后提出的审查意见，做了修改，并向环境保护部环境监测司提出召开开题论证会的申请。

1.2.2 组织专家论证，确定标准制定的技术路线和制定原则

2017年1月16日，组织专家进行了开题论证，确定了标准制定的技术路线。专家组听取了标准主编单位关于开题论证报告和标准草案的内容介绍，经质询、讨论，形成以下论证意见：1) 标准主编单位提供的材料齐全、内容详实完整、格式规范；2) 标准主编单位对国内外相关标准及文献进行了充分调研；3) 本标准适用范围、主要内容及编制标准的技术路线较为合理可行。专家组通过该标准的开题论证，提出了一些具体修改意见和建议：1) 开题报告中补充完善方法验证方案；2) 降低方法的检出限，与相关的环境保护标准相衔接；3) 补充试样pH值的条件试验，以减少对仪器寿命的影响；4) 增加新鲜样品和低浓度试样保存时间的试验；5) 按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）和《国

家环境污染物监测方法标准制修订工作暂行要求》(环科函(2009)10号)的要求开展实验、验证和标准草案的编制工作。

1.2.3 研究建立标准方法, 进行标准方法论证及验证工作

2017年2-5月, 标准编制组按照计划任务书的要求, 结合开题论证意见及其它标准制定要求, 补充相关实验数据, 研究并建立了标准方法。2017年6-11月, 组织开展了方法验证工作。2017年12月进行各类实验数据的汇总和整理分析等工作, 并完成《土壤和沉积物 六价铬的测定 碱溶液提取/原子吸收分光光度法》方法验证报告的编写。

1.2.4 编制标准征求意见稿和编制说明

2017年12月至2018年1月完成了《土壤和沉积物 六价铬的测定 碱溶液提取/原子吸收分光光度法》的标准征求意见稿和编制说明的编写。

1.2.5 组织开展征求意见稿研讨会

2018年3月21日, 组织召开了征求意见稿研讨会, 专家组听取了标准主编单位所作的标准方法研究报告和验证报告的内容介绍, 经质询、讨论, 形成以下研讨意见: 1) 修改标准名称《土壤和沉积物 六价铬的测定 碱溶液提取-火焰原子吸收分光光度法》; 2) 补充样品制备的依据, 条件试验的数据, 编制说明中补充方法适用性的研究, 补充代表性土壤和沉积物样品的实验数据, 完善六价铬理化性质; 3) 细化工作曲线步骤并补充实验数据; 4) 按照《环境监测分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168-2010)和《环境保护标准编制出版技术指南》(HJ 565-2010)对标准文本和编制说明进行编辑性修改。2018年3-8月, 标准编制组根据专家意见对《土壤和沉积物 六价铬的测定 碱溶液提取-火焰原子吸收分光光度法》征求意见稿和编制说明进行了修改。

1.2.6 组织开展征求意见稿技术审查会

2018年8月29日, 组织召开了征求意见稿技术审查会, 审查委员会听取了标准主编单位所作的标准方法研究报告和验证报告的内容介绍, 经质询、讨论, 形成以下审查意见: 1) 标准主编单位提供的材料基本齐全、内容较完整; 2) 标准主编单位对国内外方法标准及文献进行了调研; 3) 标准定位准确, 技术路线较合理可行, 方法验证内容完善。审查委员会通过该标准征求意见稿的技术审查。建议按照以下意见修改完善后, 提请公开征求意见: 1) 编制说明中完善国内外相关分析方法的研究情况; 补充氯化镁加入量和效果的相关试验数据以及工作曲线与标准曲线差异的数据和说明; 2) 建议测定风干样品并在编制说明中补充相关依据(条件试验样品浓度应高于测定下限); 3) 建议按照修改后的编制说明对标准文本进行修改; 4) 按照《环境监测分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168-2010)和《环境保护标准编制出版技术指南》(HJ 565-2010)对标准文本和编制说明进行编辑性修改。会议结束后, 标准编制组根据专家意见立即对《土壤和沉积物 六价铬的测定 碱溶液提取-火焰原子吸收分光光度法》征求意见稿和编制说明进行了修改。

2 标准制订的必要性分析

2.1 土壤和沉积物的概念

土壤是陆地上具有肥力并能生长植物的疏松表层, 由岩石风化而成的矿物质、动植物及微生物残体腐解产生的有机质、土壤生物(固相物质)、水分(液相物质)、空气(气相物质)和氧化的腐殖质等组成。

在我国东部, 形成湿润海洋土壤地带谱, 由南向北依次分布着: 砖红壤—赤红壤—红壤、

黄壤—黄棕壤—棕壤—暗棕壤—漂灰土。在我国西部，形成干旱内陆性土壤地带谱，由东向西依次分布着：黑土—灰褐土—栗钙土—棕钙土—灰钙土—灰漠土。

沉积物是指任何可以由流体流动所移动的微粒，并最终成为在水或其他液体底下的一层固体微粒。沉积物亦可以由风及冰川搬运。

江河、海洋及湖泊均会累积产生沉积物。这些物质可以在陆地沉积或是在海洋沉积。陆生的沉积物由陆地产生，但是也可以在陆地、海洋或湖泊沉积。沉积物是沉积岩的原料，沉积岩可以包含水栖生物的化石。这些水栖生物在死后被累积的沉积物所覆盖。

土壤和沉积物是两个概念，但它们可以相互转化。土壤在水的冲刷下流失，进入河床、湖泊和海洋，形成沉积物中的一部分。而沉积物露出水面，经人工或自然过程，又可以形成土壤。

2.2 六价铬的理化性质和环境危害

铬是一种银白色的坚硬金属，元素符号 Cr，原子量 51.996，相对密度 6.92，熔点 1890℃，沸点 2482℃。铬不溶于水和硝酸，溶于稀盐酸和硫酸。铬可形成多价化合物，常见的有二价、三价、六价化合物。所有铬的化合物都有毒性，其中六价铬毒性最大。

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。六价铬可溶于水，在水体中可稳定存在，在厌氧条件下可还原成三价铬。三价铬和六价铬对人体健康都有害，有致癌作用，但六价铬的毒性更强，大约比三价铬高 100 倍，更易被人体吸收，并在体内蓄积。

土壤胶体对铬有吸附作用。在正常的土壤 pH 和 Eh 范围内，铬常以四种形态存在：两种三价铬离子，即 Cr^{3+} 、 CrO_2^- ；两种六价铬离子，即 CrO_4^{2-} 、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 。这四种离子态铬在土壤中会互相转化并迁移，其迁移转化情况与土壤 pH、Eh、有机质含量、无机胶体组成、土壤质地及其它化合物的存在有关。土壤有机质会使六价铬还原成毒性较小的三价铬，pH 和 Eh 是影响铬离子迁移和转化的条件。在自然界强酸性环境中，一般不存在六价铬的化合物。因为这种化合物的存在必须具备很高的氧化还原电位 ($>1.2\text{V}$)，而这种高的电位在自然界是不存在的。但在弱酸性或弱碱性条件下可以存在六价铬化合物，在 pH6.5-8.5 的环境中，三价铬可能转化为六价铬。

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。六价铬具有强氧化性和高渗透性，为吞入性毒物，有较强的毒性。六价铬很容易被人体吸收，它可通过消化、呼吸道、皮肤及粘膜侵入人体。通过呼吸空气中含有不同浓度的铬酸酐时，会有不同程度的沙哑、鼻粘膜萎缩，严重时还可使鼻中隔穿孔和支气管扩张等。经消化道侵入时，可引起呕吐、腹痛。经皮肤侵入时，会产生皮炎和湿疹。危害最大的是长期或短期接触或吸入时有致癌危险。更可能造成遗传性基因缺陷，被确认为致癌物，对环境有持久危险性。在欧盟，会致癌或突变的六价铬不允许公开贩售。且在欧盟 ROHS 指令中，明文规定：六价铬含量不能超过 0.1%。

六价铬化合物在我们的日常生活中广泛存在。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，是形成六价铬污染的重大隐患。这些污水中的六价铬，进入地表水中或渗入地下，将会污染水源和土壤，危害农田，损害人畜和农作物。过量的（超过 10ppm）六价铬对水生生物有致死作用。动物喝下含有六价铬的水后，六价铬会被动物体内许多组织和器官的细胞吸收。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。

六价铬污染是威胁人类发展的重大环境问题，我国已把六价铬规定为实施总量控制的指

标之一。对土壤和沉积物中的六价铬进行监测具有十分重要而深远的环境和社会意义。

2.3 相关环保标准和环保工作的需要

2.3.1 环境质量标准与污染物排放（控制）标准对六价铬的监测要求

国内现有的《土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准》（GB 15618-2018）、《食用农产品产地环境质量评价标准》（HJ/T 332-2006）、《温室蔬菜产地环境质量评价标准》（HJ/T 333-2006）、《展览会用地土壤环境质量评价标准（暂行）》（HJ 350-2007）中，未对土壤中的六价铬限值进行规定，仅对总铬限值进行了规定。

北京的地方标准《北京市场地土壤环境风险评价筛选值》（DB11/T 811-2011），对北京市住宅用地、公园与绿地、工业、商服用地等土壤中的六价铬、总铬限值进行了规定。《土壤环境质量 建设用地土壤污染风险管控标准》（GB36600-2018），对建设用地土壤中的六价铬风险筛选值和管制值进行了规定。香港、澳大利亚、荷兰等国家和地区对不同地块中的六价铬、三价铬、总铬限值进行了规定。详见表 1、表 2、表 3。

表 1 各国家和地区不同地块中六价铬限值

| 国家/地区 | 不同功能土壤中六价铬指标 (mg/kg) | | | | 参考资料 |
|-------|----------------------|-------|---------|---------|--|
| 香港 | 农村居住地 | 城市居住地 | 公园 | 工业用地 | Guidance manual for use of risk-based remediation goals for contaminated land management |
| | 218 | 221 | 735 | 1960 | |
| 澳大利亚 | 农用居住地 | 城市居住地 | 公园/公共用地 | 商业/工业用地 | Guideline on the investigation levels for soil and groundwater |
| | 100 | 400 | 200 | 500 | |
| 荷兰 | 干预值 | | | | Soil Remediation Circular 2009 |
| | 78 | | | | |
| 中国 | 第一类用地 | | 第二类用地 | | 《土壤环境质量 建设用地土壤污染风险管控标准》（GB36600-2018） |
| | 筛选值 | 3.0 | 筛选值 | 5.7 | |
| | 管制值 | 30 | 管制值 | 78 | |
| 中国北京 | 住宅用地 | 公园与绿地 | 工业/商服用地 | | 《北京市场地土壤环境风险评价筛选值》（DB11/T 811-2011） |
| | 30 | 30 | 500 | | |

表 2 各国家和地区不同地块中三价铬限值

| 国家/地区 | 不同功能土壤中三价铬指标 (mg/kg) | | | | 参考资料 |
|-------|----------------------|-------|-------|-------|--|
| 香港 | 农村居住地 | 城市居住地 | 公园 | 工业用地 | Guidance manual for use of risk-based remediation goals for contaminated land management |
| | 10000 | 10000 | 10000 | 10000 | |
| 荷兰 | 干预值 | | | | Soil Remediation Circular 2009 |
| | 180 | | | | |

表 3 各国家地区不同地块中总铬限值

| 国家/地区 | 不同功能土壤中总铬指标 (mg/kg) | | | | 参考资料 | |
|------------|---------------------|------------|------------|-------------------------------|---|---------------------------------------|
| 加拿大 | 农用地 | 居住/公园 | 商业用地 | 工业用地 | Canadian Soil Quality Guidelines for the Protection of Environmental and Human Health | |
| | 64 | 64 | 87 | 87 | | |
| 澳大利亚 | 农用居住地 | 城市居住地 | 公园/公共用地 | 商业/工业用地 | Guideline on the investigation levels for soil and groundwater | |
| | 12% | 48% | 24% | 60% | | |
| 中国北京 | 住宅用地 | 公园与绿地 | 工业/商服用地 | | 《北京市场地土壤环境风险评价筛选值》(DB11/T 811-2011) | |
| | 250 | 800 | 2500 | | | |
| 中国 | 旱作、蔬菜、果蔬等 | | 水作 | | 《食用农产品地环境质量评价标准》(HJ 332-2006) | |
| | pH <6.5 | 150 | pH <6.5 | 250 | | |
| | pH 6.5~7.5 | 200 | pH 6.5~7.5 | 300 | | |
| | pH >7.5 | 250 | pH >7.5 | 350 | | |
| | A 级: 190 | | B 级: 610 | | 《展览会用地土壤环境质量评价标准(暂行)》(HJ 350-2007) | |
| | | 风险筛选值 | | | 风险管制值 | 《土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准》(GB 15618-2018) |
| | | | 水田 | 其他 | | |
| | | pH≤5.5 | 250 | 150 | 800 | |
| | | 5.5<pH≤6.5 | 250 | 150 | 850 | |
| | | 6.5<pH≤7.5 | 300 | 200 | 1000 | |
| pH>7.5 | 350 | 250 | 1300 | | | |
| pH <6.5 | | 150 | | 《温室蔬菜产地环境质量评价标准》(HJ 333-2006) | | |
| pH 6.5~7.5 | | 200 | | | | |
| pH >7.5 | | 250 | | | | |

2.3.2 环境保护重点工作涉及的六价铬的监测要求

土壤重金属污染是全球主要环境危害之一，并可能通过农作物进入人类食物链。我国首次土壤普查显示，有近 20%的耕地存在镉、砷、汞、铅、镍、铜等重金属超标，这些重金属可通过农作物吸收进入食物链，严重影响食品安全并危及人类健康。造成土壤重金属污染的原因复杂，包括工业排放、化肥农药使用及地矿开采等，通过物理和化学手段治理非常困难，也容易造成二次污染。

重金属的生物毒性不仅与其总量有关，而且主要与其在介质中的形态分布决定。因此目前对重金属毒性关注的重点集中到确定重金属的活性形态及其影响。重金属的形态包括化合态、价态、结构态和结合态等。很多国家和地区在制定土壤环境标准时，已经考虑了污染物不同形态和价态的差异，并分别制定了标准。

很多发达国家和地区的土壤环境标准中均规定了六价铬限值，也有一些制定了三价铬和总铬的限值。国内的《土壤环境质量 建设用地土壤污染风险管控标准》(GB36600-2018)、《北京市场地土壤环境风险评价筛选值》(DB11/T 811-2011)等标准也对六价铬限值进行了规定。以同一保护目标为基础，六价铬的标准要远远低于三价铬和总铬的标准，因此从环境意义而言，控制六价铬的污染更为重要。特别是由于六价铬在土壤中以 CrO_4^{2-} 、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 、 HCrO_4^- 等形式存在，不容易被土壤颗粒吸附，因而极易向下迁移进入地下水。

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

目前测定土壤和沉积物中六价铬的方法，一般都是先以碱性提取液进行预处理得到待测溶液，然后用比色法（如二苯碳酰二肼分光光度法）、离子色谱法（IC）、原子吸收分光光度法、液相色谱法（HPLC）-电感耦合等离子体质谱法（ICP-MS）联用技术、离子色谱法（IC）-电感耦合等离子体质谱法（ICP-MS）联用技术、毛细管电泳（CE）-电感耦合等离子体质谱法（ICP-MS）联用技术等方法进行测定。这些测定方法中，比色法由于准确度受试样色度影响较大，所以应用范围较小；而 HPLC-ICP-MS、IC-ICP-MS、CE-ICP-MS 等由于价格昂贵、成本较高，也不易大范围推广使用。原子吸收分光光度法相对来说，成本较低，且不受试样色度影响，而且该方法精密度好、准确度高、稳定性强，因而是测定土壤和沉积物中六价铬的理想方法。

经检索，查到与土壤和沉积物中六价铬测定有关的国外标准有：

（1）美国 EPA Method 3060A: Alkaline Digestion for Hexavalent Chromium，采用碱溶液对土壤、污泥、沉积物及类似废弃物等样品中六价铬进行提取的方法。具体内容为：准确称取 $2.5 \text{ g} \pm 0.1 \text{ g}$ 湿润土壤样品于 250 ml 器皿中，加入 50 ml 碱性提取液（20g NaOH 和 30g Na_2CO_3 溶解于 1L 水中），再加入 400 mg MgCl_2 和 0.5 ml 1mol/L 的磷酸缓冲溶液，盖上表面皿，常温搅拌至少 5 分钟。然后加热样品至 90°C - 95°C ，不间断搅拌至少 60 分钟。反应完毕，冷却至室温，用 $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜过滤，根据选用的分析方法调节溶液 pH 值。

（2）美国 SW-846 Method 7196A: Hexavalent Chromium in Soil and Water, Colorimetric，用分光光度法对土壤和水质中的六价铬进行测定的方法。具体内容为：采用 EPA Method 3060A 对样品进行预处理后，调节试样溶液 pH 值至 7.5 ± 0.5 ，然后用二苯碳酰二肼分光光度法进行测定，定量测定范围为 $0.5 \text{ mg/L} \sim 50 \text{ mg/L}$ 。

（3）美国 EPA Method 7199: Determination of Hexavalent Chromium in Drinking Water, Groundwater and Industrial Wastewater Effluents by Ion Chromatography，用离子色谱对饮用水、地表水、工业废水中的六价铬进行测定的方法。EPA Method 3060A 中指出：土壤、污泥、沉积物及类似废弃物等样品经过预处理后，调节试样溶液 pH 值至 9.0 ± 0.5 ，然后可参考 EPA Method 7199 用离子色谱法进行测定。

（4）日本环境基本法（1993 年第 91 号）：土壤环境基准第 16 条第 1 款中指出了土壤中六价铬的浸提方法：采集的土壤风干、研磨并过 2 mm 筛，采用 pH 为 5.8-6.3 的盐酸溶液浸提，样品（g）与提取液（ml）的重量-体积比为 10%，且样品与提取液混合物应等于或超过 500 ml，常温常压下振荡浸提 6 小时，振荡频率约 200 次每分钟，振幅 4 cm ~5cm。浸提结束后以 3000 转每分钟离心 10~30 分钟，然后取上清液用 $0.45 \mu\text{m}$ 孔径的滤膜过滤后，待测。

（5）日本 JISK 0102-2013：工业废水测定方法中规定了测定六价铬的各种方法，具体为：二苯碳酰二肼分光光度法，定量测定范围 $2 \mu\text{g} \sim 50 \mu\text{g}$ ；原子吸收分光光度法，定量测定范围 $0.2 \text{ mg/L} \sim 5 \text{ mg/L}$ ；电加热原子吸收光度法，定量测定范围 $5 \mu\text{g/L} \sim 100 \mu\text{g/L}$ ；电感耦合等离子体发射光谱法，定量测定范围 $20 \mu\text{g/L} \sim 4000 \mu\text{g/L}$ ；电感耦合等离子体质谱法，定量测定范围 $0.5 \mu\text{g/L} \sim 500 \mu\text{g/L}$ 。

（6）德国 DIN EN 15192-2007：采用碱溶液提取法对土壤和固废样品进行预处理，提取出其中的六价铬，然后用离子色谱法进行测定。

另外，美国地质勘测部门近期研究指出：EPA Method 3060A 存在一些问题，提出对其

进行修改,并提出将用于提取气体颗粒物中六价铬的预处理体系用于土壤、污泥、沉积物及类似废弃物等样品。

美国地质勘测部门指出: Method 3060A 方法冗长,取样量大,产生废液较多;采用 HPLC-DRC-ICP-MS 法进行测定时,发现磷酸盐、硫酸盐缓冲体系测定时会产生多峰或宽峰,不兼容,而 $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-NaHCO}_3$ 缓冲体系与 HPLC-DRC-ICP-MS 法兼容; Method 3060A 中未明确说明样品的均匀性和粒径;加入 MgCl_2 导致 $\text{Mg}(\text{CO}_3)_2$ 或 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 共沉淀;磷酸缓冲溶液会中和约 3% 的氢氧根,过滤时充分淋洗以及 5mM HNO_3 的加入会使总体积超过 100 ml; COPR 中大量的亚铬酸盐或磁铁矿覆盖在搅拌棒表面,影响提取效率。

美国地质勘测部门提出了 Method 3060A 修改版初步方案:省去镁离子和磷酸缓冲液的加入,缩小取样量至 0.2 g,最后定容体积为 50 ml;提出采用气体颗粒物中六价铬的预处理体系: 1mM $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-9mMNaHCO}_3$ 缓冲溶液 ($\text{pH}\approx 9$),用三种方式进行预处理:取样量 0.5 g、50 ml 提取液,用电热板法进行预处理;取样量 0.5 g、50 ml 提取液,置于离心管中直接超声提取 2 h; 0.05 g~0.15 g 悬浮于石英滤膜上超声提取 1 h;研究了样品粒径对提取效率的影响,发现样品经研磨后得到更高的回收率结果。

美国地质勘测部门用上述方法对 USGS 的标准物质 NIST 2701 进行了研究。结论为: Method 3060A 的回收率为 75%,提出六价铬可能与形成的 $\text{Mg}(\text{CO}_3)_2$ 或 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 产生了共沉淀,导致测定结果偏低,但这个结论需要用扫描电镜进一步验证。Method 3060A 修改版的回收率为 85%;但若样品粒径从 200 μm 缩小至 30 μm ,回收率提高到 92%。碳酸钠体系电热板法的回收率为 82%,与 Method 3060A 修改版类似。碳酸钠体系直接超声提取的回收率为 54%,但若样品粒径从 200 μm 缩小至 30 μm ,回收率提高到 63%。碳酸钠体系悬浮于石英滤膜上超声提取的回收率为 61%,但若样品粒径从 200 μm 缩小至 30 μm ,回收率提高到 72%。美国地质勘测部门用上述方法对 USGS 的标准物质 NIST 2700 也进行了研究,NIST 2700 为 NIST 2701 按照 1:40 比例用高纯度石英砂稀释。结论为: Method 3060A 的测定值与预测值十分接近,认为可能是基体稀释导致了提取效率的提高。Method 3060A 修改版的测定值比预期的高,认为可能是按照 1:20 比例进行了稀释,需进一步进行验证。碳酸钠体系的回收率为 71%~101%,需进一步实验以验证实验结果。

美国地质勘测部门研究了更细粒径对结果的影响,发现样品经研磨后得到更高的回收率结果,研磨后粒径范围主要在 0.4 μm ~30 μm ;研究了液固比对结果的影响,发现 20 ml/g 会妨碍矿物溶解或阴离子交换,液固比从 95 ml/g 提高到 950 ml/g 提取的六价铬明显提高,继续提高至 3700 ml/g 再无改善;研究了提取时间对结果的影响,发现提取时间从 0.25 h 增加至 48 h,六价铬逐渐增加,继续增加提取时间至 72 h,六价铬提取量无明显增加;另外研究发现:提取的六价铬增加时,Si、Al 的溶出相应增加。

美国地质勘测部门的相关研究尚不完善,提出还需进行下一步工作:重复 Method 3060A 修改版方法、碳酸钠体系电热板法对 2701 和 2700 的试验以进一步确认实验结果;对超声提取方法的提取时间、提取温度进行研究;对提取过程中可能存在的氧化还原反应的影响进行评估。

3.2 国内相关分析方法研究

我国已经建立了水质、固体废物和环境空气中六价铬的标准方法,尚未建立土壤和沉积物中六价铬检测的标准方法。现行国家标准中六价铬的分析方法主要有二苯碳酰二肼分光光度法、硫酸亚铁铵滴定法、火焰原子吸收分光光度法和柱后衍生离子色谱法四种。相关标准方法如下:

(1)《水质 六价铬的测定 二苯碳酰二肼分光光度法》(GB 7467-87):规定了测定地面

水和工业废水中的六价铬的二苯碳酰二肼分光光度法。其原理是在酸性溶液中，六价铬与二苯碳酰二肼反应生成紫红色化合物，于波长 540 nm 处进行分光光度测定。当光程长为 30 mm 时，方法的检出限为 0.004 mg/L。

(2)《固体废物 六价铬的测定 二苯碳酰二肼分光光度法》(GB/T 15555.4-1995)：规定了测定固体废物浸出液中六价铬的二苯碳酰二肼分光光度法，适用于固体废物浸出液中六价铬的测定。其原理是在酸性溶液中，六价铬与二苯碳酰二肼反应生成紫红色化合物，于波长 540 nm 处进行分光光度测定。当光程长为 30 mm 时，方法的检出限为 0.004 mg/L。试液有颜色、混浊或有氧化性、还原性物质及有机物等均干扰测定。

(3)《固体废物 六价铬的测定 硫酸亚铁铵滴定法》(GB/T 15555.7-1995)：规定了测定固体废物浸出液中六价铬的硫酸亚铁铵滴定法，适用于固体废物浸出液中六价铬的测定，也可用于测定水和废水中的六价铬。其原理是在硫酸和磷酸介质中消除三价铁的干扰，以 N-苯基代邻氨基苯甲酸为指示剂，用硫酸亚铁铵滴定，使六价铬还原成三价铬，过量的硫酸亚铁铵与指示剂反应，溶液呈黄绿色为终点，根据硫酸亚铁铵标准溶液用量计算出试样中的六价铬含量。方法的定量下限 1 mg/L。

(4)《固体废物 六价铬的测定 碱消解/火焰原子吸收分光光度法》(HJ 687-2014)：规定了测定固体废物中六价铬的碱消解/火焰原子吸收分光光度法。固体废物样品在碱性介质中采用氯化镁和磷酸二氢钾-磷酸氢二钾缓冲溶液消解溶出六价铬，而三价铬不溶出，然后用火焰原子吸收分光光度法测定六价铬的含量。方法检出限为 2 mg/kg，测定下限为 8 mg/kg。

(5)《环境空气 六价铬的测定 柱后衍生离子色谱法》(HJ 779-2015)：规定了测定环境空气颗粒物中六价铬的离子色谱法，适用于环境空气颗粒物六价铬的测定。采用柱后衍生-紫外可见检测的技术手段，用碳酸氢钠溶液超声提取滤膜上的六价铬，经 0.22 μm 水性微孔滤膜过滤后采用离子色谱法测定六价铬浓度。

(6)《水质 六价铬的测定 流动注射-二苯碳酰二肼光度法》(HJ 908-2017)：规定了测定水中六价铬的流动注射-二苯碳酰二肼光度法，适用于地表水、地下水和生活污水中六价铬的测定。当光程为 10mm 时，方法的检出限为 0.001 mg/L。其原理是在封闭的管路中，将一定体积的试样注入连续流动的酸性载液中，试样与试剂在化学反应模块中按特定的顺序比例混合，在非完全反应的条件下，试样中的六价铬与二苯碳酰二肼生成紫红色化合物，于 540 nm 波长处测量吸光度。样品存在浊度或色度时，干扰六价铬测定。当样品中金属离子、还原性物质和氧化性物质浓度超过一定范围时，方法不适用。

3.3 其他文献方法

另外，其他文献还采用以下方法测定六价铬含量：

(1) 离子色谱法 (IC)：以 0.3 mol/L KCl 溶液为提取液，超声波辅助提取土壤和沉积物中的六价铬，以 4 mmol/L Na₂CO₃-1mmol/L NaHCO₃ 的混合溶液为淋洗液，用离子色谱法分析样品中的六价铬。

(2) 伏安极谱法：采用与 EPA Method 3060A 相同的碱溶液提取法提取土壤中的六价铬、悬滴汞方式及标准加入伏安极谱法测定土壤中的六价铬。

(3) 联用技术 (如 IC-ICP-MS、HPLC-ICP-MS、CE-ICP-MS)：多用于水和废水、化妆品、纺织品、玩具材料和食品中六价铬的测定。

3.4 与本标准方法的关系

本标准参考 EPA Method 3060A 及其修改版、《固体废物 六价铬的测定 碱消解/火焰原子吸收分光光度法》(HJ 687-2014)，根据国内实际情况，优化预处理条件和各项仪器参数，制定出符合我国环境保护工作要求、适用于土壤和沉积物中六价铬测定的标准方法。

优化的预处理条件为：准确称取 5.0 g(精确至 0.001 g)混合均匀的样品，置于 250ml 烧杯中，加入 50.0ml 碱性提取溶液，再加入 400 mg 氯化镁和 0.5 ml 磷酸氢二钾-磷酸二氢钾缓冲溶液。放入搅拌子，用聚乙烯薄膜封口，置于搅拌加热装置上。常温下搅拌样品 5min 后，开启加热装置，加热搅拌至 90℃-95℃，保持 60 min。取下烧杯，冷却至室温。用 0.45 μm 的滤膜抽滤，将滤液置于 250 ml 的烧杯中，用硝酸调节溶液的 pH 值至 7.5±0.5。将此溶液转移至 100 ml 容量瓶中，用去离子水定容至标线，摇匀，待测。

然后对仪器工作参数进行了优化选择，确定了仪器的测定条件，再用火焰原子吸收分光光度法测定六价铬的含量。

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) 本标准的制订符合《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/T168-2010)的相关要求；

(2) 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，使制订的标准方法的检出限和测定范围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，确保方法标准准确可靠，具有科学性、先进性、普遍适用性，可操作性强，易于推广使用。

4.2 标准的适用范围和主要技术内容

4.2.1 标准的适用范围

本标准规定了测定土壤和沉积物中六价铬的碱溶液提取-火焰原子吸收分光光度法。本标准适用于土壤和沉积物中六价铬的测定。

4.2.2 标准的主要技术内容

将土壤和沉积物样品用碱提取溶液进行预处理，很好地去除三价铬的干扰，同时将样品中的六价铬有效地进行提取，从而得到待测溶液。然后用原子吸收分光光度法(火焰法)测定其中的铬，计算得到土壤和沉积物样品中的六价铬含量。通过实验分析，优化预处理条件，确定各项关键技术指标如仪器技术参数、方法检出限、精密度、准确度、抗干扰水平等；通过外部实验室验证试验，确定本方法的准确性；用合理的统计检验技术确认外部实验室验证试验的准确性。

4.3 标准制修订的技术路线

技术路线图如图 1 所示。

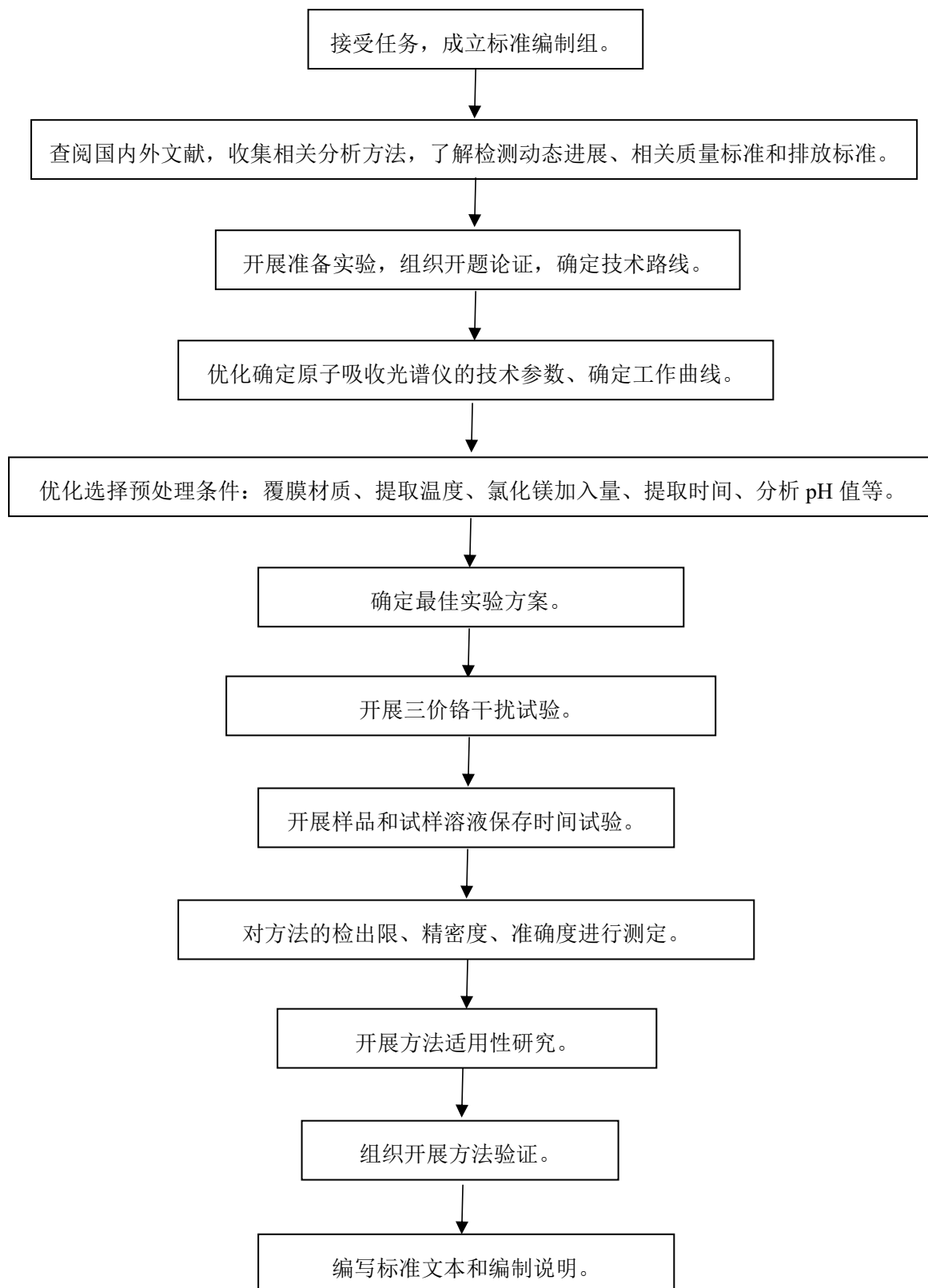


图 1 标准制订的技术路线图

5 方法研究报告

5.1 方法研究的目标

参照《固体废物 六价铬的测定 碱消解/火焰原子吸收分光光度法》(HJ 687-2014)、EPA Method 3060A 及其修改版, 根据国内实际情况, 优化预处理条件和各项仪器参数, 制定符合我国环境保护工作要求、适用于土壤和沉积物中六价铬测定的标准方法。

5.2 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 17378.3 海洋监测规范 第3部分: 样品采集、贮存与运输

GB 17378.5 海洋监测规范 第5部分: 沉积物分析

HJ 613 土壤 干物质和水分的测定 重量法

HJ/T 91 地表水和污水监测技术规范

HJ/T 166 土壤环境监测技术规范

5.3 方法原理

在 pH 不小于 11.5 的碱性条件下, 提取出样品中的六价铬, 喷入空气-乙炔火焰, 在高温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, 在一定条件下, 其吸光度值与六价铬的质量浓度成正比。

5.4 试剂和材料

除非另有说明, 分析时均使用符合国家标准和分析纯试剂, 实验用水为新制备的去离子水。

5.4.1 硝酸: $\rho(\text{HNO}_3)=1.42 \text{ g/ml}$, 优级纯, 用于调节试样溶液的 pH 值。

5.4.2 碳酸钠(Na_2CO_3): 用于配制碱性提取溶液。

5.4.3 氢氧化钠(NaOH): 用于配制碱性提取溶液。

5.4.4 氯化镁(MgCl_2): 用于样品预处理。 Mg^{2+} 在磷酸盐缓冲溶液中, 可抑制三价铬和六价铬的氧化还原反应。

5.4.5 磷酸氢二钾(K_2HPO_4): 用于配制磷酸氢二钾-磷酸二氢钾缓冲溶液。

5.4.6 磷酸二氢钾(KH_2PO_4): 用于配制磷酸氢二钾-磷酸二氢钾缓冲溶液。

5.4.7 磷酸氢二钾-磷酸二氢钾缓冲溶液: pH=7, 用于样品预处理。

称取 87.1g 磷酸氢二钾和 68.0g 磷酸二氢钾溶于水中, 稀释定容至 1L。

5.4.8 碱性提取溶液: 用于样品预处理。

称取 20 g 氢氧化钠与 30 g 碳酸钠溶于水中, 稀释定容至 1L, 贮存在密封聚乙烯瓶中。使用前必须测量其 pH 值, 若提取液 pH 值低于 11.5, 会导致六价铬的提取效率降低, 需重新配制。经验证, 当提取液的 pH 值为 10.8 时, 样品中六价铬的提取率仅为 62%。

5.4.9 重铬酸钾($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$): 基准试剂, 用于配制六价铬标准贮备液。

称取 5.0 g 重铬酸钾于瓷坩埚中, 在 105℃干燥箱中烘 2 h, 冷却至室温, 保存于干燥器内, 备用。

5.4.10 六价铬标准贮备液: $\rho(\text{Cr}^{6+})=1000 \text{ mg/L}$, 用于配制六价铬标准使用液。

准确称取 2.80 g (精确至 0.1 mg) 重铬酸钾 (5.4.9) 溶于水中, 稀释定容至 1L。也可直接购买市售有证标准物质或者有证标准溶液。根据 HJ 687 和美国 EPA Method 3060A, 该贮备液可常温保存 6 个月。

5.4.11 六价铬标准使用液： $\rho(\text{Cr}^{6+})=100\text{mg/L}$ ，用于绘制工作曲线。

准确移取 10.0 ml 六价铬标准贮备液（5.4.10）加入 100 ml 容量瓶中，用去离子水定容至标线，摇匀。根据 HJ 687，该使用液可常温保存 6 个月。

5.4.12 六价铬标准土壤样品（ERA Reference Materials）：用于质量保证和质量控制。

编号：D092-921，参考浓度：71.0 mg/kg（26.6 mg/kg ~115 mg/kg）。

5.4.13 滤膜(0.45 μm)：聚碳酸酯滤膜，用于试样制备时过滤。

5.4.14 聚乙烯薄膜：用于覆盖烧杯杯口，防止试样损失。

5.5 仪器和设备

5.5.1 火焰原子吸收分光光度计。

5.5.2 铬空心阴极灯。

5.5.3 搅拌加热装置：具有磁力加热搅拌器、控温装置(带 NIST 刻度)，并可升温至 100℃。

5.5.4 真空抽滤装置。

5.5.5 pH 计：精度为 0.1 pH 单位。

5.5.6 天平：感量为 0.1 mg。

5.5.7 一般实验室常用仪器和设备。

5.6 样品

5.6.1 样品的采集与保存

按照 HJ/T 166 的相关要求进行土壤样品的采集和保存，按照 HJ/T 91 的相关要求进行水体沉积物样品的采集，按照 GB 17378.3 的相关要求进行海洋沉积物样品的采集和保存。样品的采集与保存应使用塑料或玻璃的装置和容器，不得使用金属制品贮存器。样品在检测前须在 0℃~4℃ 下保存，保存期为 30 d。

5.6.2 样品的制备

根据 EPA Method 3060A 和《固体废物 六价铬的测定 碱消解/火焰原子吸收分光光度法》（HJ 687-2014），测定土壤和沉积物样品中六价铬含量时，可不经制样直接用新鲜样品进行测定。但考虑到新鲜样品可能存在不够均匀的问题，且美国地质勘测部门对 EPA Method 3060A 进行修改研究时指出：样品经研磨后可得到更高的回收率结果，且测定土壤和沉积物中金属时常用干样，因此本方法对新鲜样品和干样都进行了研究。

按照 HJ/T 166 和 GB 17378.3，将采集的新鲜样品（土壤 1、土壤 2、沉积物 1、沉积物 2）在实验室中风干、破碎、过 0.15mm（100 目）尼龙筛，然后用本方法对样品中的六价铬进行测定。新鲜样品和干样的测定结果见表 4。

由表中结果可知：新鲜样品和干样中六价铬测定结果无明显差别，考虑到土壤样品的代表性和均匀性，本方法采用干样进行测定。

表 4 新鲜样品与干样测定结果比较

| | 新鲜样品 (mg/kg) | | 干样 (mg/kg) | |
|-------|--------------|------|------------|------|
| | | | | |
| 土壤 1 | 6.91 | 7.15 | 7.08 | 6.93 |
| 土壤 2 | 30.5 | 31.3 | 31.4 | 31.1 |
| 沉积物 1 | 7.32 | 6.54 | 7.12 | 7.06 |
| 沉积物 2 | 27.7 | 28.5 | 26.8 | 27.5 |

5.6.3 水分的测定

土壤样品干物质含量测定按照 HJ 613 执行，沉积物样品含水率测定按照 GB 17378.5 执

行。

5.7 实验部分

5.7.1 仪器工作条件

对仪器工作参数进行了优化选择，确定了仪器测定条件，见表 5。不同型号仪器的最佳测定条件不同，可根据仪器使用说明书自行选择。

表 5 仪器测定条件

| 元素 | Cr |
|-----------|---------------------------|
| 测定波长 (nm) | 357.9 |
| 通带宽度 (nm) | 0.2 |
| 火焰性质 | 富燃还原性 (使空心阴极灯光斑通过火焰亮蓝色部分) |
| 次灵敏线 (nm) | 359.0; 360.5; 425.4 |

5.7.2 标准曲线与工作曲线的比较

根据土壤和沉积物中六价铬的含量水平，配制了标准曲线溶液，浓度依次为：0 mg/L、0.10 mg/L、0.20 mg/L、0.50 mg/L、1.00 mg/L、2.00 mg/L。按浓度由低到高顺序依次测定吸光度，以六价铬浓度为横坐标，吸光度为纵坐标，建立标准曲线，并对全程空白、空白加标样品（浓度为 2.0mg/kg）、标准土壤样品（ERA Reference Materials, D092-921）进行了测定，测定结果见表 6。由表中结果可知全程空白有一定浓度值，空白加标样品的回收率不是很好，说明样品经预处理后基体较复杂，存在基体效应，对低浓度样品测定有较大影响。

分别移取 0 ml、0.10 ml、0.20 ml、0.50 ml、1.00 ml、2.00 ml 六价铬标准使用液(5.4.11)置于 250 ml 烧杯中，按照试样制备的步骤，制备工作曲线溶液，浓度与标准曲线一致，依次为：0 mg/L、0.10 mg/L、0.20 mg/L、0.50 mg/L、1.00 mg/L、2.00 mg/L。按浓度由低到高顺序依次测定吸光度，以六价铬浓度为横坐标，吸光度为纵坐标，建立工作曲线，并对全程空白、空白加标样品（浓度为 2.0 mg/kg）、标准土壤样品（ERA Reference Materials, D092-921）进行测定，测定结果见表 7。表中结果表明：使用工作曲线进行定量可以补偿样品的基体效应。

根据 HJ 757-2015,用火焰原子吸收分光光度法测定水中铬时,1 mg/L 的 Fe 和 Ni、2 mg/L 的 Co、5 mg/L 的 Mg、20 mg/L 的 Al、100 mg/L 的 Ca 对铬的测定有负干扰，加入基体改进剂氯化铵可消除这些干扰，因此分别在空白加标样品、标准土壤样品中加入氯化铵（10 g/L）后进行了测定，结果见表 6、表 7。由表中结果可知：加入氯化铵后测定结果无明显变化，表明加入氯化铵无法消除此基体干扰，本方法认为：不必加入氯化铵作为基体改进剂。

因此，本方法确定使用工作曲线对样品进行定量分析。

表 6 标准曲线测定情况

| | 吸光度 | 浓度 (mg/L) | 浓度 (mg/kg) | 回收率 (%) | |
|---|--------|--------------|---------------|------------|---|
| 标准曲线溶液 1 | (校零) | 0 | / | / | 斜率: 0.074 截距: 0.003 相关系数: 0.9999 |
| 标准曲线溶液 2 | 0.0091 | 0.10 | / | / | |
| 标准曲线溶液 3 | 0.0177 | 0.20 | / | / | |
| 标准曲线溶液 4 | 0.0404 | 0.50 | / | / | |
| 标准曲线溶液 5 | 0.0760 | 1.00 | / | / | |
| 标准曲线溶液 6 | 0.1502 | 2.00 | / | / | |
| 全程空白 1 | 0.0049 | 0.032 | 0.630 | / | |
| 全程空白 2 | 0.0048 | 0.030 | 0.603 | / | |
| 空白加标样品(浓度为 2.0 mg/kg) | 0.0108 | 0.111 | 2.23 | 80.6 | |
| 空白加标样品(浓度为 2.0 mg/kg) (加入基体改进剂氯化铵 10 g/L) | 0.0107 | 0.110 | 2.20 | 79.2 | |
| 标准土壤样品(浓度为 71.0 mg/kg) (提取液稀释 5 倍后测定) | 0.0516 | 3.32 | 66.4 | 92.7 | |
| 标准土壤样品(浓度为 71.0 mg/kg) (提取液稀释 5 倍后测定, 加入基体改进剂氯化铵 10 g/L) | 0.0521 | 3.35 | 67.1 | 93.6 | |

表 7 工作曲线测定情况

| | 吸光度 | 浓度 (mg/L) | 浓度 (mg/kg) | 回收率 (%) | |
|---|--------|--------------|---------------|------------|---|
| 工作曲线溶液 1 | (校零) | 0 | / | / | 斜率: 0.082 截距: 0.005 相关系数: 0.9995 |
| 工作曲线溶液 2 | 0.0110 | 0.10 | / | / | |
| 工作曲线溶液 3 | 0.0204 | 0.20 | / | / | |
| 工作曲线溶液 4 | 0.0481 | 0.50 | / | / | |
| 工作曲线溶液 5 | 0.0893 | 1.00 | / | / | |
| 工作曲线溶液 6 | 0.1682 | 2.00 | / | / | |
| 全程空白 1 | 0.0001 | ND | ND | / | |
| 全程空白 2 | 0.0002 | ND | ND | / | |
| 空白加标样品(浓度为 2.0 mg/kg) | 0.0129 | 0.099 | 1.98 | 98.8 | |
| 空白加标样品(浓度为 2.0 mg/kg) (加入基体改进剂氯化铵 10 g/L) | 0.0127 | 0.096 | 1.93 | 96.4 | |
| 标准土壤样品(浓度为 71.0 mg/kg) (提取液稀释 5 倍后测定) | 0.0610 | 3.41 | 68.2 | 96.1 | |
| 标准土壤样品(浓度为 71.0 mg/kg) (提取液稀释 5 倍后测定, 加入基体改进剂氯化铵 10 g/L) | 0.0613 | 3.43 | 68.6 | 96.6 | |

5.7.3 样品预处理条件的优化选择

(1) 提取过程中所用覆膜材质的选择

准备实验过程中,发现在提取时易产生试液飞溅及反应液大量蒸发的情况,造成试液损失,美国 EPA Method 3060A 方法里采用的是表面皿覆盖,由于本实验加热过程中需要插入控温传感器,导致表面皿覆盖不严密,效果不好。所以编制组决定对进行提取反应的烧杯添加覆膜,采用 90 不同材质的覆膜对六价铬标准土壤样品(ERA Reference Materials, D092-921)进行了实验,测定结果见表 8。

实验发现:在提取过程中,铝膜会出现明显的碱溶现象,使提取液浑浊,测得的六价铬含量偏低;采用聚乙烯薄膜作覆膜后,提取所得的六价铬含量明显升高。因此决定使用聚乙烯薄膜。

表 8 提取装置气密性选材实验

| 覆膜材料 | 铝膜 | 聚乙烯薄膜 |
|---------------|------|-------|
| 测定值 1 (mg/kg) | 45.2 | 66.8 |
| 测定值 2 (mg/kg) | 46.7 | 64.7 |
| 测定值 3 (mg/kg) | 45.9 | 65.7 |
| 测定平均值 (mg/kg) | 45.9 | 65.7 |
| 回收率 (%) | 64.6 | 92.5 |

(2) 提取温度的优化选择

在其它条件不变的情况下,改变提取温度,依次为:80℃~85℃、85℃~90℃、90℃~95℃、>95℃,测定不同提取温度下样品中六价铬的含量,测定结果见表 9。

由表中结果可知:当提取温度低于 90℃时,提取不完全,测定结果偏低;当提取温度高于 95℃时,提取液因沸腾、爆溅等原因造成损失,测定结果也偏低。故选定提取温度为:90℃~95℃。

表 9 提取温度优化实验

| 提取温度 (℃) | 80~85 | 85~90 | 90~95 | >95 |
|---------------|-------|-------|-------|------|
| 测定值 1 (mg/kg) | 43.9 | 46.6 | 70.0 | 59.1 |
| 测定值 2 (mg/kg) | 45.4 | 45.7 | 72.2 | 58.8 |
| 测定值 3 (mg/kg) | 46.2 | 48.1 | 69.6 | 62.4 |
| 测定平均值 (mg/kg) | 45.2 | 46.8 | 70.6 | 60.1 |
| 回收率 (%) | 63.7 | 65.9 | 99.4 | 84.6 |

(3) 氯化镁加入量的研究优化

美国地质勘测部门指出: EPA Method 3060A 中加入的 $MgCl_2$ 会产生 $Mg(CO_3)_2$ 或 $Mg(OH)_2$ 沉淀,以致增加后续过滤的麻烦,因此在 EPA Method 3060A 修改版中指出:省去镁离子和磷酸缓冲液的加入。而 EPA Method 3060A 中指出:加入 $MgCl_2$ 和磷酸氢二钾-磷酸二氢钾缓冲溶液,可有效抑制六价铬提取过程中三价铬的氧化反应,从而消除样品中存在的三价铬对六价铬测定的干扰。EPA Method 3060A 修改前后存在很大差别。考虑到本方法采用火焰原子吸收分光光度法对六价铬进行测定,测定时实际上是对铬总量的测定,因此预处理过程中三价铬不被提取是保证本方法准确测定的关键因素。

本方法以全程空白样品、六价铬标准土壤样品 (ERA Reference Materials, D092-921) 为基体,于基体中加入约 1500 μg 三价铬,对是否加入氯化镁进行了研究,结果见表 10。由表中结果可知:全程空白样品和标准土壤样品在提取过程中,若不加 $MgCl_2$ 和磷酸氢二钾-

磷酸二氢钾缓冲溶液，测定结果明显高于加入 $MgCl_2$ 和磷酸氢二钾-磷酸二氢钾缓冲溶液的测定结果。这说明若提取过程中不加 $MgCl_2$ 和磷酸氢二钾-磷酸二氢钾缓冲溶液，三价铬也会被提取出来，从而影响六价铬的测定结果。因此，本方法确定：六价铬的提取过程中需加入 $MgCl_2$ 和磷酸氢二钾-磷酸二氢钾缓冲溶液。

表 10 对于是否加入氯化镁的研究

| | 全程空白样品 测定值 (mg/kg) | 标准土壤样品 测定值 (mg/kg) | 标准土壤样品 回收率 (%) |
|------------------------------|-----------------------|-----------------------|-------------------|
| 加入 $MgCl_2$ 和磷酸氢二钾-磷酸二氢钾缓冲溶液 | 未检出 | 69.6 | 98 |
| 不加 $MgCl_2$ 和磷酸氢二钾-磷酸二氢钾缓冲溶液 | 12.9 | 155 | 218 |

为确定 $MgCl_2$ 的加入量，本方法以六价铬标准土壤样品（ERA Reference Materials, D092-921）为基体，于基体中加入约 1500 μg 三价铬，对 $MgCl_2$ 的加入量进行了优化选择，结果见表 11。由表中结果可知：随着加入量的增加，样品测定值逐渐降低，至加入量为 400 mg 时，测定值与标准样品参考值（71.0mg/kg）已十分接近。因此，本方法确定 $MgCl_2$ 的加入量为：400 mg。

表 11 氯化镁加入量的优化选择

| $MgCl_2$ 加入量 (mg) | 磷酸氢二钾-磷酸二氢钾缓冲溶液加入量 (ml) | 测定值 (mg/kg) | 回收率 (%) |
|----------------------|-------------------------|-------------|---------|
| 0 | 0 | 155 | 218 |
| 100 | 0.5 | 107 | 150 |
| 200 | 0.5 | 82.2 | 116 |
| 250 | 0.5 | 82.0 | 115 |
| 300 | 0.5 | 77.3 | 109 |
| 350 | 0.5 | 74.9 | 105 |
| 400 | 0.5 | 69.6 | 98 |
| 500 | 0.5 | 70.2 | 99 |

(4) 提取时间的优化选择

在其它条件不变的情况下（ $MgCl_2$ 加入量为 400 mg），改变提取时间，依次为：30 min、45 min、60 min、90 min、120 min，测定不同提取时间下样品中六价铬的含量，测定结果见表 12。

由表中结果可知：提取时间为 30 min 时，测定结果明显偏低，说明提取时间太短，样品中的六价铬未被有效溶出；随着提取时间的增加，测定结果升高，提取时间达到 60 min 并延长至 120 min 时，测定结果基本保持稳定，说明提取时间达到 60 min 时，六价铬已有效溶出。故选定提取时间为：60 min。

表 12 提取时间优化实验

| 提取时间 (min) | 30 | 45 | 60 | 90 | 120 |
|---------------|------|------|------|------|------|
| 测定值 1 (mg/kg) | 54.1 | 69.4 | 68.4 | 71.8 | 67.5 |
| 测定值 2 (mg/kg) | 53.9 | 64.3 | 66.8 | 65.7 | 72.5 |

| | | | | | |
|---------------|------|------|------|------|------|
| 测定值 3 (mg/kg) | 50.8 | 65.8 | 72.1 | 69.5 | 66.8 |
| 测定平均值 (mg/kg) | 52.9 | 66.5 | 69.1 | 69.0 | 68.9 |
| 回收率 (%) | 74.5 | 93.7 | 97.3 | 97.2 | 97.0 |

另外,有文献提到:若减少 $MgCl_2$ 的加入量,可通过延长提取时间达到原来的提取效果。因此本方法对上述 5.7.3 (3) 中加入 300 mg $MgCl_2$ 的提取过程进行了延长提取时间的研究,发现提取 1 h 的测定结果 (77.3mg/kg) 和提取 2 h 的测定结果 (77.4mg/kg) 无明显差别, $MgCl_2$ 和磷酸氢二钾-磷酸二氢钾缓冲溶液对三价铬的抑制作用并没有随着提取时间的增加而增加。

(5) 分析 pH 值的优化

在其它条件不变的情况下,改变试样溶液的 pH 值,测定不同 pH 值下样品中六价铬的含量。由于六价铬标准溶液的 pH 值为 7.0 左右,样品经预处理后 pH 值为 13.1 左右,所以将提取完毕的试样溶液的 pH 值分别调节至: 6.5、7.0、7.5、8.0、8.5、9.0。测定结果见表 13。

由表中结果可知:随着试样溶液 pH 值的变化,测定结果无明显变化,但考虑到强碱性溶液环境会对仪器造成一定损害,而六价铬在偏碱性环境中更稳定,故选定分析 pH 值为: 7.5 ± 0.5 。

表 13 分析 pH 值优化实验

| 分析 pH 值 | 6.5 | 7.0 | 7.5 | 8.0 | 8.5 | 9.0 | 13.1 |
|---------------|------|------|------|------|------|------|------|
| 测定值 1 (mg/kg) | 62.2 | 70.0 | 66.3 | 67.9 | 62.2 | 69.7 | 71.9 |
| 测定值 2 (mg/kg) | 63.8 | 65.1 | 64.9 | 71.8 | 61.1 | 67.4 | 70.6 |
| 测定值 3 (mg/kg) | 67.1 | 64.7 | 73.2 | 69.1 | 67.5 | 65.5 | 72.7 |
| 测定平均值 (mg/kg) | 64.4 | 66.6 | 68.1 | 69.6 | 63.6 | 67.5 | 71.7 |
| 回收率 (%) | 90.7 | 93.8 | 95.9 | 98.0 | 89.6 | 95.1 | 101 |

综上所述,样品预处理的基本步骤为:称取 5.0 g 样品,置于 250 ml 烧杯中,加入 50.0 ml 碱性提取溶液,再加入 400 mg 氯化镁和 0.5 ml 磷酸氢二钾-磷酸二氢钾缓冲溶液。放入搅拌子,用聚乙烯薄膜封口,置于搅拌加热装置上。常温下搅拌样品 5 min 后,开启加热装置,加热搅拌至 $90^{\circ}C \sim 95^{\circ}C$,保持 60 min。取下烧杯,冷却至室温。用 $0.45 \mu m$ 的滤膜抽滤,将滤液置于 250 ml 的烧杯中,用硝酸调节溶液的 pH 值至 7.5 ± 0.5 。将此溶液转移至 100 ml 容量瓶中,用水定容至标线,摇匀,待测。

5.7.4 保存时间试验

(1) 样品的保存时间试验

根据 HJ/T 166,用于测定六价铬的新鲜样品在小于 $4^{\circ}C$ 环境中保存时间仅为 1d,可操作性较差。本文采集不同浓度的实际样品,在采样后不同时间段测定其中六价铬的含量,测定结果见表 14,测试期间样品应在 $0^{\circ}C \sim 4^{\circ}C$ 的低温环境中密封保存。

由表中结果可知:所测的 5 个样品在 $0^{\circ}C \sim 4^{\circ}C$ 的低温环境中密封保存时,在 30 d 内六价铬含量无明显变化,故确定样品的保存时间为 30 d。

表 14 样品的保存时间实验

| 样品测定时间 | 土壤 1 (mg/kg) | 土壤 2 (mg/kg) | 沉积物 1 (mg/kg) | 沉积物 2 (mg/kg) |
|---------|-----------------|-----------------|------------------|------------------|
| 采样后 1d | 6.91 | 30.5 | 7.32 | 27.7 |
| 采样后 3d | 7.15 | 31.3 | 6.54 | 28.5 |
| 采样后 7d | 7.39 | 33.3 | 8.07 | 30.2 |
| 采样后 14d | 6.80 | 31.7 | 6.20 | 26.2 |
| 采样后 21d | 6.87 | 30.4 | 8.30 | 27.7 |
| 采样后 30d | 7.39 | 31.6 | 8.49 | 29.7 |

(2) 试样溶液的保存时间试验

按照预处理步骤,将 4 个实际样品和标准土壤样品(ERA Reference Materials, D092-921)制备成试样溶液,在不同时间段测定其中六价格的含量,测定结果见表 15。根据 HJ 687,测定间隙试样溶液应保存在 0℃~4℃的低温环境中。

由表中结果可知:若试样溶液保存在 0℃~4℃的低温环境中,六价格浓度在 30d 内基本无变化。因此确定:六价格试样溶液在 0℃~4℃的低温环境中保存期为 30d。

表 15 试样溶液的保存时间实验

| 试样溶液 测定时间 | 土壤 1 (mg/kg) | 土壤 2 (mg/kg) | 标准土 (mg/kg) | 沉积物 1 (mg/kg) | 沉积物 2 (mg/kg) |
|--------------|-----------------|-----------------|----------------|------------------|------------------|
| 定容后立即测 | 6.91 | 30.5 | 69.3 | 7.32 | 27.7 |
| 定容后 1d | 7.06 | 29.7 | 70.5 | 7.45 | 26.7 |
| 定容后 2d | 6.83 | 31.1 | 68.3 | 8.19 | 21.3 |
| 定容后 3d | 6.95 | 30.3 | 68.9 | 8.27 | 23.6 |
| 定容后 7d | 7.32 | 29.9 | 67.9 | 8.41 | 18.8 |
| 定容后 14d | 7.06 | 33.6 | 75.1 | 7.86 | 23.3 |
| 定容后 21d | 7.01 | 32.2 | 70.8 | 7.95 | 20.7 |
| 定容后 30d | 6.87 | 30.7 | 63.5 | 7.12 | 19.7 |

5.7.5 三价格干扰试验

分别对土壤样品和沉积物样品进行了三价格干扰实验,结果见表 16。由表中数据可知,三价格的加入对样品中六价格的测定值无影响,充分说明:在本方法规定的碱溶液提取条件下,三价格不溶出,对六价格的测定无干扰。

表 16 三价格干扰实验

| | 原测定值(mg/kg) | 三价格加标量(μg) | 加标后测定值(mg/kg) |
|---------|-------------|------------|---------------|
| 土壤样品 1 | 30.4 | 1500 | 29.6 |
| 土壤样品 2 | 31.3 | 1500 | 32.1 |
| 沉积物样品 1 | 26.8 | 500 | 26.5 |
| 沉积物样品 2 | 27.7 | 500 | 26.4 |

5.8 结果计算与表示

5.8.1 结果计算

(1) 土壤样品中六价铬的含量 $w(\text{mg/kg})$ ，按式 (1) 进行计算。

$$w = \frac{\rho \times V \times n}{m \times W_{dm}} \quad (1)$$

式中： w ——土壤样品中六价铬的含量， mg/kg ；

ρ ——试样中六价铬的浓度， mg/L ；

V ——试样定容体积， ml ；

n ——试样稀释倍数；

m ——称取土壤样品的重量， g ；

W_{dm} ——土壤样品干物质含量， $\%$ 。

(2) 沉积物样品中六价铬的含量 $w(\text{mg/kg})$ ，按式 (2) 进行计算。

$$w = \frac{\rho \times V \times n}{m \times (1 - W_{H_2O})} \quad (2)$$

式中： w ——沉积物样品中六价铬的含量， mg/kg ；

ρ ——试样中六价铬的浓度， mg/L ；

V ——试样定容体积， ml ；

n ——试样稀释倍数；

m ——称取沉积物样品的重量， g ；

W_{H_2O} ——沉积物样品含水率， $\%$ 。

5.8.2 结果表示

测定结果小数点后位数的保留与方法检出限保持一致，最多保留三位有效数字。

5.9 检出限的测定

配制浓度为 0.10mg/L 的六价铬溶液，按照样品的全部分析步骤进行测定，平行测定 7 次，测定结果见表 17。根据 HJ 168 相关方法计算方法检出限，当样品取样量为 5.0g 、定容体积为 100ml 时，本方法检出限为 0.5mg/kg ，测定下限为 2.0mg/kg 。该方法检出限满足表 1 中各限值要求。

表 17 方法检出限

| | | |
|---------------------------------|---|-------|
| 测定结果 (mg/L) | 1 | 0.086 |
| | 2 | 0.093 |
| | 3 | 0.103 |
| | 4 | 0.105 |
| | 5 | 0.100 |
| | 6 | 0.106 |
| | 7 | 0.106 |
| 平均值 \bar{x} (mg/L) | | 0.100 |
| 标准偏差 S (mg/L) | | 0.008 |
| 检出限 (mg/L) | | 0.02 |
| 检出限 (mg/kg) | | 0.5 |
| 测定下限 (mg/kg) | | 2.0 |

5.10 方法的精密度

分别对 6 个不同浓度的样品及测定下限附近浓度的空白加标样品进行精密度测试，平行测定了 6 次，测定结果见表 18。由表中结果可知，测定值的相对标准偏差在 3.3%-13%之间，本方法精密度良好。

表 18 方法精密度

| | | 土壤1 | 土壤2 | 土壤3 | 沉积物1 | 沉积物2 | 沉积物3 | 空白加标样品 |
|-------------------------|---|-------|------|------|-------|-------|------|--------|
| 测定结果(mg/kg) | 1 | 6.91 | 30.5 | 69.3 | 1.08 | 7.32 | 27.7 | 1.72 |
| | 2 | 7.15 | 31.3 | 71.2 | 1.04 | 6.54 | 28.5 | 1.86 |
| | 3 | 7.39 | 33.3 | 75.6 | 0.840 | 8.07 | 30.2 | 2.06 |
| | 4 | 6.80 | 31.7 | 67.8 | 1.12 | 6.20 | 26.2 | 2.10 |
| | 5 | 6.87 | 30.4 | 69.2 | 1.10 | 8.30 | 27.7 | 2.00 |
| | 6 | 7.39 | 31.6 | 64.1 | 0.933 | 8.49 | 29.7 | 2.12 |
| 平均值 \bar{X}_i (mg/kg) | | 7.09 | 31.5 | 69.5 | 1.02 | 7.49 | 28.3 | 1.98 |
| 标准偏差S(mg/kg) | | 0.264 | 1.05 | 3.80 | 0.110 | 0.958 | 1.47 | 0.157 |
| 相对标准偏差RSD(%) | | 3.7 | 3.3 | 5.5 | 11 | 13 | 5.2 | 7.9 |

5.11 方法的准确度

对六价铬标准土壤样品（D092-921）进行了测定，测定结果见表 19；分别称取实际土壤样品和沉积物样品各 2.5g，以重铬酸钾基准物质为标准，进行加标回收实验，结果见表 20。由表中结果可知，测定的相对误差为-2.1%，加标回收率在 84.7%-94.6%之间，本方法准确度良好。

表 19 方法准确度-标准土壤样品测定

| | | 标准土壤样品（D092-921） |
|-------------------------|---|------------------|
| 测定结果(mg/kg) | 1 | 69.3 |
| | 2 | 71.2 |
| | 3 | 75.6 |
| | 4 | 67.8 |
| | 5 | 69.2 |
| | 6 | 64.1 |
| 平均值 \bar{X}_i (mg/kg) | | 69.5 |
| 参考值(mg/kg) | | 71.0 (26.6-115) |
| 相对误差RE(%) | | -2.1 |

表 20 方法准确度-加标回收实验

| | 土壤样品 | 沉积物样品 |
|---------------|-------|-------|
| 原测定值(mg/kg) | 31.5 | 7.49 |
| 六价铬加入量(mg) | 0.177 | 0.198 |
| 加标后测定值(mg/kg) | 98.4 | 74.6 |
| 加标回收率(%) | 94.6 | 84.7 |

5.12 方法的适用性研究

由于土壤和沉积物样品种类繁多,为验证方法的适用性,将本文建立的方法分别用于我国东部代表性土壤样品(棕壤、黄棕壤、砖红壤)、我国西部代表性土壤样品(黑钙土、褐土、栗钙土)、上海黄土样品及沉积物样品(水体沉积物、海洋沉积物)中六价铬的测定,结果见表 21。

这些土壤样品中,棕壤样品、黄棕壤样品、褐土样品、海洋沉积物样品中六价铬未检出,为进一步验证方法适用性,本文分别称取 1 g 六价铬标准土壤样品(D092-921)与 4 g 实际样品相混合,制成加标样品(加标量约为 14.2 mg/kg)进行测定,结果见表 21。

由表中结果可知,本方法可用于各种类型的土壤和沉积物样品中六价铬的测定,适用性广。

表 21 实际样品的测定结果

| 样品类型 | 测定值1(mg/kg) | 测定值2(mg/kg) | 回收率(%) |
|------------|-------------|-------------|--------|
| 棕壤样品 | ND | ND | / |
| 棕壤加标样品 | 12.4 | 12.5 | 87.9 |
| 黄棕壤样品 | ND | ND | / |
| 黄棕壤加标样品 | 14.3 | 14.7 | 99.7 |
| 砖红壤样品 | 4.42 | 4.44 | / |
| 黑钙土样品 | 0.88 | 0.86 | / |
| 褐土样品 | ND | ND | / |
| 褐土加标样品 | 12.8 | 12.8 | 89.8 |
| 栗钙土样品 | 0.52 | 0.54 | / |
| 黄土样品1 | 6.80 | 6.87 | / |
| 黄土样品2 | 30.5 | 31.3 | / |
| 底部沉积物样品1 | 1.08 | 1.04 | / |
| 底部沉积物样品2 | 8.30 | 8.49 | / |
| 底部沉积物样品3 | 27.7 | 28.5 | / |
| 海洋沉积物样品1 | ND | ND | / |
| 海洋沉积物1加标样品 | 11.9 | 11.8 | 84.2 |
| 海洋沉积物样品2 | ND | ND | / |
| 海洋沉积物2加标样品 | 12.4 | 12.4 | 95.7 |

5.13 质量保证和质量控制

5.13.1 工作曲线

每批样品测定前均应绘制工作曲线,相关系数应大于等于 0.999。

5.13.2 空白试验

每 20 个样品或每批次(少于 20 个样品/批)至少分析 2 个空白试样,空白试样的测定值应低于方法检出限。

5.13.3 平行样

每 20 个样品或每批次（少于 20 个样品/批）至少分析 1 个平行样，平行样测定值的相对偏差 $\leq 20\%$ 。

5.13.4 样品加标

每 20 个样品或每批次（少于 20 个样品/批）至少分析 1 个基体加标样，加标回收率应控制在 70%~130%之间。

5.14 废物处理

实验中产生的废物应集中收集，并做好相应标识，委托有资质的单位进行处理。

6 方法验证

6.1 方法验证方案

6.1.1 验证单位及人员情况

有六家单位参加了方法验证工作，参与方法验证的实验室、验证人员的基本情况见表 22。

表 22 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 | 从事相关分析年限 |
|----|----------------|-----|----|----|-------|---------|----------|
| 1 | 上海市环境科学研究院 | 蒋建兰 | 女 | 54 | 高级工程师 | 药学 | 28 |
| | | 夏兵 | 男 | 28 | 助理工程师 | 化学工程 | 2 |
| | | 黄晓芸 | 女 | 29 | 助理工程师 | 生物技术 | 7 |
| 2 | 上海市仪表电子工业环境监测站 | 张一范 | 男 | 27 | 助理工程师 | 化工工艺 | 5 |
| | | 丁奕文 | 女 | 27 | 助理工程师 | 环境工程 | 2 |
| | | 陈玉婷 | 女 | 39 | 高级工程师 | 环境工程 | 18 |
| 3 | 上海市化工环境保护监测站 | 沈丽丽 | 女 | 29 | 工程师 | 化学工程与工艺 | 6 |
| | | 王晓琛 | 女 | 29 | 助理工程师 | 化学工程与工艺 | 6 |
| 4 | 上海市徐汇区环境监测站 | 黄娟 | 女 | 40 | 工程师 | 环境工程 | 17 |
| | | 贝序红 | 女 | 50 | 工程师 | 环境监测 | 30 |
| | | 王泳 | 女 | 51 | 高级工程师 | 工业电器自动化 | 15 |
| 5 | 天津市环境监测中心 | 王记鲁 | 男 | 29 | 工程师 | 环境科学 | 2 |
| | | 刘跃 | 男 | 29 | 工程师 | 分析化学 | 3 |
| | | 王鑫 | 女 | 39 | 工程师 | 化学工程与工艺 | 13 |
| | | 赵一 | 男 | 38 | 工程师 | 环境工程 | 13 |
| 6 | 工业和信息化部电子第五研究所 | 朱亚茹 | 女 | 27 | 工程师 | 化学工程 | 3 |
| | | 姬朋朋 | 男 | 27 | 助理工程师 | 环境科学与工程 | 1 |
| | | 李婷婷 | 女 | 25 | 技术员 | 环境工程 | 1 |

6.1.2 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/T168）的规定，组织六家有资质的实验室进行验证。

(1) 工作曲线的建立

分别移取 0 ml、0.10 ml、0.20 ml、0.50 ml、1.00 ml、2.00 ml 六价铬标准使用液(5.4.11)置于 250 ml 烧杯中，按照试样制备的步骤，制备工作曲线溶液，浓度依次为：0.00 mg/L、0.10 mg/L、0.20 mg/L、0.50 mg/L、1.00 mg/L、2.00 mg/L。按浓度由低到高顺序依次测定其吸光度。以六价铬浓度为横坐标，吸光度为纵坐标，建立工作曲线。

(2) 方法检出限与测定下限的验证

以浓度为 0.10mg/L 的六价铬溶液，按照样品的全部分析步骤进行测定，平行测定 7 次，计算其平均值、标准相对偏差、检出限及测定下限等各项参数。

(3) 方法精密度

按实验步骤分别对 3 个土壤样品（土壤 1、土壤 2 为实际土壤样品，土壤 3 为标准土壤样品）、2 个实际沉积物样品、测定下限附近浓度的空白加标样品进行测定，每个样品平行测定 6 次，并对测定值、实验室内相对标准偏差、实验室间相对标准偏差、重复性限、再现性限等各项参数进行计算。

(4) 方法准确度

按实验步骤对六价铬标准土壤样品(D092-921)进行测定，平行测定 6 次，并对测定值、实验室内相对误差、实验室间相对误差、相对误差最终值等参数进行计算。

通过在土壤样品 2、沉积物样品 2 中加入一定量的重铬酸钾基准物质，进行加标回收试验，计算加标回收率。

6.2 方法验证过程

首先，确定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，参加验证的分析人员应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符合方法相关要求。

6.2.1 方法检出限、测定下限验证

各验证实验室以浓度为 0.10mg/L 的六价铬溶液，按照样品的全部分析步骤进行测定，平行测定 7 次，按 HJ168 中相关公式计算方法检出限。

最终方法的检出限为各实验室所得检出限数据的最高值。测定下限为检出限值的 4 倍。

6.2.2 精密度验证

各验证实验室按实验步骤分别对 3 个土壤样品（土壤 1、土壤 2 为实际土壤样品，土壤 3 为标准土壤样品）、2 个实际沉积物样品、测定下限附近浓度的空白加标样品进行了测定，每个样品平行测定 6 次，并对测定值、实验室内相对标准偏差、实验室间相对标准偏差、重复性限、再现性限等各项参数进行了计算。

6.2.3 准确度验证

各验证实验室按实验步骤对六价铬标准土壤样品(D092-921)进行测定，平行测定 6 次，并对测定值、实验室内相对误差、实验室间相对误差、相对误差最终值等参数进行了计算。

各验证实验室通过在土壤样品 2、沉积物样品 2 中加入一定量的重铬酸钾基准物质，进行加标回收试验，计算其加标回收率。

6.3 方法验证结论

《方法验证报告》见附件一。

各实验室验证结果表明，方法检出限低于各类控制标准限值，能够满足测定需求，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] HJ 168-2010 环境监测 分析方法标准制修订技术导则
- [2] HJ 565-2010 环境保护标准编制出版技术指南
- [3] HJ/T 166-2011 土壤环境监测技术规范
- [4] HJ 613-2011 土壤干物质和水分的测定重量法
- [5] HJ 494 水质 采样技术指导
- [6] GB 17378.3-2007 海洋监测规范 第3部分：样品采集、贮存与运输
- [7] GB 17378.5-2007 海洋监测规范 第5部分：沉积物分析
- [8] HJ 687-2014 固体废物 六价铬的测定 碱消解/火焰原子吸收分光光度法
- [9] GB/T 17137-1997 土壤质量总铬的测定 火焰原子吸收分光光度法
- [10] EPA Method 3060A: Alkaline Digestion for Hexavalent Chromium
- [11] SW-846 Method 7196A: Hexavalent Chromium in Soil and Water, Colorimetric
- [12] JISK 0102-2013: 浸出土壤中六价铬的方法
- [13] DIN EN 15192-2007: 碱溶液提取法提取土壤和固废中六价铬的离子色谱法
- [14] DB11/T 811-2011 北京市场地土壤环境风险评价筛选值
- [15] 国家环境保护标准制修订工作管理办法
- [16] 林大泉、陈季英，原子吸收分光光度法分别测定水中的三价铬和六价铬，《分析化学》第10卷第1期，1982年3月
- [17] 肖明波等，火焰原子吸收法测定高色度含铬废水中的六价铬，《广州环境科学》第23卷第3期18，2008年9月
- [18] Guidance manual for use of risk-based remediation goals for contaminated land management
- [19] Guideline on the investigation levels for soil and groundwater
- [20] Soil Remediation Circular 2009
- [21] 土壤污染风险管控标准 建设用地土壤污染风险筛选值（征求意见稿）
- [22] Evaluation of Extraction Methods for Hexavalent Chromium Determination in Dusts, Ashes, and Soils, By Ruth E. Wolf and Stephen A. Wilson, Open-File Report 2010-1243, U.S. Department of the Interior, U.S. Geological Survey
- [23] Modifications to EPA Method 3060A that improve the Cr(VI) extraction efficiency from chromium ore processing residue (COPR)-contaminated soils, Christopher T. Mills, etc, U.S. Geological Survey
- [24] Proficiency Test Report QA 16-18 Chromium VI in Soil, National Measurement Institute
- [25] Evaluation of Methods for Quantifying Cr(VI) and Cr(III) in Soils and Wastes (SR06-051), By Brian Buckley PhD and Robert Stiles PhD
- [26] Selective Separation of Chromium Species from Soils by Single-Step Extraction Methods: a Critical Appraisal, Barbara Lesniewska, Marta Gontarska, Beata Godlewska-Zylkiewicz, Water Air Soil Pollut(2017)228:274, DOI 10.1007/s11270-017-3459-5

附

方法验证报告

方法名称：土壤和沉积物 六价铬的测定 碱溶液提取/火焰原子吸收分光光度法

项目承担单位：上海市环境监测中心

验证单位：天津市环境监测中心、工业和信息化部电子第五研究所、上海市环境科学研究院、上海市仪表电子工业环境监测站、上海市化工环境保护监测站、上海市徐汇区环境监测站

项目负责人及职称：徐非 高级工程师

通讯地址：上海市三江路 55 号电话：021-24011500

报告编写人及职称：王燕萍 高级工程师

报告日期：2018 年 1 月 20 日

1 原始测试数据-各单位方法验证报告

1.1 上海市环境科学研究院验证报告

1.1.1. 实验室基本情况

表 1-1 参加验证的人员情况登记表

| 姓名 | 性别 | 年龄 | 职务或职称 | 所学专业 | 从事相关分析工作年限 |
|-----|----|----|-------|------|------------|
| 蒋建兰 | 女 | 54 | 高工 | 药学 | 28 |
| 夏兵 | 男 | 28 | 助工 | 化学工程 | 2 |
| 黄晓芸 | 女 | 29 | 助工 | 生物技术 | 7 |

表 1-2 使用仪器情况登记表

| 仪器名称 | 规格型号 | 仪器出厂编号 | 性能状况 | 备注 |
|---------|-------|-------------|------|----|
| 原子吸收光谱仪 | AA800 | 800S9100402 | 良好 | |

表 1-3 使用试剂及溶剂登记表

| 名称 | 来源、规格 | 纯化处理方法 | 备注 |
|------|---------|--------|----|
| 浓硝酸 | 默克, 优级纯 | / | |
| 碳酸钠 | 国药, 分析纯 | / | |
| 氢氧化钠 | 国药, 分析纯 | / | |

1.1.2. 方法检出限、测定下限测试数据

表 1-4 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：上海市环境科学研究院

测试日期：2017.6.26-2017.6.30

| | | |
|------------------------|---|-------|
| 测定结果 (mg/L) | 1 | 0.091 |
| | 2 | 0.104 |
| | 3 | 0.092 |
| | 4 | 0.097 |
| | 5 | 0.089 |
| | 6 | 0.087 |
| | 7 | 0.092 |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/L) | | 0.093 |
| 标准偏差 S_i (mg/L) | | 0.006 |
| t 值 | | 3.143 |
| 检出限 (mg/L) | | 0.02 |
| 检出限 (mg/kg) | | 0.40 |
| 测定下限 (mg/kg) | | 1.60 |
| 注： i 为实验室编号。 | | |

1.1.3. 方法精密度测试数据

表 1-5 精密度测试数据

验证单位：上海市环境科学研究院

测试日期：2017.6.26-2017.6.30

| | | 土壤 样品 1 | 土壤 样品 2 | 土壤 样品 3 | 沉积物 样品 1 | 沉积物 样品 2 | 空白加 标样品 | 备注 |
|-------------------------|---|------------|------------|------------|-------------|-------------|------------|----|
| 测定结果 (mg/kg) | 1 | 7.36 | 30.9 | 60.6 | 8.00 | 22.1 | 1.82 | |
| | 2 | 7.04 | 28.5 | 58.5 | 8.96 | 20.8 | 2.08 | |
| | 3 | 7.96 | 31.4 | 57.4 | 8.60 | 20.8 | 1.84 | |
| | 4 | 8.20 | 30.4 | 59.0 | 8.44 | 22.2 | 1.94 | |
| | 5 | 9.56 | 28.1 | 57.1 | 7.60 | 22.4 | 1.78 | |
| | 6 | 9.80 | 30.3 | 54.8 | 8.84 | 22.5 | 1.74 | |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/kg) | | 8.32 | 29.9 | 57.9 | 8.41 | 21.8 | 1.87 | |
| 标准偏差 S_i (mg/kg) | | 1.13 | 1.34 | 1.95 | 0.519 | 0.794 | 0.124 | |
| 相对标准偏差 RSD_i (%) | | 14 | 4.5 | 3.4 | 6.2 | 3.6 | 6.7 | |

注：i 为实验室编号。

1.1.4. 方法准确度测试数据

表 1-6 标准土壤样品测定结果

验证单位：上海市环境科学研究院

测试日期：2017.6.26-2017.6.30

| | | |
|-------------------------|---|-----------------|
| 测定结果 (mg/kg) | 1 | 60.6 |
| | 2 | 58.5 |
| | 3 | 57.4 |
| | 4 | 59.0 |
| | 5 | 57.1 |
| | 6 | 54.8 |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/kg) | | 57.9 |
| 标准物质含量 μ (mg/kg) | | 71.0 (26.6~115) |
| 相对误差 RE_i (%) | | -18 |

注：i 为实验室编号。

表 1-7 实际样品加标测试数据

验证单位：上海市环境科学研究院

测试日期：2017. 6. 26-2017. 6. 30

| | 土壤样品 2 | 沉积物样品 2 | 备注 |
|---------------|--------|---------|----|
| 原测定值 (mg/kg) | 29.9 | 21.8 | |
| 加标量 (µg) | 145 | 149 | |
| 加标后测定值(mg/kg) | 82.4 | 70.0 | |
| 加标回收率 (%) | 90.4 | 80.9 | |
| 注： i 为实验室编号。 | | | |

1.2 上海市仪表电子工业环境监测站验证报告

1.2.1 实验室基本情况

表 1-8 参加验证的人员情况登记表

| 姓名 | 性别 | 年龄 | 职务或职称 | 所学专业 | 从事相关分析工作年限 |
|-----|----|----|--------------|------|------------|
| 张一范 | 男 | 27 | 初级职称、实验室主任助理 | 化工工艺 | 5 |
| 丁奕文 | 女 | 27 | 初级职称、实验员 | 环境工程 | 2 |
| 陈玉婷 | 女 | 39 | 高级职称、质量负责人 | 环境工程 | 18 |

表 1-9 使用仪器情况登记表

| 仪器名称 | 规格型号 | 仪器出厂编号 | 性能状况 | 备注 |
|---------|---------|----------------|------|----|
| 原子吸收光谱仪 | AA6300C | A30644730399CS | 良好 | |

表 1-10 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 | 默克, 优级纯 | / | |
| 碳酸钠 | 国药, 分析纯 | / | |
| 氢氧化钠 | 国药, 分析纯 | / | |

1.2.2 方法检出限、测定下限测试数据

表 1-11 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：上海市仪表电子工业环境监测站

测试日期：2017.6.26-2017.7.4

| | | |
|------------------------|---|-------|
| 测定结果 (mg/L) | 1 | 0.100 |
| | 2 | 0.102 |
| | 3 | 0.103 |
| | 4 | 0.109 |
| | 5 | 0.113 |
| | 6 | 0.096 |
| | 7 | 0.095 |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/L) | | 0.103 |
| 标准偏差 S_i (mg/L) | | 0.007 |
| t 值 | | 3.143 |
| 检出限 (mg/L) | | 0.02 |
| 检出限 (mg/kg) | | 0.40 |
| 测定下限 (mg/kg) | | 1.60 |
| 注： i 为实验室编号。 | | |

1.2.3 方法精密度测试数据

表 1-12 精密度测试数据

验证单位：上海市仪表电子工业环境监测站

测试日期：2017.6.26-2017.7.4

| | | 土壤 样品 1 | 土壤 样品 2 | 土壤 样品 3 | 沉积物 样品 1 | 沉积物 样品 2 | 空白加标 样品 | 备注 |
|-------------------------|---|------------|------------|------------|-------------|-------------|------------|----|
| 测定结果 (mg/kg) | 1 | 8.04 | 31.9 | 71.4 | 7.16 | 23.2 | 2.00 | |
| | 2 | 7.88 | 32.0 | 70.4 | 7.40 | 22.5 | 2.04 | |
| | 3 | 8.72 | 35.2 | 80.1 | 7.56 | 22.0 | 2.06 | |
| | 4 | 8.84 | 35.2 | 78.2 | 7.92 | 22.1 | 2.18 | |
| | 5 | 10.4 | 34.0 | 74.9 | 8.44 | 25.1 | 2.26 | |
| | 6 | 10.4 | 33.5 | 75.6 | 8.68 | 25.0 | 1.92 | |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/kg) | | 9.06 | 33.6 | 75.1 | 7.86 | 23.3 | 2.08 | |
| 标准偏差 S_i (mg/kg) | | 1.13 | 1.45 | 3.75 | 0.601 | 1.42 | 0.124 | |
| 相对标准偏差 RSD_i (%) | | 12 | 4.3 | 5.0 | 7.6 | 6.1 | 5.9 | |
| 注：i 为实验室编号。 | | | | | | | | |

1.2.4 方法准确度测试数据

表 1-13 标准土壤样品测定结果

验证单位：上海市仪表电子工业环境监测站

测试日期：2017.6.26-2017.7.4

| | | |
|-------------------------|---|-----------------|
| 测定结果 (mg/kg) | 1 | 71.4 |
| | 2 | 70.4 |
| | 3 | 80.1 |
| | 4 | 78.2 |
| | 5 | 74.9 |
| | 6 | 75.6 |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/kg) | | 75.1 |
| 标准物质含量 μ (mg/kg) | | 71.0 (26.6~115) |
| 相对误差 RE_i (%) | | 5.8 |
| 注：i 为实验室编号。 | | |

表 1-14 实际样品加标测试数据

验证单位：上海市仪表电子工业环境监测站

测试日期：2017. 6. 26-2017. 7. 4

| | 土壤样品 2 | 沉积物样品 2 | 备注 |
|---------------|--------|---------|----|
| 原测定值 (mg/kg) | 33.6 | 23.3 | |
| 加标量 (μg) | 145 | 152 | |
| 加标后测定值(mg/kg) | 83.6 | 87.4 | |
| 加标回收率 (%) | 86.2 | 105 | |
| 注： i 为实验室编号。 | | | |

1.3 上海市化工环境保护监测站验证报告

1.3.1 实验室基本情况

表 1-15 参加验证的人员情况登记表

| 姓名 | 性别 | 年龄 | 职务或职称 | 所学专业 | 从事相关分析工作 年限 |
|-----|----|----|-------|---------|----------------|
| 沈丽丽 | 女 | 29 | 工程师 | 化学工程与工艺 | 6 |
| 王晓琛 | 女 | 29 | 助理工程师 | 化学工程与工艺 | 6 |

表 1-16 使用仪器情况登记表

| 仪器名称 | 规格型号 | 仪器出厂编号 | 性能状况 | 备注 |
|---------|-------------|----------------|------|----|
| 原子吸收光谱仪 | 岛津 AA-6300c | A30644730471CS | 良好 | |

表 1-17 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 | 默克, 优级纯 | / | |
| 碳酸钠 | 国药, 分析纯 | / | |
| 氢氧化钠 | 国药, 分析纯 | / | |

1.3.2 方法检出限、测定下限测试数据

表 1-18 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：上海市化工环境保护监测站

测试日期：2017.7.7-2017.7.14

| | | |
|------------------------|---|-------|
| 测定结果 (mg/L) | 1 | 0.100 |
| | 2 | 0.098 |
| | 3 | 0.085 |
| | 4 | 0.081 |
| | 5 | 0.095 |
| | 6 | 0.098 |
| | 7 | 0.104 |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/L) | | 0.094 |
| 标准偏差 S_i (mg/L) | | 0.008 |
| t 值 | | 3.143 |
| 检出限 (mg/L) | | 0.03 |
| 检出限 (mg/kg) | | 0.50 |
| 测定下限 (mg/kg) | | 2.00 |
| 注： i 为实验室编号。 | | |

1.3.3 方法精密度测试数据

表 1-19 精密度测试数据

验证单位：上海市化工环境保护监测站

测试日期：2017.7.7-2017.7.14

| | | 土壤 样品 1 | 土壤 样品 2 | 土壤 样品 3 | 沉积物 样品 1 | 沉积物 样品 2 | 空白加 标样品 | 备注 |
|-------------------------|---|------------|------------|------------|-------------|-------------|------------|----|
| 测定结果 (mg/kg) | 1 | 8.92 | 30.7 | 70.4 | 7.44 | 22.0 | 2.00 | |
| | 2 | 9.00 | 31.8 | 70.0 | 7.52 | 23.8 | 1.96 | |
| | 3 | 10.7 | 33.9 | 73.6 | 7.88 | 23.4 | 1.70 | |
| | 4 | 8.12 | 33.0 | 72.0 | 8.12 | 22.9 | 1.62 | |
| | 5 | 8.72 | 33.0 | 69.2 | 8.20 | 24.9 | 1.90 | |
| | 6 | 8.88 | 30.7 | 69.6 | 8.52 | 25.3 | 1.96 | |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/kg) | | 9.06 | 32.2 | 70.8 | 7.95 | 23.7 | 1.86 | |
| 标准偏差 S_i (mg/kg) | | 0.873 | 1.33 | 1.68 | 0.416 | 1.22 | 0.158 | |
| 相对标准偏差 RSD_i (%) | | 9.6 | 4.1 | 2.4 | 5.2 | 5.2 | 8.5 | |
| 注：i 为实验室编号。 | | | | | | | | |

1.3.4 方法准确度测试数据

表 1-20 标准土壤样品测定结果

验证单位：上海市化工环境保护监测站

测试日期：2017.7.7-2017.7.14

| | | |
|-------------------------|---|-----------------|
| 测定结果 (mg/kg) | 1 | 70.4 |
| | 2 | 70.0 |
| | 3 | 73.6 |
| | 4 | 72.0 |
| | 5 | 69.2 |
| | 6 | 69.6 |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/kg) | | 70.8 |
| 标准物质含量 μ (mg/kg) | | 71.0 (26.6~115) |
| 相对误差 RE_i (%) | | -0.28 |
| 注：i 为实验室编号。 | | |

表 1-21 实际样品加标测试数据

验证单位：上海市化工环境保护监测站

测试日期：2017. 7. 7-2017. 7. 14

| | 土壤样品 2 | 沉积物样品 2 | 备注 |
|---------------|--------|---------|----|
| 原测定值 (mg/kg) | 32.2 | 23.7 | |
| 加标量 (μg) | 149 | 156 | |
| 加标后测定值(mg/kg) | 96.4 | 82.8 | |
| 加标回收率 (%) | 108 | 94.7 | |
| 注： i 为实验室编号。 | | | |

1.4 上海市徐汇区环境监测站验证报告

1.4.1 实验室基本情况

表 1-22 参加验证的人员情况登记表

| 姓名 | 性别 | 年龄 | 职务或职称 | 所学专业 | 从事相关分析工作年限 |
|-----|----|----|-------|---------|------------|
| 黄娟 | 女 | 40 | 工程师 | 环境工程 | 17 |
| 贝序红 | 女 | 50 | 工程师 | 环境监测 | 30 |
| 王泳 | 女 | 51 | 高级工程师 | 工业电器自动化 | 15 |

表 1-23 使用仪器情况登记表

| 仪器名称 | 规格型号 | 仪器出厂编号 | 性能状况 | 备注 |
|---------|---------------|--------------|------|----|
| 原子吸收光谱仪 | PinAAcle 900T | PTDS17050804 | 良好 | |

表 1-24 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 | 默克, 优级纯 | / | |
| 碳酸钠 | 国药, 分析纯 | / | |
| 氢氧化钠 | 国药, 分析纯 | / | |

1.4.2 方法检出限、测定下限测试数据

表 1-25 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：上海市徐汇区环境监测站

测试日期：2017.7.21-2017.7.28

| | | |
|------------------------|---|-------|
| 测定结果 (mg/L) | 1 | 0.101 |
| | 2 | 0.101 |
| | 3 | 0.096 |
| | 4 | 0.106 |
| | 5 | 0.088 |
| | 6 | 0.090 |
| | 7 | 0.092 |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/L) | | 0.096 |
| 标准偏差 S_i (mg/L) | | 0.007 |
| t 值 | | 3.143 |
| 检出限 (mg/L) | | 0.02 |
| 检出限 (mg/kg) | | 0.40 |
| 测定下限 (mg/kg) | | 1.60 |
| 注： i 为实验室编号。 | | |

1.4.3 方法精密度测试数据

表 1-26 精密度测试数据

验证单位：上海市徐汇区环境监测站

测试日期：2017.7.21-2017.7.28

| | | 土壤 样品 1 | 土壤 样品 2 | 土壤 样品 3 | 沉积物 样品 1 | 沉积物 样品 2 | 空白加 标样品 | 备注 |
|-------------------------|---|------------|------------|------------|-------------|-------------|------------|----|
| 测定结果 (mg/kg) | 1 | 7.20 | 29.0 | 63.6 | 6.56 | 24.7 | 2.02 | |
| | 2 | 7.52 | 29.0 | 62.8 | 6.76 | 25.1 | 2.02 | |
| | 3 | 8.92 | 31.9 | 64.8 | 7.20 | 25.0 | 1.92 | |
| | 4 | 8.96 | 32.6 | 65.6 | 6.92 | 24.6 | 2.12 | |
| | 5 | 9.96 | 30.7 | 61.6 | 7.56 | 25.0 | 1.76 | |
| | 6 | 9.64 | 30.7 | 62.4 | 7.72 | 23.6 | 1.80 | |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/kg) | | 8.70 | 30.7 | 63.5 | 7.12 | 24.7 | 1.94 | |
| 标准偏差 S_i (mg/kg) | | 1.12 | 1.46 | 1.51 | 0.457 | 0.562 | 0.140 | |
| 相对标准偏差 RSD_i (%) | | 13 | 4.8 | 2.4 | 6.4 | 2.3 | 7.2 | |

注：i 为实验室编号。

1.4.4 方法准确度测试数据

表 1-27 标准土壤样品测定结果

验证单位：上海市徐汇区环境监测站

测试日期：2017.7.21-2017.7.28

| | | |
|-------------------------|---|-----------------|
| 测定结果 (mg/kg) | 1 | 63.6 |
| | 2 | 62.8 |
| | 3 | 64.8 |
| | 4 | 65.6 |
| | 5 | 61.6 |
| | 6 | 62.4 |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/kg) | | 63.5 |
| 标准物质含量 μ (mg/kg) | | 71.0 (26.6~115) |
| 相对误差 RE_i (%) | | -11 |

注：i 为实验室编号。

表 1-28 实际样品加标测试数据

验证单位：上海市徐汇区环境监测站

测试日期：2017. 7. 21-2017. 7. 28

| | 土壤样品 2 | 沉积物样品 2 | 备注 |
|---------------|--------|---------|----|
| 原测定值 (mg/kg) | 30.7 | 24.7 | |
| 加标量 (μg) | 152 | 141 | |
| 加标后测定值(mg/kg) | 87.2 | 70.4 | |
| 加标回收率 (%) | 93.0 | 81.0 | |
| 注： i 为实验室编号。 | | | |

1.5 天津市环境监测中心验证报告

1.5.1 实验室基本情况

表 1-29 参加验证的人员情况登记表

| 姓名 | 性别 | 年龄 | 职务或职称 | 所学专业 | 从事相关分析工作 年限 |
|-----|----|----|-------|---------|----------------|
| 王记鲁 | 男 | 29 | 工程师 | 环境科学 | 2 |
| 刘跃 | 男 | 29 | 工程师 | 分析化学 | 3 |
| 王鑫 | 女 | 39 | 工程师 | 化学工程与工艺 | 13 |
| 赵一 | 男 | 38 | 工程师 | 环境工程 | 13 |

表 1-30 使用仪器情况登记表

| 仪器名称 | 规格型号 | 仪器出厂编号 | 性能状况 | 备注 |
|---------|---------------|--------------|------|----|
| 原子吸收光谱仪 | PinAAcle 900T | PTDS14110402 | 良好 | |

表 1-31 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 |
|-------|-----------------------|--------|----|
| 氢氧化钠 | 天津市凯通化学试剂有限公司 分析纯 | 无 | |
| 无水碳酸钠 | 天津市凯通化学试剂有限公司 优级纯 | 无 | |
| 浓硝酸 | 天津市风船化学试剂科技有限公司 Mos 级 | 无 | |

1.5.2 方法检出限、测定下限测试数据

表 1-32 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：天津市环境监测中心

测试日期：2017.8.14-2017.8.21

| | | |
|------------------------|---|-------|
| 测定结果 (mg/L) | 1 | 0.096 |
| | 2 | 0.095 |
| | 3 | 0.092 |
| | 4 | 0.095 |
| | 5 | 0.102 |
| | 6 | 0.104 |
| | 7 | 0.098 |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/L) | | 0.097 |
| 标准偏差 S_i (mg/L) | | 0.004 |
| t 值 | | 3.143 |
| 检出限 (mg/L) | | 0.01 |
| 检出限 (mg/kg) | | 0.30 |
| 测定下限 (mg/kg) | | 1.20 |
| 注： i 为实验室编号。 | | |

1.5.3 方法精密度测试数据

表 1-33 精密度测试数据

验证单位：天津市环境监测中心

测试日期：2017.8.14-2017.8.21

| | | 土壤 样品 1 | 土壤 样品 2 | 土壤 样品 3 | 沉积物 样品 1 | 沉积物 样品 2 | 空白加 标样品 | 备注 |
|-------------------------|---|------------|------------|------------|-------------|-------------|------------|----|
| 测定结果 (mg/kg) | 1 | 7.36 | 30.5 | 65.2 | 6.64 | 27.2 | 1.92 | |
| | 2 | 8.24 | 33.1 | 67.4 | 7.17 | 26.6 | 1.90 | |
| | 3 | 7.25 | 32.4 | 69.2 | 6.27 | 25.1 | 1.84 | |
| | 4 | 8.12 | 31.4 | 66.9 | 6.93 | 27.2 | 1.90 | |
| | 5 | 8.29 | 30.2 | 68.7 | 7.49 | 25.4 | 2.04 | |
| | 6 | 8.51 | 32.8 | 69.7 | 7.70 | 25.6 | 2.08 | |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/kg) | | 7.96 | 31.7 | 67.9 | 7.03 | 26.2 | 1.95 | |
| 标准偏差 S_i (mg/kg) | | 0.525 | 1.22 | 1.68 | 0.533 | 0.935 | 0.093 | |
| 相对标准偏差 RSD_i (%) | | 6.6 | 3.8 | 2.5 | 7.6 | 3.6 | 4.8 | |

注：i 为实验室编号。

1.5.4 方法准确度测试数据

表 1-34 标准土壤样品测定结果

验证单位：天津市环境监测中心

测试日期：2017.8.14-2017.8.21

| | | |
|-------------------------|---|-----------------|
| 测定结果 (mg/kg) | 1 | 65.2 |
| | 2 | 67.4 |
| | 3 | 69.2 |
| | 4 | 66.9 |
| | 5 | 68.7 |
| | 6 | 69.7 |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/kg) | | 67.9 |
| 标准物质含量 μ (mg/kg) | | 71.0 (26.6~115) |
| 相对误差 RE_i (%) | | -4.4 |

注：i 为实验室编号。

表 1-35 实际样品加标测试数据

验证单位：天津市环境监测中心

测试日期：2017. 8. 14-2017. 8. 21

| | 土壤样品 2 | 沉积物样品 2 | 备注 |
|---------------|--------|---------|----|
| 原测定值 (mg/kg) | 31.7 | 26.2 | |
| 加标量 (μg) | 141 | 159 | |
| 加标后测定值(mg/kg) | 83.1 | 79.2 | |
| 加标回收率 (%) | 91.1 | 83.3 | |
| 注：i 为实验室编号。 | | | |

1.6 工业和信息化部电子第五研究所验证报告

1.6.1 实验室基本情况

表 1-36 参加验证的人员情况登记表

| 姓名 | 性别 | 年龄 | 职务或职称 | 所学专业 | 从事相关分析工作年限 |
|-----|----|----|-------|---------|------------|
| 朱亚茹 | 女 | 27 | 工程师 | 化学工程 | 3 年 |
| 姬朋朋 | 男 | 27 | 助理工程师 | 环境科学与工程 | 1 年 |
| 李婷婷 | 女 | 25 | 技术员 | 环境工程 | 1 年 |

表 1-37 使用仪器情况登记表

| 仪器名称 | 规格型号 | 仪器出厂编号 | 性能状况 | 备注 |
|---------|---------|--------------|------|----|
| 原子吸收光谱仪 | AA-6880 | 208-00750-91 | 良好 | / |

表 1-38 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 | Honeywell、色谱纯 | 无 | / |
| 碳酸钠 | 广州化学试剂厂、分析纯 | 无 | / |
| 氢氧化钠 | 天津市科密欧化学试剂有限公司、优级纯 | 无 | / |

1.6.2 方法检出限、测定下限测试数据

表 1-39 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：工业和信息化部电子第五研究所

测试日期：2017.11.6-2017.11.13

| | | |
|------------------------|---|-------|
| 测定结果 (mg/L) | 1 | 0.098 |
| | 2 | 0.094 |
| | 3 | 0.100 |
| | 4 | 0.100 |
| | 5 | 0.095 |
| | 6 | 0.096 |
| | 7 | 0.093 |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/L) | | 0.096 |
| 标准偏差 S_i (mg/L) | | 0.003 |
| t 值 | | 3.143 |
| 检出限 (mg/L) | | 0.01 |
| 检出限 (mg/kg) | | 0.20 |
| 测定下限 (mg/kg) | | 0.80 |
| 注： i 为实验室编号。 | | |

1.6.3 方法精密度测试数据

表 1-40 精密度测试数据

验证单位：工业和信息化部电子第五研究所

测试日期：2017.11.6-2017.11.13

| | | 土壤 样品 1 | 土壤 样品 2 | 土壤 样品 3 | 沉积物 样品 1 | 沉积物 样品 2 | 空白加 标样品 | 备注 |
|-------------------------|---|------------|------------|------------|-------------|-------------|------------|----|
| 测定结果 (mg/kg) | 1 | 7.56 | 32.7 | 58.4 | 7.22 | 29.8 | 1.95 | |
| | 2 | 7.31 | 30.7 | 68.5 | 8.29 | 28.5 | 1.88 | |
| | 3 | 7.02 | 31.0 | 56.2 | 8.89 | 30.0 | 2.00 | |
| | 4 | 6.93 | 28.7 | 54.9 | 8.06 | 30.0 | 2.00 | |
| | 5 | 7.89 | 33.0 | 69.0 | 9.27 | 27.2 | 1.90 | |
| | 6 | 7.64 | 33.6 | 77.4 | 9.21 | 32.9 | 1.93 | |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/kg) | | 7.39 | 31.6 | 64.1 | 8.49 | 29.7 | 1.94 | |
| 标准偏差 S_i (mg/kg) | | 0.372 | 1.83 | 8.94 | 0.790 | 1.90 | 0.050 | |
| 相对标准偏差 RSD_i (%) | | 5.0 | 5.8 | 14 | 9.3 | 6.4 | 2.6 | |
| 注：i 为实验室编号。 | | | | | | | | |

1.6.4 方法准确度测试数据

表 1-41 标准土壤样品测定结果

验证单位：工业和信息化部电子第五研究所

测试日期：2017.11.6-2017.11.13

| | | |
|-------------------------|---|-----------------|
| 测定结果 (mg/kg) | 1 | 58.4 |
| | 2 | 68.5 |
| | 3 | 56.2 |
| | 4 | 54.9 |
| | 5 | 69.0 |
| | 6 | 77.4 |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/kg) | | 64.1 |
| 标准物质含量 μ (mg/kg) | | 71.0 (26.6~115) |
| 相对误差 RE_i (%) | | -9.7 |
| 注：i 为实验室编号。 | | |

表 1-42 实际样品加标测试数据

验证单位：工业和信息化部电子第五研究所

测试日期：2017.11.6-2017.11.13

| | 土壤样品 2 | 沉积物样品 2 | 备注 |
|---------------|--------|---------|----|
| 原测定值 (mg/kg) | 31.6 | 29.7 | |
| 加标量 (µg) | 149 | 159 | |
| 加标后测定值(mg/kg) | 90.6 | 103 | |
| 加标回收率 (%) | 98.9 | 115 | |
| 注：i 为实验室编号。 | | | |

2 原始测试数据统计

2.1 实验室基本情况

表2-1 参加验证的人员情况登记表

| 编号 | 验证单位 | 姓名 | 性别 | 年龄 | 职务或职称 | 所学专业 | 从事相关分析年限 |
|----|----------------|-----|----|----|-------|---------|----------|
| 1 | 上海市环境科学研究院 | 蒋建兰 | 女 | 54 | 高级工程师 | 药学 | 28 |
| | | 夏兵 | 男 | 28 | 助理工程师 | 化学工程 | 2 |
| | | 黄晓芸 | 女 | 29 | 助理工程师 | 生物技术 | 7 |
| 2 | 上海市仪表电子工业环境监测站 | 张一范 | 男 | 27 | 助理工程师 | 化工工艺 | 5 |
| | | 丁奕文 | 女 | 27 | 助理工程师 | 环境工程 | 2 |
| | | 陈玉婷 | 女 | 39 | 高级工程师 | 环境工程 | 18 |
| 3 | 上海市化工环境保护监测站 | 沈丽丽 | 女 | 29 | 工程师 | 化学工程与工艺 | 6 |
| | | 王晓琛 | 女 | 29 | 助理工程师 | 化学工程与工艺 | 6 |
| 4 | 上海市徐汇区环境监测站 | 黄娟 | 女 | 40 | 工程师 | 环境工程 | 17 |
| | | 贝序红 | 女 | 50 | 工程师 | 环境监测 | 30 |
| | | 王泳 | 女 | 51 | 高级工程师 | 工业电器自动化 | 15 |
| 5 | 天津市环境监测中心 | 王记鲁 | 男 | 29 | 工程师 | 环境科学 | 2 |
| | | 刘跃 | 男 | 29 | 工程师 | 分析化学 | 3 |
| | | 王鑫 | 女 | 39 | 工程师 | 化学工程与工艺 | 13 |
| | | 赵一 | 男 | 38 | 工程师 | 环境工程 | 13 |
| 6 | 工业和信息化部电子第五研究所 | 朱亚茹 | 女 | 27 | 工程师 | 化学工程 | 3 |
| | | 姬朋朋 | 男 | 27 | 助理工程师 | 环境科学与工程 | 1 |
| | | 李婷婷 | 女 | 25 | 技术员 | 环境工程 | 1 |

表2-2 使用仪器情况登记表

| 编号 | 验证单位 | 仪器名称 | 规格型号 | 仪器出厂编号 | 性能状况 | 备注 |
|----|----------------|---------|---------------|----------------|------|----|
| 1 | 上海市环境科学研究院 | 原子吸收光谱仪 | AA800 | 800S9100402 | 良好 | |
| 2 | 上海市仪表电子工业环境监测站 | 原子吸收光谱仪 | AA6300C | A30644730399CS | 良好 | |
| 3 | 上海市化工环境保护监测站 | 原子吸收光谱仪 | 岛津AA-6300c | A30644730471CS | 良好 | |
| 4 | 上海市徐汇区环境监测站 | 原子吸收光谱仪 | PinAAcle 900T | PTDS17050804 | 良好 | |
| 5 | 天津市环境监测中心 | 原子吸收光谱仪 | PinAAcle 900T | PTDS14110402 | 良好 | |
| 6 | 工业和信息化部电子第五研究所 | 原子吸收光谱仪 | AA-6880 | 208-00750-91 | 良好 | |

2.2 方法检出限、测定下限测试数据

表 2-3 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：上海市环境科学研究院

| | | |
|------------------------|---|-------|
| 测定结果 (mg/L) | 1 | 0.091 |
| | 2 | 0.104 |
| | 3 | 0.092 |
| | 4 | 0.097 |
| | 5 | 0.089 |
| | 6 | 0.087 |
| | 7 | 0.092 |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/L) | | 0.093 |
| 标准偏差 S_i (mg/L) | | 0.006 |
| t 值 | | 3.143 |
| 检出限 (mg/L) | | 0.02 |
| 检出限 (mg/kg) | | 0.40 |
| 测定下限 (mg/kg) | | 1.60 |
| 注： i 为实验室编号。 | | |

表 2-4 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：上海市仪表电子工业环境监测站

| | | |
|------------------------|---|-------|
| 测定结果 (mg/L) | 1 | 0.100 |
| | 2 | 0.102 |
| | 3 | 0.103 |
| | 4 | 0.109 |
| | 5 | 0.113 |
| | 6 | 0.096 |
| | 7 | 0.095 |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/L) | | 0.103 |
| 标准偏差 S_i (mg/L) | | 0.007 |
| t 值 | | 3.143 |
| 检出限 (mg/L) | | 0.02 |
| 检出限 (mg/kg) | | 0.40 |
| 测定下限 (mg/kg) | | 1.60 |
| 注： i 为实验室编号。 | | |

表 2-5 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：上海市化工环境保护监测站

| | | |
|------------------------|---|-------|
| 测定结果 (mg/L) | 1 | 0.100 |
| | 2 | 0.098 |
| | 3 | 0.085 |
| | 4 | 0.081 |
| | 5 | 0.095 |
| | 6 | 0.098 |
| | 7 | 0.104 |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/L) | | 0.094 |
| 标准偏差 S_i (mg/L) | | 0.008 |
| t 值 | | 3.143 |
| 检出限 (mg/L) | | 0.03 |
| 检出限 (mg/kg) | | 0.50 |
| 测定下限 (mg/kg) | | 2.00 |
| 注： i 为实验室编号。 | | |

表 2-6 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：上海市徐汇区环境监测站

| | | |
|------------------------|---|-------|
| 测定结果 (mg/L) | 1 | 0.101 |
| | 2 | 0.101 |
| | 3 | 0.096 |
| | 4 | 0.106 |
| | 5 | 0.088 |
| | 6 | 0.090 |
| | 7 | 0.092 |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/L) | | 0.096 |
| 标准偏差 S_i (mg/L) | | 0.007 |
| t 值 | | 3.143 |
| 检出限 (mg/L) | | 0.02 |
| 检出限 (mg/kg) | | 0.40 |
| 测定下限 (mg/kg) | | 1.60 |
| 注： i 为实验室编号。 | | |

表 2-7 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：天津市环境监测中心

| | | |
|------------------------|---|-------|
| 测定结果 (mg/L) | 1 | 0.096 |
| | 2 | 0.095 |
| | 3 | 0.092 |
| | 4 | 0.095 |
| | 5 | 0.102 |
| | 6 | 0.104 |
| | 7 | 0.098 |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/L) | | 0.097 |
| 标准偏差 S_i (mg/L) | | 0.004 |
| t 值 | | 3.143 |
| 检出限 (mg/L) | | 0.01 |
| 检出限 (mg/kg) | | 0.30 |
| 测定下限 (mg/kg) | | 1.20 |
| 注： i 为实验室编号。 | | |

表 2-8 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：工业和信息化部电子第五研究所

| | | |
|------------------------|---|-------|
| 测定结果 (mg/L) | 1 | 0.098 |
| | 2 | 0.094 |
| | 3 | 0.100 |
| | 4 | 0.100 |
| | 5 | 0.095 |
| | 6 | 0.096 |
| | 7 | 0.093 |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/L) | | 0.096 |
| 标准偏差 S_i (mg/L) | | 0.003 |
| t 值 | | 3.143 |
| 检出限 (mg/L) | | 0.01 |
| 检出限 (mg/kg) | | 0.20 |
| 测定下限 (mg/kg) | | 0.80 |
| 注： i 为实验室编号。 | | |

2.3 方法精密度测试结果

表 2-9 精密度测试数据

验证单位：上海市环境科学研究院

| | | 土壤 样品 1 | 土壤 样品 2 | 土壤 样品 3 | 沉积物 样品 1 | 沉积物 样品 2 | 空白加 标样品 | 备 注 |
|-------------------------|---|------------|------------|------------|-------------|-------------|------------|--------|
| 测定结果 (mg/kg) | 1 | 7.36 | 30.9 | 60.6 | 8.00 | 22.1 | 1.82 | |
| | 2 | 7.04 | 28.5 | 58.5 | 8.96 | 20.8 | 2.08 | |
| | 3 | 7.96 | 31.4 | 57.4 | 8.60 | 20.8 | 1.84 | |
| | 4 | 8.20 | 30.4 | 59.0 | 8.44 | 22.2 | 1.94 | |
| | 5 | 9.56 | 28.1 | 57.1 | 7.60 | 22.4 | 1.78 | |
| | 6 | 9.80 | 30.3 | 54.8 | 8.84 | 22.5 | 1.74 | |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/kg) | | 8.32 | 29.9 | 57.9 | 8.41 | 21.8 | 1.87 | |
| 标准偏差 S_i (mg/kg) | | 1.13 | 1.34 | 1.95 | 0.519 | 0.794 | 0.124 | |
| 相对标准偏差 RSD_i (%) | | 14 | 4.5 | 3.4 | 6.2 | 3.6 | 6.7 | |
| 注： i 为实验室编号。 | | | | | | | | |

表 2-10 精密度测试数据

验证单位：上海市仪表电子工业环境监测站

| | | 土壤 样品 1 | 土壤 样品 2 | 土壤 样品 3 | 沉积物 样品 1 | 沉积物 样品 2 | 空白加标 样品 | 备 注 |
|-------------------------|---|------------|------------|------------|-------------|-------------|------------|--------|
| 测定结果 (mg/kg) | 1 | 8.04 | 31.9 | 71.4 | 7.16 | 23.2 | 2.00 | |
| | 2 | 7.88 | 32.0 | 70.4 | 7.40 | 22.5 | 2.04 | |
| | 3 | 8.72 | 35.2 | 80.1 | 7.56 | 22.0 | 2.06 | |
| | 4 | 8.84 | 35.2 | 78.2 | 7.92 | 22.1 | 2.18 | |
| | 5 | 10.4 | 34.0 | 74.9 | 8.44 | 25.1 | 2.26 | |
| | 6 | 10.4 | 33.5 | 75.6 | 8.68 | 25.0 | 1.92 | |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/kg) | | 9.06 | 33.6 | 75.1 | 7.86 | 23.3 | 2.08 | |
| 标准偏差 S_i (mg/kg) | | 1.13 | 1.45 | 3.75 | 0.601 | 1.42 | 0.124 | |
| 相对标准偏差 RSD_i (%) | | 12 | 4.3 | 5.0 | 7.6 | 6.1 | 5.9 | |
| 注： i 为实验室编号。 | | | | | | | | |

表 2-11 精密度测试数据

验证单位：上海市化工环境保护监测站

| | | 土壤 样品 1 | 土壤 样品 2 | 土壤 样品 3 | 沉积物 样品 1 | 沉积物 样品 2 | 空白加 标样品 | 备注 |
|-------------------------|---|------------|------------|------------|-------------|-------------|------------|----|
| 测定结果 (mg/kg) | 1 | 8.92 | 30.7 | 70.4 | 7.44 | 22.0 | 2.00 | |
| | 2 | 9.00 | 31.8 | 70.0 | 7.52 | 23.8 | 1.96 | |
| | 3 | 10.7 | 33.9 | 73.6 | 7.88 | 23.4 | 1.70 | |
| | 4 | 8.12 | 33.0 | 72.0 | 8.12 | 22.9 | 1.62 | |
| | 5 | 8.72 | 33.0 | 69.2 | 8.20 | 24.9 | 1.90 | |
| | 6 | 8.88 | 30.7 | 69.6 | 8.52 | 25.3 | 1.96 | |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/kg) | | 9.06 | 32.2 | 70.8 | 7.95 | 23.7 | 1.86 | |
| 标准偏差 S_i (mg/kg) | | 0.873 | 1.33 | 1.68 | 0.416 | 1.22 | 0.158 | |
| 相对标准偏差 RSD_i (%) | | 9.6 | 4.1 | 2.4 | 5.2 | 5.2 | 8.5 | |
| 注：i 为实验室编号。 | | | | | | | | |

表 2-12 精密度测试数据

验证单位：上海市徐汇区环境监测站

| | | 土壤 样品 1 | 土壤 样品 2 | 土壤 样品 3 | 沉积物 样品 1 | 沉积物 样品 2 | 空白加 标样品 | 备注 |
|-------------------------|---|------------|------------|------------|-------------|-------------|------------|----|
| 测定结果 (mg/kg) | 1 | 7.20 | 29.0 | 63.6 | 6.56 | 24.7 | 2.02 | |
| | 2 | 7.52 | 29.0 | 62.8 | 6.76 | 25.1 | 2.02 | |
| | 3 | 8.92 | 31.9 | 64.8 | 7.20 | 25.0 | 1.92 | |
| | 4 | 8.96 | 32.6 | 65.6 | 6.92 | 24.6 | 2.12 | |
| | 5 | 9.96 | 30.7 | 61.6 | 7.56 | 25.0 | 1.76 | |
| | 6 | 9.64 | 30.7 | 62.4 | 7.72 | 23.6 | 1.80 | |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/kg) | | 8.70 | 30.7 | 63.5 | 7.12 | 24.7 | 1.94 | |
| 标准偏差 S_i (mg/kg) | | 1.12 | 1.46 | 1.51 | 0.457 | 0.562 | 0.140 | |
| 相对标准偏差 RSD_i (%) | | 13 | 4.8 | 2.4 | 6.4 | 2.3 | 7.2 | |
| 注：i 为实验室编号。 | | | | | | | | |

表 2-13 精密度测试数据

验证单位：天津市环境监测中心

| | | 土壤 样品 1 | 土壤 样品 2 | 土壤 样品 3 | 沉积物 样品 1 | 沉积物 样品 2 | 空白加 标样品 | 备注 |
|-------------------------|---|------------|------------|------------|-------------|-------------|------------|----|
| 测定结果 (mg/kg) | 1 | 7.36 | 30.5 | 65.2 | 6.64 | 27.2 | 1.92 | |
| | 2 | 8.24 | 33.1 | 67.4 | 7.17 | 26.6 | 1.90 | |
| | 3 | 7.25 | 32.4 | 69.2 | 6.27 | 25.1 | 1.84 | |
| | 4 | 8.12 | 31.4 | 66.9 | 6.93 | 27.2 | 1.90 | |
| | 5 | 8.29 | 30.2 | 68.7 | 7.49 | 25.4 | 2.04 | |
| | 6 | 8.51 | 32.8 | 69.7 | 7.70 | 25.6 | 2.08 | |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/kg) | | 7.96 | 31.7 | 67.9 | 7.03 | 26.2 | 1.95 | |
| 标准偏差 S_i (mg/kg) | | 0.525 | 1.22 | 1.68 | 0.533 | 0.935 | 0.093 | |
| 相对标准偏差 RSD_i (%) | | 6.6 | 3.8 | 2.5 | 7.6 | 3.6 | 4.8 | |
| 注：i 为实验室编号。 | | | | | | | | |

表 2-14 精密度测试数据

验证单位：工业和信息化部电子第五研究所

| | | 土壤 样品 1 | 土壤 样品 2 | 土壤 样品 3 | 沉积物 样品 1 | 沉积物 样品 2 | 空白加 标样品 | 备注 |
|-------------------------|---|------------|------------|------------|-------------|-------------|------------|----|
| 测定结果 (mg/kg) | 1 | 7.56 | 32.7 | 58.4 | 7.22 | 29.8 | 1.95 | |
| | 2 | 7.31 | 30.7 | 68.5 | 8.29 | 28.5 | 1.88 | |
| | 3 | 7.02 | 31.0 | 56.2 | 8.89 | 30.0 | 2.00 | |
| | 4 | 6.93 | 28.7 | 54.9 | 8.06 | 30.0 | 2.00 | |
| | 5 | 7.89 | 33.0 | 69.0 | 9.27 | 27.2 | 1.90 | |
| | 6 | 7.64 | 33.6 | 77.4 | 9.21 | 32.9 | 1.93 | |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/kg) | | 7.39 | 31.6 | 64.1 | 8.49 | 29.7 | 1.94 | |
| 标准偏差 S_i (mg/kg) | | 0.372 | 1.83 | 8.94 | 0.790 | 1.90 | 0.050 | |
| 相对标准偏差 RSD_i (%) | | 5.0 | 5.8 | 14 | 9.3 | 6.4 | 2.6 | |
| 注：i 为实验室编号。 | | | | | | | | |

2.4 方法准确度测试结果

2.4.1 标准土壤样品测定结果

表 2-15 标准土壤样品测定结果

验证单位：上海市环境科学研究院

| | | |
|-------------------------|---|-----------------|
| 测定结果 (mg/kg) | 1 | 60.6 |
| | 2 | 58.5 |
| | 3 | 57.4 |
| | 4 | 59.0 |
| | 5 | 57.1 |
| | 6 | 54.8 |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/kg) | | 57.9 |
| 标准物质含量 μ (mg/kg) | | 71.0 (26.6~115) |
| 相对误差 RE_i (%) | | -18 |
| 注： i 为实验室编号。 | | |

表 2-16 标准土壤样品测定结果

验证单位：上海市仪表电子工业环境监测站

| | | |
|-------------------------|---|-----------------|
| 测定结果 (mg/kg) | 1 | 71.4 |
| | 2 | 70.4 |
| | 3 | 80.1 |
| | 4 | 78.2 |
| | 5 | 74.9 |
| | 6 | 75.6 |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/kg) | | 75.1 |
| 标准物质含量 μ (mg/kg) | | 71.0 (26.6~115) |
| 相对误差 RE_i (%) | | 5.8 |
| 注： i 为实验室编号。 | | |

表 2-17 标准土壤样品测定结果

验证单位：上海市化工环境保护监测站

| | | |
|-------------------------|---|-----------------|
| 测定结果 (mg/kg) | 1 | 70.4 |
| | 2 | 70.0 |
| | 3 | 73.6 |
| | 4 | 72.0 |
| | 5 | 69.2 |
| | 6 | 69.6 |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/kg) | | 70.8 |
| 标准物质含量 μ (mg/kg) | | 71.0 (26.6~115) |
| 相对误差 RE_i (%) | | -0.28 |
| 注： i 为实验室编号。 | | |

表 2-18 标准土壤样品测定结果

验证单位：上海市徐汇区环境监测站

| | | |
|-------------------------|---|-----------------|
| 测定结果 (mg/kg) | 1 | 63.6 |
| | 2 | 62.8 |
| | 3 | 64.8 |
| | 4 | 65.6 |
| | 5 | 61.6 |
| | 6 | 62.4 |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/kg) | | 63.5 |
| 标准物质含量 μ (mg/kg) | | 71.0 (26.6~115) |
| 相对误差 RE_i (%) | | -11 |
| 注： i 为实验室编号。 | | |

表 2-19 标准土壤样品测定结果

验证单位：天津市环境监测中心

| | | |
|-------------------------|---|-----------------|
| 测定结果 (mg/kg) | 1 | 65.2 |
| | 2 | 67.4 |
| | 3 | 69.2 |
| | 4 | 66.9 |
| | 5 | 68.7 |
| | 6 | 69.7 |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/kg) | | 67.9 |
| 标准物质含量 μ (mg/kg) | | 71.0 (26.6~115) |
| 相对误差 RE_i (%) | | -4.4 |
| 注： i 为实验室编号。 | | |

表 2-20 标准土壤样品测定结果

验证单位：工业和信息化部电子第五研究所

| | | |
|-------------------------|---|-----------------|
| 测定结果 (mg/kg) | 1 | 58.4 |
| | 2 | 68.5 |
| | 3 | 56.2 |
| | 4 | 54.9 |
| | 5 | 69.0 |
| | 6 | 77.4 |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/kg) | | 64.1 |
| 标准物质含量 μ (mg/kg) | | 71.0 (26.6~115) |
| 相对误差 RE_i (%) | | -9.7 |
| 注： i 为实验室编号。 | | |

2.4.2 实际样品加标测定结果

表 2-21 实际样品加标测试数据

验证单位：上海市环境科学研究院

| | 土壤样品 2 | 沉积物样品 2 | 备注 |
|---------------|--------|---------|----|
| 原测定值 (mg/kg) | 29.9 | 21.8 | |
| 加标量 (μg) | 145 | 149 | |
| 加标后测定值(mg/kg) | 82.4 | 70.0 | |
| 加标回收率 (%) | 90.4 | 80.9 | |
| 注： i 为实验室编号。 | | | |

表 2-22 实际样品加标测试数据

验证单位：上海市仪表电子工业环境监测站

| | 土壤样品 2 | 沉积物样品 2 | 备注 |
|---------------|--------|---------|----|
| 原测定值 (mg/kg) | 33.6 | 23.3 | |
| 加标量 (μg) | 145 | 152 | |
| 加标后测定值(mg/kg) | 83.6 | 87.4 | |
| 加标回收率 (%) | 86.2 | 105 | |
| 注： i 为实验室编号。 | | | |

表 2-23 实际样品加标测试数据

验证单位：上海市化工环境保护监测站

| | 土壤样品 2 | 沉积物样品 2 | 备注 |
|---------------|--------|---------|----|
| 原测定值 (mg/kg) | 32.2 | 23.7 | |
| 加标量 (μg) | 149 | 156 | |
| 加标后测定值(mg/kg) | 96.4 | 82.8 | |
| 加标回收率 (%) | 108 | 94.7 | |
| 注： i 为实验室编号。 | | | |

表 2-24 实际样品加标测试数据

验证单位：上海市徐汇区环境监测站

| | 土壤样品 2 | 沉积物样品 2 | 备注 |
|---------------|--------|---------|----|
| 原测定值 (mg/kg) | 30.7 | 24.7 | |
| 加标量 (μg) | 152 | 141 | |
| 加标后测定值(mg/kg) | 87.2 | 70.4 | |
| 加标回收率 (%) | 93.0 | 81.0 | |
| 注： i 为实验室编号。 | | | |

表 2-25 实际样品加标测试数据

验证单位：天津市环境监测中心

| | 土壤样品 2 | 沉积物样品 2 | 备注 |
|---------------|--------|---------|----|
| 原测定值 (mg/kg) | 31.7 | 26.2 | |
| 加标量 (μg) | 141 | 159 | |
| 加标后测定值(mg/kg) | 83.1 | 79.2 | |
| 加标回收率 (%) | 91.1 | 83.3 | |
| 注：i 为实验室编号。 | | | |

表 2-26 实际样品加标测试数据

验证单位：工业和信息化部电子第五研究所

| | 土壤样品 2 | 沉积物样品 2 | 备注 |
|----------------|--------|---------|----|
| 原测定值 (mg/kg) | 31.6 | 29.7 | |
| 加标量 (μg) | 149 | 159 | |
| 加标后测定值 (mg/kg) | 90.6 | 103 | |
| 加标回收率 (%) | 98.9 | 115 | |
| 注：i 为实验室编号。 | | | |

3 方法验证数据汇总

3.1 检出限、测定下限汇总

各实验室配制浓度为 0.10mg/L 的六价铬溶液，按照样品的全部分析步骤进行测定，平行测定 7 次，按 HJ 168 中相关公式计算方法检出限和测定下限，结果见表 3-1。

实验室编号：1-上海市环境科学研究院、2-上海市仪表电子工业环境监测站、3-上海市化工环境保护监测站、4-上海市徐汇区环境监测站、5-天津市环境监测中心、6-工业和信息化部电子第五研究所，下同。

表 3-1 方法检出限和测定下限汇总

| | 检出限 (mg/kg) | 测定下限 (mg/kg) |
|-------|-------------|--------------|
| 实验室 1 | 0.40 | 1.60 |
| 实验室 2 | 0.40 | 1.60 |
| 实验室 3 | 0.50 | 2.00 |
| 实验室 4 | 0.40 | 1.60 |
| 实验室 5 | 0.30 | 1.20 |
| 实验室 6 | 0.20 | 0.80 |

3.2 方法精密度数据汇总

各实验室分别对 3 个土壤样品（土壤 1、土壤 2 为实际土壤样品，土壤 3 为标准土壤样品）、2 个实际沉积物样品、测定下限附近浓度的空白加标样品进行测定，精密度验证结果见表 3-2、表 3-3。

表 3-2 方法精密度数据汇总-土壤样品

| | 土壤 1 (mg/kg) | | | 土壤 2 (mg/kg) | | | 土壤 3 (mg/kg) | | |
|-----------------|--------------|-------|-------------|--------------|-------|-------------|--------------|-------|-------------|
| | \bar{x}_i | S_i | RSD_i (%) | \bar{x}_i | S_i | RSD_i (%) | \bar{x}_i | S_i | RSD_i (%) |
| 实验室 1 | 8.32 | 1.13 | 14 | 29.9 | 1.34 | 4.5 | 57.9 | 1.95 | 3.4 |
| 实验室 2 | 9.06 | 1.13 | 12 | 33.6 | 1.45 | 4.3 | 75.1 | 3.75 | 5.0 |
| 实验室 3 | 9.06 | 0.873 | 9.6 | 32.2 | 1.33 | 4.1 | 70.8 | 1.68 | 2.4 |
| 实验室 4 | 8.70 | 1.12 | 13 | 30.7 | 1.46 | 4.8 | 63.5 | 1.51 | 2.4 |
| 实验室 5 | 7.96 | 0.525 | 6.6 | 31.7 | 1.22 | 3.8 | 67.9 | 1.68 | 2.5 |
| 实验室 6 | 7.39 | 0.372 | 5.0 | 31.6 | 1.83 | 5.8 | 64.1 | 8.94 | 14 |
| $\bar{\bar{X}}$ | 8.42 | | | 31.6 | | | 66.5 | | |
| S' | 0.659 | | | 1.27 | | | 6.05 | | |
| RSD' (%) | 7.8 | | | 4.0 | | | 9.1 | | |
| 重复性限 r | 2.55 | | | 4.06 | | | 11.7 | | |
| 再现性限 R | 2.97 | | | 5.15 | | | 20.1 | | |

表 3-3 方法精密度数据汇总-沉积物样品、空白加标样品

| | 沉积物 1 (mg/kg) | | | 沉积物 2 (mg/kg) | | | 空白加标样品 (mg/kg) | | |
|-----------------|---------------|-------|-------------|---------------|-------|-------------|----------------|-------|-------------|
| | \bar{x}_i | S_i | RSD_i (%) | \bar{x}_i | S_i | RSD_i (%) | \bar{x}_i | S_i | RSD_i (%) |
| 实验室 1 | 8.41 | 0.519 | 6.2 | 21.8 | 0.794 | 3.6 | 1.87 | 0.124 | 6.7 |
| 实验室 2 | 7.86 | 0.601 | 7.6 | 23.3 | 1.42 | 6.1 | 2.08 | 0.124 | 5.9 |
| 实验室 3 | 7.95 | 0.416 | 5.2 | 23.7 | 1.22 | 5.2 | 1.86 | 0.158 | 8.5 |
| 实验室 4 | 7.12 | 0.457 | 6.4 | 24.7 | 0.562 | 2.3 | 1.94 | 0.140 | 7.2 |
| 实验室 5 | 7.03 | 0.533 | 7.6 | 26.2 | 0.935 | 3.6 | 1.95 | 0.093 | 4.8 |
| 实验室 6 | 8.49 | 0.790 | 9.3 | 29.7 | 1.90 | 6.4 | 1.94 | 0.050 | 2.6 |
| $\bar{\bar{X}}$ | 7.81 | | | 24.9 | | | 1.94 | | |
| S' | 0.620 | | | 2.77 | | | 0.079 | | |
| RSD' (%) | 7.9 | | | 11 | | | 4.1 | | |
| 重复性限 r | 1.58 | | | 3.42 | | | 0.336 | | |
| 再现性限 R | 2.26 | | | 8.37 | | | 0.377 | | |

3.3 方法准确度数据汇总

各实验室对六价铬标准土壤样品(D092-921)进行了测定，对土壤样品 2、沉积物样品 2 进行了加标回收试验，测定结果见表 3-4、表 3-5。

表 3-4 方法准确度数据汇总-标准土壤样品 (D092-921)

| | \bar{x}_i (mg/kg) | RE_i (%) |
|--------------------|---------------------|------------|
| 实验室 1 | 57.9 | -18 |
| 实验室 2 | 75.1 | 5.8 |
| 实验室 3 | 70.8 | -0.28 |
| 实验室 4 | 63.5 | -11 |
| 实验室 5 | 67.9 | -4.4 |
| 实验室 6 | 64.1 | -9.7 |
| \bar{RE} (%) | -6.3 | |
| $S_{\bar{RE}}$ (%) | 8.5 | |

表 3-5 方法准确度数据汇总-样品加标实验

| | 土壤 2 加标回收率 P_i (%) | 沉积物 2 加标回收率 P_i (%) |
|---------------|-------------------------|--------------------------|
| 实验室 1 | 90.4 | 80.9 |
| 实验室 2 | 86.2 | 105 |
| 实验室 3 | 108 | 94.7 |
| 实验室 4 | 93.0 | 81.0 |
| 实验室 5 | 91.1 | 83.3 |
| 实验室 6 | 98.9 | 115 |
| \bar{P} (%) | 94.6 | 93.3 |
| S_p (%) | 7.65 | 14.2 |

4 方法验证结论

(1) 方法的检出限：以各实验室所得检出限数据的最高值为最终的方法检出限，确定本方法的检出限为 0.50mg/kg，测定下限为 2.00mg/kg。将此检出限与表 1 中的排放限值进行比较，可见：本方法检出限低于各类排放限值，能够满足测定需求。

(2) 方法的精密度：各实验室分别对土壤 1、土壤 2、土壤 3、沉积物 1、沉积物 2、测定下限附近浓度的空白加标样品进行了测定，实验室内相对标准偏差分别为：5.0%~14%、3.8%~5.8%、2.4%~14%、5.2%~9.3%、2.3%~6.4%、2.6%~8.5%；实验室间相对标准偏差分别为：7.8%、4.0%、9.1%、7.9%、11%、4.1%；重复性限 r 分别为：2.55、4.06、11.7、1.58、3.42、0.336mg/kg；再现性限 R 分别为：2.97、5.15、20.1、2.26、8.37、0.377mg/kg。

(3) 方法的准确度：各实验室对六价铬标准土壤样品(D092-921)进行了测定，相对误差为：-18%~5.8%，相对误差最终值为：(-6.3±17.0)%；各实验室对土壤 2、沉积物 2 进行了加标回收试验，加标回收率分别为：86.2%~108%、80.9%~115%，加标回收率最终值分别为：(94.6±15.3)%、(93.3±28.4)%。

(4) 本方法具有良好的重复性和再现性，方法各项特性达到预期要求。