

附件 3

《土壤和沉积物 钴的测定 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 钴的测定 火焰原子吸收分光光度法》

标准编制组

二〇一八年八月

项目名称：土壤和沉积物 钴的测定 火焰原子吸收分光光度法

项目统一编号：2015-27

项目承担单位：湖南省环境监测中心站

编制组主要成员：吴文晖、朱瑞瑞、林海兰、于 磊、朱日龙、刘 沛、

张 艳、潘海婷、罗岳平

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	标准修订的必要性分析.....	2
2.1	被测对象（污染物项目）的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.....	4
3	国内外相关分析方法研究.....	5
3.1	主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究.....	5
3.2	国内相关分析方法研究.....	7
3.3	与本方法标准的关系.....	9
4	标准修订的基本原则和技术路线.....	9
4.1	标准修订的基本原则.....	9
4.2	标准修订的技术路线.....	10
5	方法研究报告.....	10
5.1	本标准研究的目标.....	10
5.2	本标准研究的方法原理.....	10
5.3	试剂和材料.....	11
5.4	仪器和设备.....	11
5.5	样品.....	11
5.6	分析步骤.....	17
5.7	结果计算与表示.....	19
5.8	精密度和准确度.....	20
5.9	对现行测定土壤和沉积物中钴的国家标准的适用性研究.....	22
5.10	质量保证和质量控制.....	23
6	方法验证.....	23
6.1	方法验证方案.....	23
6.2	方法验证过程.....	24
6.3	方法验证结论.....	24
7	与开题报告的差异说明.....	25
8	参考文献.....	26
附	方法验证报告.....	29

土壤和沉积物 钴的测定 火焰原子吸收分光光度法

1 项目背景

1.1 任务来源

2014年，原环境保护部（现生态环境部）发布了《关于开展2015年度国家环境保护标准制修订项目工作的通知》，下达了编制《土壤和沉积物 钴的测定 火焰原子吸收分光光度法》的任务。该任务承担单位为湖南省环境监测中心站，项目统一编号为2015-27。

1.2 工作过程

（1）成立标准编制小组，查询国内外相关标准和文献资料

湖南省环境监测中心站接到任务通知后，于2015年6月成立了标准编制组。由项目负责人担任编制组组长，集合全站相关骨干人员，对该项目进行任务分配和责任分工。标准编制组根据制修订项目计划要求，研究和查阅了国内外相关标准情况，查阅相关分析方法文献以及国内外相关的环境质量标准及污染物排放标准，明确了此项标准的制定对满足当前环境管理工作所具有的重要意义。

（2）编写开题报告和标准草案

标准编制组根据查阅的文献和之前建立的方法，购买了相关标准物质、试剂、钴元素空心阴极灯等实验耗材，进行分析方法研究。并在相关研究的基础上，编写开题论证报告和标准草案。

（3）召开开题论证会

2015年12月16日，原环境保护部环境标准研究所组织召开了《土壤和沉积物 钴的测定 原子吸收分光光度法》的开题论证会，论证委员会听取了标准主编单位所做的标准开题论证报告的标准初稿内容介绍，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；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标准主要内容及编制标准的技术路线合理、可行。论证委员会通过该标准的开题论证，提出的具体修改意见和建议如下：①按照《环境监测 分析方法标准修订技术导则》（HJ 168-2010）的要求开展实验、验证和标准草案的编制工作。②开题报告中补充完善国内相关标准方法和研究进展的综述，细化方法的消解体系，性能指标等。③完善方法研究的技术路线和拟开展的工作内容，优化消解体系选择的实验方案，补充干扰消除、实验条件选择、方法检出限、精密度、准确度等指标的实验方案。④适用范围明确为“适用于土壤和沉积物中钴总量的测定”。⑤补充验证方案，选择适合的土壤和沉积物标准样品和有代表性的实际样品进行验证。⑥明确原子吸收测试方法的选择依据。

（4）编制标准草案和编制说明

编制组根据开题论证会中提出的意见和建议，补充相关的实验，编制标准草案和编制说明。

(5) 召开标准研讨会

2017年5月19日，标准编制组在长沙召开标准研讨会，专家组听取了标准主编单位关于标准内容介绍，经讨论，形成以下意见和建议：①根据文献调研结果，结合北京市环境保护监测中心、云南省环境监测站、天津市环境监测中心和本标准承担单位对石墨炉原子吸收分光光度法测定土壤和沉积物中钴的结果，建议本标准只研究火焰原子吸收法，并向标准主管部门提出标准名称变更申请。②分别建立有基体匹配的校准曲线和以纯溶液配制的校准曲线，对样品测定结果进行比对。③依据土壤和沉积物中相关元素的主要组成，选择干扰元素浓度，进一步完成干扰与消除实验。④补充和细化消解过程说明。

(6) 编制标准征求意见稿及编制说明

2017年5月~6月，标准编制组根据标准研讨会中提出的意见和建议，补充完善相关的实验，完善标准草案和编制说明。2017年7月~12月，确定方法验证方案，并组织六家实验室作为验证单位进行了方法验证。2018年1月~3月，标准编制组在标准草案基础上，按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ168-2010)的相关要求，完成标准征求意见稿和编制说明的编写。

(7) 标准征求意见稿及编制说明函审情况

2018年3月，标准编制组完成标准征求意见稿和编制说明后，请两位专家进行了函审。标准编制组根据两位专家的函审意见认真修改了标准征求意见稿和编制说明，并向环境监测司提出了技术审查申请。

(8) 召开标准征求意见稿技术审查会

2018年5月24日，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)在标准文本有关章节中增加标准加入法的使用说明，完善附录A的表述。(2)核查检出限原始数据，规范方法检出限的表述。(3)细化标准文本中消解过程相关内容。(4)编制说明中补充本方法与现行已颁布的测定钴的标准方法比对。

(5)按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ168-2010)和《环境保护标准编制出版技术指南》(HJ565-2010)对标准文本和编制说明进行编辑性修改。标准审查会后，编制组补充了相关实验，并完善了标准文本和编制说明。

2 标准修订的必要性分析

2.1 被测对象(污染物项目)的理化性质和环境危害

2.1.1 钴的理化性质

钴，化学符号是Co，原子序数27，属过渡金属，熔点1492℃，沸点4530℃，密度为8.9 g/cm³(20℃)。钴是具有光泽的钢灰色金属，比较硬而脆，有铁磁性，加热到1150℃时磁

性消失。钴的常见化合价为+2价和+3价。在常温下不和水发生作用，在潮湿的空气中也很稳定。在空气中加热至300℃以上时氧化生成CoO，在白热时燃烧成Co₃O₄。氢还原法制成的细金属钴粉在空气中能自燃生成氧化钴。钴是生产耐热合金、硬质合金、防腐合金、磁性合金和各种钴盐的重要原料。

2.1.2 土壤和沉积物中钴的来源及存在形态

自然界中钴的存在形式有三种：①独立钴矿物，②呈类质同相或包裹体存在于某一矿物中，③呈吸附形式存在于某些矿物表面，其中以第二种存在形式最为普遍。土壤和沉积物中钴的形态可分为交换态、碳酸盐结合态、易还原锰结合态、有机结合态、无定形氧化物结合态等。钴在地壳中含量约为0.35%（质量），海洋中钴总量约23亿吨。自然界已知含钴矿物近百种，大多伴生于镍、铜、铁、铅、锌等矿床中，含钴量较低。中国已探明钴金属储量有储量近数十万吨。分布于全国24个省（区），其中主要有甘肃、山东、云南、湖北、青海、河北和山西。这七个省的合计储量占全国总保有储量的71%，其中以甘肃储量最多，占全国的28%。此外，安徽、四川、新疆等省（区）也有一定的储量。世界钴产量1986年达到顶峰3万吨，以后不断下降，到1989年只有2.5万吨左右。扎伊尔和赞比亚是最大的钴生产国，其产量约占世界总产量的70%。

2.1.3 钴的环境危害

钴是人体和植物中所必需的微量元素之一，土壤中含钴量为0.05~65.0 mg/kg，中值为8 mg/kg。岩石风化的土壤，钴的浓度变化不大，如含钴为59 mg/kg的玄武岩风化后含钴为81 mg/kg，略有富集。研究表明：钴在土壤溶液中浓度为0.10 mg/L~0.27 mg/L、1.00 mg/L、5.90 mg/L时，分别对西红柿、亚麻、甜菜有毒害作用；钴浓度为10 mg/L以上时，可使农作物死亡。美国规定灌溉用水钴的最大容许浓度为0.2 mg/L。随着人类对钴元素的开发和利用，钴污染越来越严重，主要的污染来源有矿藏开采、原子能工业排放的废物、核武器试验的沉降物、医疗放射性和科研放射性废弃物等。钴是植物生长的必需微量元素，适量的低浓度钴对植物生长有促进作用，但是如果浓度过高将使植物受到毒害作用。重金属污染物对土壤和沉积物的污染具有长期性、隐蔽性和不可逆性，不仅降低土壤和沉积物质量，导致农作物产量和品质的下降，还危害人类健康。

在人体中钴主要是通过维生素B₁₂发挥生物学作用，大量研究表明，钴对铁的代谢血红蛋白的合成，细胞的生长等具有重要的生理作用，缺钴将产生严重的低色素小细胞，过量的钴却能够产生严重的中毒现象。钴可经消化道和呼吸道进入人体，一般成年人体内含钴量为1.1 mg~1.5 mg。在血浆中无机钴附着在白蛋白上，它最初贮存于肝和肾，然后贮存于骨、脾、胰、小肠以及其它组织。体内钴14%分布于骨骼，43%分布于肌肉组织，43%分布于其它软组织中。经常注射钴或暴露于过量的钴环境中，可引起钴中毒。钴矿工、冶炼者在工作时染病时有发生。

钴尘可引起“硬质合金病”（“硬金属病”），表现为过敏性哮喘，呼吸困难、干咳、偶有化学性肺炎（间质性肺炎），肺水肿。脱离接触后症状缓解。CoO 也可引起哮喘。钴对皮肤的影响主要为过敏性或刺激性皮炎。外露皮肤出现红斑，有轻微搔痒，常见于手、腕、前臂等部位和皮肤皱折处，多于夏季发病，患者多为接触钴的新工人，在上述皮肤病患者中，皮试阳性可证明对钴过敏。吸入醋酸钴粉尘可引起急性化学性胃炎症状，有恶心、呕吐、上腹部剧痛，后可有呕血及便血。如果环境被具有放射性的钴污染，其放射性是持久的，随着衰变逐渐降低，放射性会严重影响周围动植物的生长和发育。如果食用了含放射性钴的食品，会导致脱发，严重损害人体血液内的细胞组织，造成白血球减少，引起血液系统疾病，如再生性障碍性贫血，严重的会使人患上白血病（血癌），甚至死亡。

2.2 相关环保标准和环保工作的需要

2.2.1 钴的环境质量标准与排放标准

钴对人体可造成一定程度的危害，《土壤环境质量建设用地土壤污染风险管控标准（试行）》（GB36600-2018）中建设用地土壤风险筛选值和管制值（其他项目）中第一类用地筛选值为20 mg/kg，第二类用地筛选值为70 mg/kg，第一类用地管制值为190 mg/kg，第二类用地管制值为350 mg/kg。《全国土壤污染状况评价技术规定》（环发〔2018〕39号）规定土壤中钴的标准限制为40 mg/kg，具体见表1。

表 1 钴的环境质量标准

序号	标准代号	标准名称	标准限值	备注
1	环发〔2018〕39号	全国土壤污染状况评价技术规定	40 mg/kg	为评价参考值 加拿大土壤环境质量标准农用地标准值
2	GB36600-2018	土壤环境质量 建设用地土壤污染风险管控标准（试行）	筛选值（第一类 20 mg/kg，第二类 70 mg/kg）；管制值（第一类 190 mg/kg，第二类 350 mg/kg）	/

其他国家和地区也对钴标准的限值有一定的规定，美国 EPA 通用土壤筛选值居住土壤为 23 mg/kg，工业土壤值为 300 mg/kg。美国生态土壤筛选值植物值 13 mg/kg，野生动物鸟类 120 mg/kg，野生动物哺乳动物 230 mg/kg。荷兰土壤环境质量标准国家背景浓度值 9 mg/kg，目标值 9 mg/kg，干预值 240 mg/kg。澳大利亚土壤调查值 A 级为 100 mg/kg。

2.2.2 环保工作的需要

土壤是人类赖以生存和发展的最重要的物质基础之一。我国人多地少，是土壤资源高度约束型国家，随着工业等不断的发展，我国土壤重金属污染问题越来越突出，污染引起的环境危害事件时有发生。特别是土壤污染具有隐蔽性、滞后性、累积性、不均匀性和难可逆性。土壤中重金属还可以随着生态循环进入人类食物链中，对人的身体健康造成危害。

2014 年公布的《环境保护部和国土资源部发布全国土壤污染状况调查公报》公告公布

了2005年4月至2013年12月环境保护部会同国土资源部开展了首次全国土壤污染状况调查情况。调查结果显示,全国土壤环境状况总体不容乐观,部分地区土壤污染较重,耕地土壤环境质量堪忧,工矿业废弃地土壤环境问题突出。《重金属污染综合防治“十二五”规划》于2011年获国务院批复,规划中指出重金属污染危害影响较为突出,重点防控的重金属污染物是铅(Pb)、汞(Hg)、镉(Cd)、铬(Cr)和类金属砷(As)等,兼顾镍(Ni)、铜(Cu)、锌(Zn)、银(Ag)、钒(V)、锰(Mn)、钴(Co)、铊(Tl)、铋(Sb)等其他重金属污染物。规划提出,加强重金属污染环境监测能力,开展水、气、土壤、农产品(水产品)、水生生物、食品重金属长期跟踪监测,制定底泥等环境质量标准,完善标准分析方法。

《重金属污染综合防治“十二五”规划》要求到2015年,重点区域重点重金属污染物排放量比2007年减少15%,非重点区域重点重金属污染物排放量不超过2007年水平,重金属污染得到有效控制。

沉积物是水体的一个重要组成部分,沉积物的监测是水环境监测的一部分,通过对水体沉积物中污染物的监测,可以研究污染物的沉积规律,预测水质变化趋势,有助于评价和控制水环境污染。

目前,测定土壤和沉积物中钴的方法主要有X-射线荧光光谱法、ICP-AES法、MIBK萃取光度法和火焰原子吸收分光光度法等。前两种方法由于仪器价格昂贵,致使相当一部分实验室无法完成土壤中钴的测定,而且由于试验条件要求高,操作不易把握,导致试验结果偏差较大;萃取光度法繁琐,干扰大,添加试剂多,耗时长,萃取难以完全,结果趋于偏低。火焰原子吸收分光光度法能克服上述几种方法的缺点,试验成本较低,操作相对简单快速,在进行土壤和沉积物中钴的总量筛查和监测时,较易获得满意结果,适用于各种类型检测部门。

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

国际上,涉及土壤和沉积物中钴的标准方法很多(详见表2),与国内相关标准方法不同的是,EPA、ISO等方法体系中,将前处理方法和分析方法分别设立。国际上有关土壤和沉积物中钴的分析标准,多涉及光谱仪器法,包括:火焰原子吸收(FAAS)、石墨炉原子吸收(GFAAS)、电感耦合等离子体光谱(ICP-AES)、电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)、X-射线荧光光谱等。这些仪器除了X-射线荧光光谱是固体进样,其他仪器都是液体进样,因此如何将土壤和沉积物固体转化成液态溶液是关键,即前处理技术。国际上涉及的土壤和沉积物中钴的前处理方法主要有电热板、微波、振荡等方式,消解体系相对比较温和,主要是基于硝酸或王水的消解体系,或适当添加少量的双氧水或氢氟酸。

表 2 主要国家、地区及国际组织有关土壤/沉积物中钴分析方法一览表

序号	标准号	标准名称	消解方式	酸体系	仪器方法
1	EPA Method 6010B	Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry	/	/	ICP-AES
2	EPA Method 6010C	Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry	/	/	ICP-AES
3	EPA method 6020A/6020	Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry	/	/	ICP-MS
4	EPA method 7000A	Atomic Absorption Methods	/	/	AAS
5	EPA method 7000B	Flame Atomic Absorption Spectrophotometry	/	/	FAAS
6	EPA method 7010	Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrophotometry	/	/	GFAAS
7	ISO/TS 1707 3:2013	Soil quality -- Determination of trace elements in aqua regia and nitric acid digests -- Graphite furnace atomic absorption spectrometry method	/	/	GFAAS
8	ISO/TS 1696 5-2013	Soil quality -- Determination of trace elements using inductively coupled plasma mass spectrometry	/	/	ICP-MS
9	ISO 22036:2008	Soil quality -- Determination of trace elements in extracts of soil by inductively coupled plasma - atomic emission spectrometry	/	/	ICP-AES
10	EPA Method 6200A	Field Portable X-Ray Fluorescence Spectrometry for the Determination of Elemental Concentrations in Soil and Sediment	压片	/	X-射线荧光
11	DIN CEN/TS 16188:2012	Sludge, treated biowaste and soil - Determination of elements in aqua regia and nitric acid digests - Flame atomic absorption spectrometry method	电热板	王水和硝酸	FAAS
12	DIN CEN/TS 16170-2012	Sludge, treated biowaste and soil - Determination of elements using inductively coupled plasma optical emission spectrometry	电热板	硝酸-盐酸	ICP-OES
13	DIN CEN/TS 16171-2013	Sludge, treated biowaste and soil - Determination of elements using inductively coupled plasma mass spectrometry	电热板	硝酸或王水	ICP-OES
14	DIN CEN/TS 16172-2013	Sludge, treated biowaste and soil - Determination of elements using graphite furnace atomic absorption spectrometry	电热板	硝酸-盐酸	FAAS
15	BS 7755-3.13-1998	Soil quality - Chemical methods - Determination of cadmium, chromium, cobalt, copper, lead, manganese, nickel and zinc in aqua regia extracts of soil - Flame and electrothermal atomic absorption spectrometric methods	萃取	王水	FAAS
16	DIN CEN/TS 16188:2012	Sludge, treated biowaste and soil - Determination of elements in aqua regia and nitric acid digests - Flame atomic absorption spectrometry method	电热板	王水和硝酸	FAAS
17	ISO 11047-1998	Soil quality Determination of cadmium, chromium, cobalt, copper, lead, manganese, nickel and zinc in aqua regia extracts of soil - Flame and electrothermal atomic absorption spectrometric methods	萃取	王水	FAAS
18	ISO	Soil quality -- Dissolution for the	电热板	氢氟酸-高氯	/

序号	标准号	标准名称	消解方式	酸体系	仪器方法
	14869-1:2001	determination of total element content -- Part 1: Dissolution with hydrofluoric and perchloric acids		酸	
19	ISO 14869-3:2017	Soil quality -- Dissolution for the determination of total element content -- Part 3: Dissolution with hydrofluoric, hydrochloric and nitric acids using pressurised microwave technique	微波	氢氟酸-盐酸-硝酸	/
20	ISO 16729:2013	Soil quality -- Digestion of nitric acid soluble fractions of elements	微波	硝酸	/
21	ISO 11466:1995	Soil quality - Extraction of trace elements soluble in aqua regia	萃取	王水	/
22	ISO 12914:2012	Soil quality -- Microwave-assisted extraction of the aqua regia soluble fraction for the determination of elements	微波萃取	王水	/
23	ISO17586:2016	Soil quality - Extraction of trace elements using dilute nitric acid	振荡	0.43mol/L 硝酸	/
24	EPA Method 3051/3051A	Microwave Assisted Digestion of Sediments, Sludge, Soils, and Oil	微波	硝酸	/
25	EPA Method 3052	Microwave Assisted Acid Digestion of Siliceous and Organically Based Matrices	微波	硝酸-氢氟酸或-硝酸-氢氟酸-双氧水或硝酸-氢氟酸-盐酸	/
26	EPA Method 3050B	Acid Digestion of Sediments, Sludges, and Soils	蒸汽浴	硝酸-双氧水或硝酸-双氧水-盐酸	/
27	BS EN 16174:2012	Sludge, treated biowaste and soil-Digestion of aqua regia soluble fractions of elements	微波	王水	/
28	BS EN 16173:2012	Sludge, treated biowaste and soil — Digestion of nitric acidsoluble fractions of elements	电热板	硝酸	/
29	ASTM D5258-02(2013)	Standard Practice for Acid-Extraction of Elements from Sediments	微波	硝酸 (1+1)	/
30	ASTM D3974-09(2015)	Standard Practices for Extraction of Trace Elements from Sediments	电热板	硝酸-盐酸	/
			振荡	5%盐酸	/

3.2 国内相关分析方法研究

目前我国环保行业内和环保行业外暂时还没有原子吸收法测定土壤和沉积物中钴的分析方法标准。国内测定土壤和沉积物中钴的标准（见表3）主要包括岩矿行业的四个标准（GB/T 14506.26-2010、GB/T 14506.30-2010、GB/T 14506.29-2010 和 GB/T 14506.21-2010）、海洋沉积物标准 GB 20260-2006 以及近两年颁布的环保行业标准（HJ 780-2015 和 HJ 832-2017）。涉及的前处理方法有碱熔、烘箱酸消解、电热板酸消解、微波酸消解以及直接压片法；涉及的仪器方法有分光光度法、ICP-MS 法、示波极谱法以及 X 射线荧光光谱法。

表3 土壤和沉积物中钴总量测定国内标准汇总

序号	标准号	标准名称	仪器方法	消解方式	酸体系	来源	备注
1	GB/T 14506.26-2010	硅酸盐岩石化学分析方法第 26 部分：钴量测定	分光光度法	干法消解 (马弗炉 700℃)	碱熔：过氧化钠	岩矿行业	
2	GB/T 14506.30-2010	GB/T 14506.30-2010 硅酸盐岩石化学分析方法第 30 部分：	ICP-MS	烘箱 (185±5℃)	氢氟酸-硝酸	岩矿行业	

序号	标准号	标准名称	仪器方法	消解方式	酸体系	来源	备注
		44个元素量测定					
3	GB/T 14506.29-2010	GB/T 14506.29-2010 硅酸盐岩石化学分析方法第29部分：稀土等22个元素量测定	ICP-MS	干法消解(马弗炉 700℃)	碱熔：过氧化钠	岩矿行业	
4	GB/T 14506.21-2010	硅酸盐岩石化学分析方法第21部分：镍和钴量测定	示波极谱法	电热板(低温)/干法消解(马弗炉 700℃)	盐酸-硝酸-氢氟酸-高氯酸/碱熔：过氧化钠	岩矿行业	
5	GB/T 20260-2006	海底沉积物化学分析方法	ICP-MS	电热板	硝酸-氢氟酸-盐酸-高氯酸	海洋行业	
6	HJ 780-2015	土壤和沉积物无机元素的测定波长色散X射线荧光光谱法	X射线荧光光谱法	压片	-	环保行业	
7	HJ 832-2017	土壤和沉积物金属元素总量的消解微波消解法	-	微波消解法	硝酸-氢氟酸-盐酸	环保行业	前处理标准

土壤和沉积物样品的全量预处理方法对测定结果有较大的影响，目前国内相关方法主要有干法消解和湿法消解，干法消解一般采用碱熔法，湿法消解多采用电热板消解和微波消解。表4列出了国内环保行业采用原子吸收法测定土壤中重金属的相关标准。从表中可以看出，常用的酸消解体系为四酸体系（盐酸-硝酸-氢氟酸-高氯酸）。

表4 原子吸收法测定土壤中重金属的相关标准

标准号	测定元素	消解方式	消解体系	检测仪器
HJ 491-2009	铬	电热板/微波	盐酸-硝酸-氢氟酸-高氯酸	火焰原子吸收
GB/T 17140-1997	铅，镉	电热板消解-KI-MIBK萃取	盐酸-硝酸-氢氟酸-高氯酸	火焰原子吸收
GB/T 17141-1997	铅，镉	电热板消解	盐酸-硝酸-氢氟酸-高氯酸	石墨炉原子吸收
GB/T 17138-1997	铜，锌	电热板消解	盐酸-硝酸-氢氟酸-高氯酸	火焰原子吸收
GB/T 17139-1997	镍	电热板消解	盐酸-硝酸-氢氟酸-高氯酸	火焰原子吸收

国内对于此方法研究文献报道较多。张继业等人通过对原子吸收法测定土壤中钴的前处理环节微波消解条件的优化，于电热板赶酸环节添加高氯酸。结果表明，用成熟的硝酸-氢氟酸-高氯酸消解体系，提高测定效率，保证测定结果准确。王微采用王水溶解土壤样品，用火焰原子吸收法连续测定铜、铅、锌、钴、镍五种元素，对比了两种消解体系，优化了盐酸复溶体系，优化了仪器的使用条件。杨琳等利用0.1 mol/L 盐酸为浸提剂，甲基红为整合剂，Triton X-114为表面活性剂，建立了一种浊点萃取-火焰原子吸收光谱测定土壤中有价态钴的新方法，提高了测定的选择性和灵敏度。陈任翔等将土壤样品经硝酸、盐酸和氢氟酸混合溶液微波消解后，用火焰原子吸收光谱法测定其钴含量。对消解体系、消解时间和消解温度的选择等进行了试验并予以优化。谢焱鑫等应用火焰原子吸收法测定土壤中的钴及其不确定度分析。卢邦俊等为了提高分析的灵敏度，对微波消解-火焰原子吸收分光光度法测定土壤样品中的钴元素的分析方法进行了探讨，并对土壤消解后赶酸与不赶酸的光谱图进行了比较。结果表明，对方法进行一定的优化后，灵敏度可以满足测定工作的需要；火焰原子吸收

法测定土壤中的钴需要赶酸以去除干扰。陈春秀对土壤中钴、镍火焰原子吸收测定，土壤中钴、镍的分析其前处理方法，一般可采用三酸（ $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4\text{-HF}$ ）敞口消解法和高压消解法等，其消解液用直接火焰原子吸收法或萃取-火焰原子吸收法测定。但直接用火焰原子吸收法测定灵敏度不够，而且有基体盐的背景吸收，有人采用萃取法，以酒石酸铵作掩蔽剂，研究了萃取-火焰法测定钴、镍的最佳条件，但萃取法操作繁杂。任兰等建立了微波消解-火焰原子吸收法测定土壤中钴的方法。用微波消解土壤、电热板加热驱酸的方法对土壤样品进行前处理，优化了微波消解条件。陈静分析测定土壤中痕量钴的含量对于土壤污染调查具有切实意义。用火焰原子吸收分光光度法测定土壤中的重金属钴，通过对标准土样的测定结果表明，该方法容易操作、准确、可靠。

3.3 与本方法标准的关系

考虑到亟需将原子吸收分光光度法测定土壤和沉积物中钴的方法标准化的环境管理要求，方法编制组开展原子吸收分光光度计测定土壤和沉积物中钴的标准方法研究，参考和借鉴了国内外有关原子吸收法测定土壤和沉积物中钴的分析标准，同时结合当前工作实际，对有关前处理及干扰消除的方法等内容进行了补充细化和完善，以满足我国土壤环境管理要求。国外标准方法中，EPA method 3052、ISO 14869-1:2001 和 ISO 14869-3:2017 是采用加氢氟酸破硅，测定元素全量的前处理方法，EPA method 7000A、EPA method 7000B、EPA method 7010 是对应的原子吸收仪器分析方法。标准编制组吸纳了 EPA method 3052、ISO 14869-1:2001 和 ISO 14869-3:2017、EPA method 7000A/7000B/7010、GB 20260-2006 以及 HJ 491-2009 等标准方法的相关技术（前处理技术、干扰消除等）来制定本标准。

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

4.1.1 满足相关环保标准和环保管理工作的要求

按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ/T 168-2010）的要求进行方法检出限和测定范围的测定。方法技术参数能够满足《土壤环境质量 建设用地土壤污染风险管控标准（试行）》（GB 36600-2018）等标准的要求。

4.1.2 方法技术性能稳定准确可靠

六家实验室测定几种土壤和沉积物实际样品，确保本方法准确可靠，方法的精密度和准确度能够满足各方面的要求。

4.1.3 方法具有普遍适用性，易于推广使用

本标准结合了原子光谱分析技术发展趋势和我国环境监测站技术装备水平，采用火焰原子吸收分光光度法，制订土壤和沉积物中钴的标准分析方法，能在我国大部分环境监测及相关实验室普遍使用和推广，为环境管理提供可靠的技术支撑。

4.2 标准制修订的技术路线

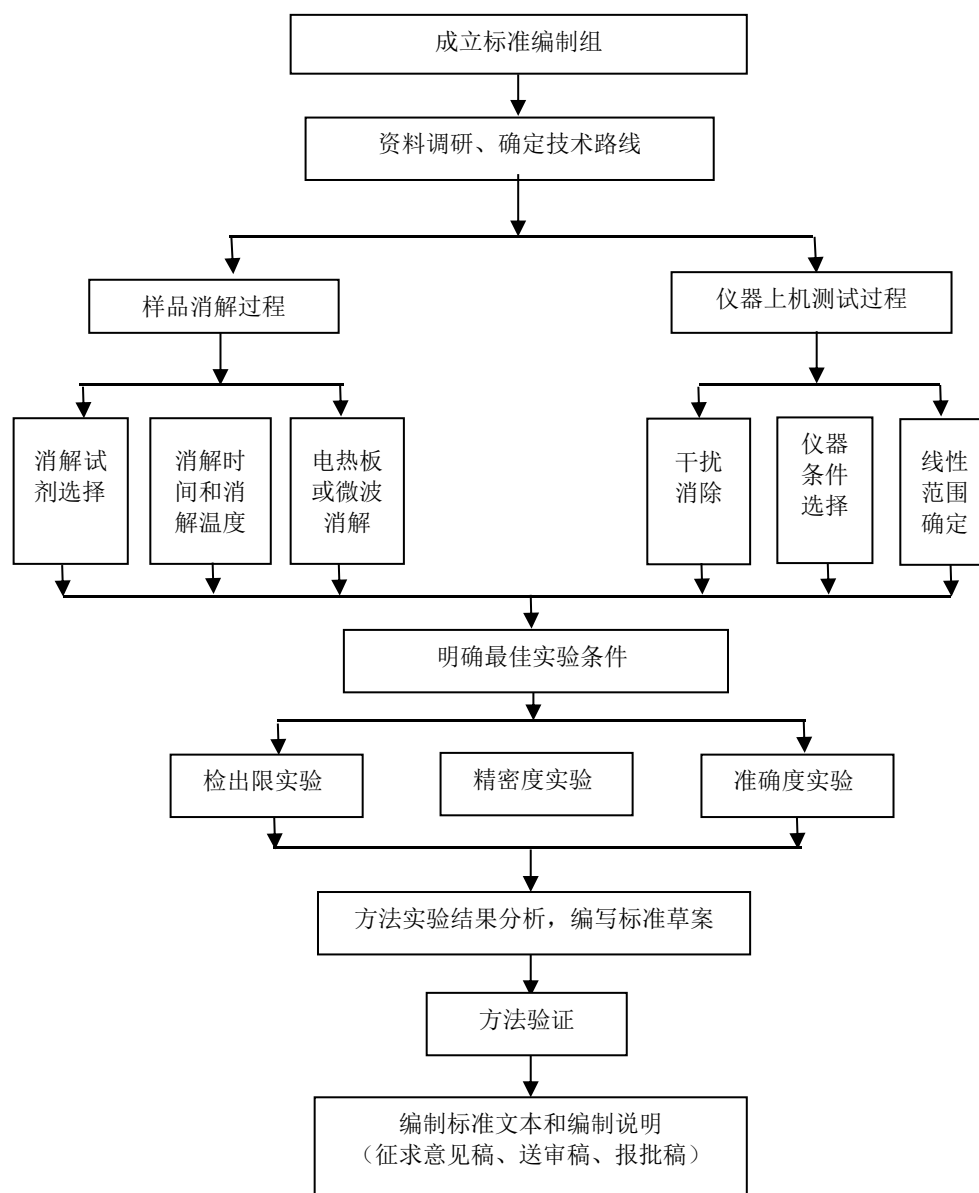


图 1 研究技术路线图

5 方法研究报告

5.1 本标准研究的目标

研究建立土壤和沉积物中钴的总量测定的火焰原子吸收分光光度法。

5.2 本标准研究的方法原理

对样品采用混合酸全消解的方法，彻底破坏土壤和沉积物中的矿物晶格，使试样中的钴元素全部进入试液，测试样品中钴的总量。将样品的消解液喷入空气-乙炔火焰中。在火焰的高温下，钴化合物离解为基态原子，该基态原子蒸气对钴空心阴极灯发射的特征谱线 240.7

nm 产生选择性吸收。在选择的最佳测定条件下，测定钴的吸光度。通过测量吸光度来测定样品中钴元素的浓度。

5.3 试剂和材料

参照 HJ 168-2010 的相关规定，为了尽量减少试剂带来的杂质影响，降低试剂空白，方法中均采用优级纯试剂。本方法标准贮备液均为市售国产或进口标准溶液。

5.3.1 盐酸： $\rho(\text{HCl})=1.19\text{ g/ml}$ ，优级纯。

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

5.3.3 氢氟酸： $\rho(\text{HF})=1.49\text{ g/ml}$ ，优级纯。

5.3.4 高氯酸： $\rho(\text{HClO}_4)=1.68\text{ g/ml}$ ，优级纯。

5.3.5 双氧水： $V(\text{H}_2\text{O}_2)=30\%$ ，优级纯。

5.3.6 钴标准贮备液： $\rho(\text{Co})=500\text{ mg/L}$ 。

使用市售有证标准溶液；或准确称取 0.5 g（精确至 0.1 mg）金属钴（光谱纯），用 30 ml 硝酸（1+1）加热溶解，冷却，用水定容至 1 L。

5.3.7 钴标准使用液： $\rho(\text{Co})=100\text{ mg/L}$ 。

准确吸取 20.0 ml 钴标准贮备液（5.3.6）于 100 ml 容量瓶中，加入硝酸溶液（1+99）定容至标线，摇匀。

5.3.8 燃气：乙炔，纯度不低于 99.6%。

5.3.9 助燃气：空气，进入燃烧器前应该适当过滤以除去其中的水、油和其他杂质。

5.4 仪器和设备

5.4.1 火焰原子吸收分光光度计，仪器带有氘灯背景校正。

5.4.2 钴元素锐线光源。

5.4.3 微波消解仪：功率为 600 W~1500 W，温度精度为 $\pm 2.5^\circ\text{C}$ ，具备微波消解罐。

5.4.4 电热板：具温控功能，温度精度为 $\pm 5^\circ\text{C}$ ，可控温度大于 180°C 。

5.4.5 聚四氟乙烯烧杯：50 ml。

5.4.6 尼龙筛：孔径 0.15 mm（100 目）。

5.4.7 一般实验室常用仪器和设备。

5.5 样品

5.5.1 样品采集与保存

按照 HJ/T 166 的相关要求采集和保存土壤样品；按照 GB 17378.3 的相关要求采集和保存海洋沉积物样品；按照 HJ/T 91 和 HJ 494 的相关要求采集地表水沉积物样品，按照 HJ/T 166 的相关要求保存地表水沉积物样品。

5.5.2 试样的制备

5.5.2.1 样品制备

土壤及沉积物样品的制备，分别参照《土壤环境监测技术规范》(HJ/T 166)和《海洋监测规范 第3部分：样品采集、贮存与运输》(GB 17378.3)的相关要求，进行风干、粗磨、细磨至过孔径 0.15 mm(100 目)筛。

5.5.2.2 含水率的测定

土壤样品干物质含量的测定按照 HJ 613 执行，沉积物样品含水率的测定按照 GB 17378.5 执行。

5.5.2.3 前处理方法的优化

准确测定土壤中重金属含量，前处理是一个重要的环节。目前国内外报道的土壤中总钴的消解加热方法主要包括电热板消解、微波消解、高压密闭消解等，涉及的消解体系也很多，多采用三酸及四酸消解体系，包括硝酸-氢氟酸-双氧水、硝酸-氢氟酸-盐酸、硝酸-氢氟酸-高氯酸、硝酸-氢氟酸-盐酸-高氯酸（表 5）。为了系统地比较各种消解加热方式及酸体系对测定试样中钴的影响，编制组重点考察了两种加热方式：电热板消解、微波消解，常用的三酸及四酸消解体系。表 6 中列出了各种前处理方式及各酸的加入量。实验过程中选用了 4 种标准样品和 4 种实际样品（基本信息见表 7）。

表 5 酸体系来源

编号	酸体系	体系来源
1	硝酸-氢氟酸-双氧水	EPA3052、EPA method 7062
2	硝酸-氢氟酸-盐酸	HJ832-2017、EPA3052、ISO 14869-3:2017
3	硝酸-氢氟酸-高氯酸	文献报道
4	硝酸-氢氟酸-盐酸-高氯酸	GB/T 14506.21-2010

表 6 前处理方式及各酸加入量

序号	酸体系	加热方式	加入硝酸体积	加入氢氟酸体积	加入盐酸体积	加入高氯酸体积	加入双氧水体积
Ec	硝酸-氢氟酸-双氧水	电热板	10 ml	3 ml	0 ml	0 ml	2 ml
Ef	硝酸-氢氟酸-盐酸	电热板	10 ml	3 ml	2 ml	0 ml	0 ml
Eg	硝酸-氢氟酸-高氯酸	电热板	10 ml	3 ml	0 ml	2 ml	0 ml
Ei	硝酸-氢氟酸-盐酸-高氯酸	电热板	10 ml	2 ml	2 ml	1 ml	0 ml
Mc	硝酸-氢氟酸-双氧水	微波	5 ml	2 ml	0 ml	0 ml	2 ml
Mf	硝酸-氢氟酸-盐酸	微波	5 ml	2 ml	2 ml	0 ml	0 ml
Mg	硝酸-氢氟酸-高氯酸	微波	5 ml	2 ml	0 ml	1 ml	0 ml
Mi	硝酸-氢氟酸-盐酸-高氯酸	微波	5 ml	2 ml	1 ml	1 ml	0 ml

表 7 土壤及沉积物样品基本信息

序号	编号	类型	来源	特性
1	GSS-9	标准样品	洪泽湖	/
2	GSS-16	标准样品	珠江三角洲	/
3	GSS-4	标准样品	广西宜山	石灰岩
4	GSS-5	标准样品	湖南七宝山	黄红壤
5	样 1	实际样品	郴州	/
6	样 2	实际样品	株洲	/
7	样 3	实际样品	株洲	/
8	样 4	实际样品	株洲	/

电热板消解：称取 100 目试样干重 0.5 g（精确至 0.1 mg）。置于聚四氟乙烯烧杯内，加 2~3 滴水湿润试样。依次加入表 7 中所示酸种类和相应体积，在 170℃（Ec 和 Ef 消解体系）/180℃（Eg 和 Ei 消解体系）加盖消解约 1 h，揭盖飞硅、赶酸，再将温度控制在 180℃（Ec 和 Ef 消解体系）/210℃（Eg 和 Ei 消解体系），蒸至溶液呈粘稠状（注意防止烧干）。取下聚四氟乙烯烧杯稍冷，加入 0.5 ml 浓硝酸，温热溶解可溶性残渣，转移至 50.0 ml 比色管中，冷却后用超纯水定容至标线，摇匀，待测。

微波消解：称取 100 目试样干重 0.5 g（精确至 0.1 mg）。置于微波消解罐内，加 2~3 滴水湿润试样。依次加入表 7 中所示酸种类和相应体积，按照表 8 中程序 A（Mc 和 Mf 消解体系）和程序 B（Mg 和 Mi 消解体系）的消解条件进行消解，消解完后冷却至室温，将消解液转移至 50 ml 聚四氟乙烯烧杯中，采用电热板加热赶酸，温度控制在 180℃，蒸至溶液呈粘稠状（注意防止烧干）。取下聚四氟乙烯烧杯稍冷，加入 0.5 ml 硝酸，温热溶解可溶性残渣，转移至 50.0 ml 比色管中，冷却后用超纯水定容至标线，摇匀，待测。

表8 微波升温程序

程序	温度（℃）	升温时间（min）	保持时间（min）
A	室温~150	7	3
	150~180	5	20
B	室温~150	7	3
	150~210	5	20

为了讨论表 7 中提到的 8 种消解前处理方式对测定试样中钴的差异性，选取四种标准样品和四种实际土壤样品进行了测定，平行测定 6 次，统计其相对误差或相对标准偏差。结果见表 9 和表 10。

表 9 钴的准确度测定结果汇总(不同消解体系, n=6)

		体系 Ec	体系 Mc	体系 Ef	体系 Mf	体系 Eg	体系 Ei	体系 Mi	体系 Mg
GSS-9 (14±2 mg/kg)	测定值 (mg/kg)	12.2	13.6	16.7	13.9	14.2	14.2	15.1	11.8
	相对误差 (%)	-12.8	-2.6	19.6	-1.0	1.6	1.6	7.6	-15.6
GSS-16 (13.6±0.6 mg/kg)	测定值 (mg/kg)	12.2	16.7	17.3	13.5	13.7	15.1	15.8	13.7
	相对误差 (%)	-10.6	22.6	27.4	-0.6	0.4	11.4	16.0	0.8
GSS-4 (22±2 mg/kg)	测定值 (mg/kg)	20.7	26.8	18.4	27.9	23.1	22.7	22.6	16.1
	相对误差 (%)	-6.0	21.7	-16.1	26.6	5.0	3.1	2.8	-27.0
GSS-5 (12±2 mg/kg)	测定值 (mg/kg)	11.0	13.2	10.6	17.3	12.9	13.5	13.3	13.3
	相对误差 (%)	-8.1	9.6	-11.8	44.2	7.2	12.4	10.8	11.0
相对误差平均值 (%)		9.4	14.1	18.7	18.1	3.5	7.1	9.3	13.6

从表 9 可以看出，不同消解体系测定试样中钴的准确度存在一定的差异性。体系 Eg(电热板，硝酸-氢氟酸-高氯酸)、Ei(电热板，硝酸-氢氟酸-盐酸-高氯酸)、Mi(微波，硝酸-氢氟酸-盐酸-高氯酸)、Ec(电热板，硝酸-氢氟酸-双氧水)测定四种试样中都表现出较好的准确度，其测定值大部分都在误差允许范围之内，相对误差平均值范围为 3.5%~9.4%。

表 10 钴的精密测定结果汇总(不同消解体系, n=6)

		体系 Ec	体系 Mc	体系 Ef	体系 Mf	体系 Eg	体系 Ei	体系 Mi	体系 Mg
GSS-9	测定值 (mg/kg)	12.2	13.6	16.7	13.9	14.2	14.2	15.1	11.8
	相对标准偏差 (%)	1.9	15.5	3.4	2.7	3.1	3.6	4.2	39.5
GSS-16	测定值 (mg/kg)	12.2	16.7	17.3	13.5	13.7	15.1	15.8	13.7
	相对标准偏差 (%)	4.2	4.5	1.3	4.3	2.1	3.0	1.4	3.1
GSS-4	测定值 (mg/kg)	20.7	26.8	18.4	27.9	23.1	22.7	22.6	16.1
	相对标准偏差 (%)	1.6	4.4	13.1	2.5	2.8	4.4	3.7	40.6
GSS-5	测定值 (mg/kg)	11.0	13.2	10.6	17.3	12.9	13.5	13.3	13.3
	相对标准偏差 (%)	6.2	3.0	12.1	3.5	1.4	2.6	5.0	1.8
样 1	测定值 (mg/kg)	10.3	14.0	10.4	16.1	12.1	11.6	11.9	12.7
	相对标准偏差 (%)	3.3	6.4	5.0	1.8	2.7	4.2	1.7	4.3
样 2	测定值 (mg/kg)	10.2	14.2	9.7	15.9	11.5	11.1	11.8	20.0
	相对标准偏差 (%)	4.3	3.4	4.8	1.1	2.5	3.5	2.1	31.9
样 3	测定值 (mg/kg)	10.9	12.7	11.4	11.4	12.0	12.0	12.3	10.3
	相对标准偏差 (%)	4.9	4.4	3.7	4.4	1.7	1.1	1.5	5.2
样 4	测定值 (mg/kg)	16.8	16.9	16.5	16.3	16.3	16.6	17.4	15.0
	相对标准偏差 (%)	1.5	2.6	6.9	1.9	1.1	1.7	1.9	6.4
相对标准偏差平均值 (%)		3.5	5.5	6.3	2.8	2.2	3.0	2.7	16.6

从表 10 可以看出, 前处理中提到的 8 种消解体系用于测定四种标准样品和四种实际样品, 除了 Mg(微波, 硝酸-氢氟酸-高氯酸)体系外, 都有很好的精密度, 其 RSD 平均值都在 6.3%以下。

综合表 9 与表 10 可以得出, 体系 Eg(电热板, 硝酸-氢氟酸-高氯酸)、Ei(电热板, 硝酸-氢氟酸-盐酸-高氯酸)、Mi(微波, 硝酸-氢氟酸-盐酸-高氯酸)、Ec(电热板, 硝酸-氢氟酸-双氧水)测定试样中钴既能获得较好的准确度, 又能获得较好的精密度。

采用体系 Eg(电热板, 硝酸-氢氟酸-高氯酸)测定试样中钴的相对误差范围为 0.4%~7.2%, 相对标准偏差范围为 1.1%~3.1%; 采用体系 Ei(电热板, 硝酸-氢氟酸-盐酸-高氯酸)测定试样中钴的相对误差范围为 1.6%~12.4%, 相对标准偏差范围为 1.1%~4.4%; 采用体系 Mi(微波, 硝酸-氢氟酸-盐酸-高氯酸)测定试样中钴的相对误差范围为 2.8%~16.0%, 相对标准偏差范围为 1.4%~5.0%; 采用体系 Ec(电热板, 硝酸-氢氟酸-双氧水)测定试样中钴的相对误差范围为 -12.8%~6.0%, 相对标准偏差范围为 1.6%~6.2%。

综合上述实验结果, 本方法选择用电热板和微波消解方法均效果较好的四酸体系进行消解, 即为: Ei(电热板, 硝酸-氢氟酸-盐酸-高氯酸)、Mi(微波, 硝酸-氢氟酸-盐酸-高氯酸)。

注: 对于有机质含量特别高的样品, 不适合直接将高氯酸加入消解罐, 可以选择在赶酸前加入高氯酸。
5.5.2.4 消解方法的适用性实验

在本方法研究后阶段, 原环境保护部发布了土壤和沉积物前处理方法, 《土壤和沉积物金属元素总量的消解微波消解法》(HJ 832), 此标准规定了土壤和沉积物中金属元素总量的微波消解法。本方法适用于土壤和沉积物中砷 (As)、钡 (Ba)、铍 (Be)、铋 (Bi)、镉 (Cd)、

钴 (Co)、铬 (Cr)、铜 (Cu)、汞 (Hg)、锰 (Mn)、镍 (Ni)、铅 (Pb)、铋 (Sb)、硒 (Se)、铊 (Tl)、钒 (V) 和锌 (Zn) 等 17 种金属元素总量的消解。对于钴的测定，在酸的使用上，采用的是硝酸-盐酸-氢氟酸三酸体系，对于微波消解后有黑色残渣，碳化物未被完全消解的样品，可以在温控加热设备上向坩埚中补加硝酸、氢氟酸和高氯酸。在使用酸的种类，酸的用量和微波升温程序等方面有一定的差异。为了验证本方法选定的 Ei (电热板，硝酸-氢氟酸-盐酸-高氯酸)、Mi (微波，硝酸-氢氟酸-盐酸-高氯酸) 两种消解方法与《土壤和沉积物 金属元素总量的消解 微波消解法》(HJ 832) 的可比性，本标准项目组补做了 3 种消解方法的比对实验，对本标准选定消解方法的适用性进行研究。适用性实验采用本方法优化后的上机实验条件，分别采用 Ei、Mi 和 HJ 832 三种消解方法，对 4 种标准样品同时进行测试，结果见表 11。

表 11 三种消解方法的比对测试结果

平行号	消解方法	样品编号(mg/kg)			
		GSD-7a	GSD-11	GSS-9	GSS-5
测定结果	Ei(电热板，硝酸-氢氟酸-盐酸-高氯酸)	15.9	8.8	14.8	13.5
	Mi(微波，硝酸-氢氟酸-盐酸-高氯酸)	15.9	9.0	15.1	13.2
	HJ 832 (微波，硝酸-盐酸-氢氟酸)	15.2	8.4	13.9	11.7
有证标准物质浓度(mg/kg)		15.2±0.7	8.5±0.8	14±2	12±2

结果表明，采用三种不同消解方法测定 4 种有证标准物质中钴的测定结果都在允许误差范围之内，样品测试结果的平行性和准确度都较好，说明《土壤和沉积物 金属元素总量的消解 微波消解法》(HJ 832) 的前处理方法和本标准所优选出来的 2 种消解方法具有较好的可比性和适用性，除了采用本方法的消解方法，也可直接引用《土壤和沉积物 金属元素总量的消解 微波消解法》(HJ 832) 方法进行样品消解。

5.5.3 干扰和消除

5.5.3.1 光谱干扰

钴在空气-乙炔贫燃火焰中原子化，在灵敏线 240.7 nm 附近存在非灵敏线，有光谱干扰，应选择吸光度大且尽可能稳定的空气流量、乙炔流量。具体实验过程如下：

(1) 空气流量的选择

在固定乙炔流量的条件下，改变空气流量，测定 2 mg/L 钴标准溶液在不同流量时的吸光度，绘制吸光度与空气流量关系曲线，吸光度大且又比较稳定时的空气流量就是最佳的，关系曲线见图 2。

(2) 乙炔流量的选择

在固定空气流量的条件下，改变乙炔流量，测定 2 mg/L 钴标准溶液在不同流量时的吸光度，绘制吸光度与乙炔流量关系曲线，吸光度大且又比较稳定时的乙炔流量就是最佳的。关系曲线见图 3。

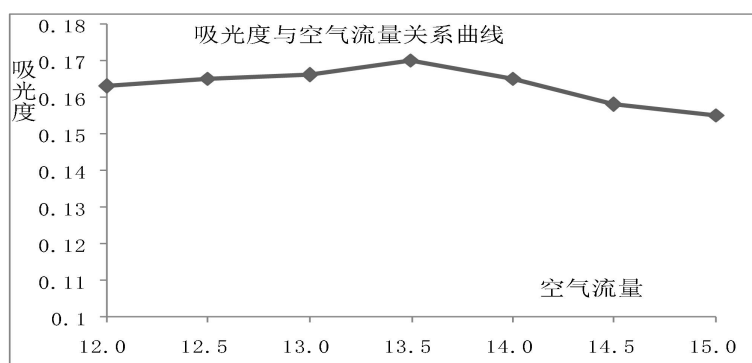


图2 吸光度与空气流量关系曲线

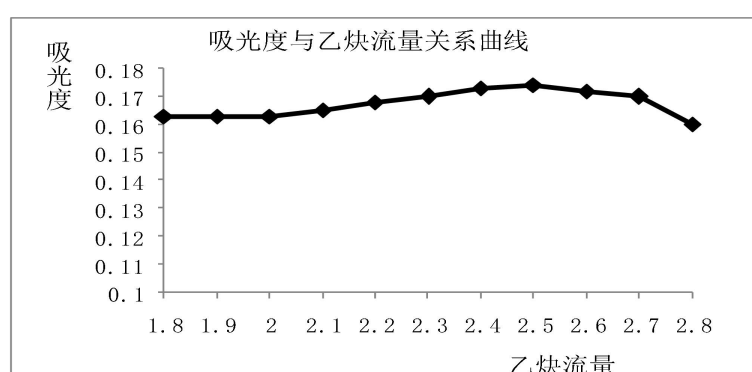


图3 吸光度与乙炔流量关系曲线

通过对不同空气流量和乙炔流量下测定钴的吸光度值比较，本方法的火焰原子化条件，选择确定为乙炔的流量为 2.5 L/min，空气的流量为 13.5 L/min。

5.5.3.2 酸度干扰

在 0.3 mg/L 钴标准溶液中，分别加入一定量的 HNO₃、HCl、H₂SO₄、HClO₄ 和 H₃PO₄，再测定钴的实际浓度，其选取的酸度干扰浓度分别为 (v/v) 0.5%、1%、2%、5%、7%和 10%，以相对误差为±10%作为干扰判断的依据，结果见表 13。

由表 12 得出结论，10%以下的 HNO₃、HCl、H₂SO₄ 和 HClO₄ 以及 7%以下的 H₃PO₄ 对钴的测定无干扰。10%以上的 H₃PO₄ 对钴的测定产生负干扰，可通过在消解时避免使用或者将水样稀释后测定的方法来消除干扰。

表12 酸度干扰试验结果

干扰离子	酸加入量 (v/v)	钴含量 (mg/L)	加入酸后测定结果 (mg/L)	相对误差 (%)	干扰情况
磷酸	5%	0.3	0.288	-3.95	无干扰
	7%		0.273	-9.1	无干扰
	10%		0.262	-12.6	负干扰
盐酸	10%	0.3	0.307	2.3	无干扰
硫酸	10%	0.3	0.295	-1.7	无干扰
高氯酸	10%	0.3	0.309	2.9	无干扰
硝酸	10%	0.3	0.307	2.45	无干扰

5.5.3.3 共存离子干扰

考虑到实际土壤和沉积物消解液中重金属含量情况，考察共存离子对钴测定的干扰。在 0.3 mg/L 的钴标准溶液中加入一定浓度的金属离子标液，测定钴的实际浓度，计算相对误差，以相对误差为±10%作为干扰判断的依据，结果见表 13、表 14。

表13 金属离子干扰试验结果

干扰金属离子	干扰离子加入后浓度 (mg/L)	加入干扰离子后测定结果 (mg/L)	相对误差 (%)	干扰情况
Zn	20	0.316	5.3	无干扰
Ni	60	0.311	3.6	无干扰
Pb	60	0.321	7.0	无干扰
Ba	60	0.306	2.0	无干扰
Mn	60	0.309	3.0	无干扰
Mg	400	0.316	5.3	无干扰
K	100	0.316	5.3	无干扰
	200	0.322	7.3	无干扰
	500	0.323	7.7	无干扰
Ti	300	0.311	3.7	无干扰
	500	0.313	4.3	无干扰
	900	0.317	5.7	无干扰
Fe	500	0.301	0.3	无干扰
	1000	0.307	2.3	无干扰
	1500	0.313	4.3	无干扰
Al	800	0.307	2.3	无干扰
	1500	0.311	3.7	无干扰
	3000	0.326	8.7	无干扰
Ca	800	0.307	2.3	无干扰
	2000	0.305	1.7	无干扰
	5000	0.310	3.3	无干扰
Na	1000	0.299	-0.3	无干扰
	3000	0.298	-0.7	无干扰
	7000	0.310	3.3	无干扰

表14 混合金属离子干扰情况

干扰金属离子	Zn	Ni	Pb	Ba	Mn	Mg	K	Ti	Fe	Al	Ca	Na
干扰离子加入量 (mg/L)	10	10	20	20	60	400	500	900	1500	3000	5000	7000
加入干扰离子后测定结果 (mg/L)	0.307											
相对误差 (%)	2.3											
干扰情况	无干扰											

由表 14、15 得出结论：10 mg/L 的 Zn 和 Ni、20 mg/L 的 Ba 和 Pb、60 mg/L 的 Mn、400 mg/L 的 Mg、500 mg/L 的 K、900 mg/L 的 Ti、1500mg/L 的 Fe、3000 mg/L 的 Al、5000 mg/L 的 Ca 和 7000 mg/L 的 Na 对钴的测定无干扰。

5.5.4 实验室空白的制备

用水代替试样，按照与试样制备相同的步骤进行空白试样的制备。

5.6 分析步骤

5.6.1 仪器工作条件

各实验室仪器型号不尽相同，最佳测定条件也会有所不同，可根据仪器使用说明书调至最佳工作状态。本方法推荐的仪器工作参数如表 15 所示。

表15 仪器工作参数

名称	参数
测定波长 (nm)	240.7
通带宽度 (nm)	0.2
灯电流 (mA)	7.0
火焰类型	贫燃

5.6.2 标准曲线绘制

分别准确移取钴标准使用液（5.3.7）0.00、0.10、0.50、1.00、2.00、3.00、5.00 ml 于 50 ml 容量瓶中，用 1%硝酸定容至标线，摇匀，使钴的质量浓度分别为 0.00、0.10、0.50、1.00、2.00、3.00、5.00 mg/L。按仪器测量条件由低到高质量浓度顺序测定标准溶液的吸光度。以钴标准系列质量浓度为横坐标，以减去空白的吸光度为纵坐标，建立标准曲线。标准曲线的测定结果见表 16。

表16 标准曲线测定数据

钴标液(mg/L)	0.00	0.10	0.50	1.00	2.00	3.00	5.00
吸光度(Abs)	0.0009	0.0075	0.0290	0.0646	0.1220	0.1904	0.3171
标准曲线	Y=0.0633X-0.0004 r=0.9998						

5.6.3 方法检出限

方法检出限的确定，按照《环境监测 分析方法标准制修订导则》（HJ 168）的要求，准确吸取 25.0 μl 浓度为 100 mg/L 的钴标准使用液代替实际样品，分别按照样品消解和分析的步骤进行测定，见表 17 和表 18，测定结果按照公式（1）进行计算其检出限。

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

式中：MDL-----方法检出限；

n-----样品平行测定次数；

t-----自由度为n-1，置信度为99%时t分布（单侧），（n=7时，t=3.143）；

S-----n次平行测定的标准偏差。

表17 微波消解法火焰原子吸收分光光度法测定钴的检出限

项目	测定结果						
	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
称样量 (g)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
测定结果 (mg/L)	0.055	0.053	0.058	0.057	0.051	0.053	0.054
计算结果(mg/kg)	5.5	5.3	5.8	5.7	5.1	5.3	5.4
平均值 (mg/kg)	5.4						
标准偏差 S	0.24						
检出限 (mg/kg)	1.4						
测定下限 (mg/kg)	5.6						

表18 电热板消解法火焰原子吸收分光光度法测定钴的检出限

项目	测定结果						
	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
称样量 (g)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
测定结果 (mg/L)	0.051	0.054	0.053	0.052	0.049	0.047	0.049
计算结果(mg/kg)	5.1	5.4	5.3	5.2	4.9	4.7	4.9
平均值 (mg/kg)	5.1						
标准偏差 S	0.25						
检出限 (mg/kg)	1.2						
测定下限 (mg/kg)	4.8						

当称取 0.5 g (精确至 0.1 mg) 试样消解, 定容至 50 ml, 微波消解方法测定土壤和沉积物中钴的检出限为 1.4 mg/kg, 测定下限为 5.6 mg/kg; 电热板消解方法测定土壤和沉积物中钴的检出限为 1.2 mg/kg, 测定下限为 4.8 mg/kg。

5.6.4 样品和空白测定

按照测定标准曲线相同的仪器条件, 建立标准曲线后, 进行样品和空白的测定。

5.7 结果计算与表示

5.7.1 结果计算

(1) 土壤中钴元素的含量 w_1 (mg/kg), 按照式 (2) 进行计算。

$$w_1 = \frac{(\rho - \rho_0) \times V \times f}{m \times W_{dm}} \quad (2)$$

式中: w_1 —— 土壤中钴元素的含量, mg/kg;

ρ —— 由标准曲线计算所得试样中钴元素的质量浓度, mg/L;

ρ_0 —— 实验室空白试样中钴元素的质量浓度, mg/L;

V —— 消解后试样的定容体积, ml;

f —— 试样的稀释倍数;

m —— 称取过筛后样品的质量, g;

W_{dm} —— 土壤样品干物质的含量, %。

(2) 沉积物样品中各金属元素的含量 w_2 (mg/kg), 按照式 (3) 进行计算。

$$w_2 = \frac{(\rho - \rho_0) \times V \times f}{m \times (1 - W_{H_2O})} \quad (3)$$

式中: w_2 —— 土壤中钴的含量, mg/kg;

ρ —— 由标准曲线计算所得试样中钴元素的质量浓度, mg/L;

ρ_0 —— 实验室空白试样中钴的质量浓度, mg/L;

V —— 消解后试样的定容体积, ml;

f —— 试样的稀释倍数;

m —— 称取过筛后样品的质量, g;

W_{H_2O} ——沉积物样品含水率，%。

5.7.2 结果表示

测定结果小数点后位数的保留与方法检出限一致，最多保留 3 位有效数字。

5.8 精密度和准确度

5.8.1 实验室内精密度

实验室内应用微波和电热板两种消解方法消解三个实际样品的精密度试验，试验结果如表 19 和表 20 所示。

表19 微波消解法火焰原子吸收分光光度法测定钴的精密度测定结果（单位：mg/kg）

序号	土壤			沉积物		
	湖南株洲	湖南张家界	广西东江	湖南樟树港	广西六甲坝首	辽宁渤海湾
1	12.1	25.3	8.1	24.2	12.5	16.2
2	11.7	24.7	8.6	24.7	12.9	15.8
3	12.0	26.3	8.6	24.7	13.0	16.3
4	11.7	25.2	8.3	25.9	13.1	16.3
5	11.9	25.3	8.0	25.1	13.4	16.6
6	12.2	24.6	8.2	26.4	13.6	16.1
平均值	11.9	25.2	8.3	25.2	13.1	16.2
标准偏差	0.2	0.6	0.3	0.8	0.4	0.3
相对标准偏差%	1.7	2.4	3.0	3.3	2.9	1.6

表20 电热板消解法火焰原子吸收分光光度法测定钴的精密度测定结果（单位：mg/kg）

序号	土壤			沉积物		
	湖南株洲	湖南张家界	广西东江	湖南樟树港	广西六甲坝首	辽宁渤海湾
1	11.6	24.3	8.5	24.0	13.1	16.1
2	11.6	25.8	8.6	23.1	12.3	15.3
3	10.9	25.2	8.4	24.2	12.5	14.6
4	11.6	25	8.2	23.3	12.4	15.1
5	12.4	24.5	8.7	25.1	13.0	15.8
6	11.4	24.9	8.3	24.0	12.5	15.6
平均值	11.6	25.0	8.5	23.9	12.6	15.4
标准偏差	0.5	0.5	0.2	0.7	0.3	0.5
相对标准偏差%	4.2	2.1	2.2	3.0	2.5	3.3

实验室分别对含钴浓度为 11.8 mg/kg、25.1 mg/kg、8.4 mg/kg 的 3 种土壤实际样品进行 6 次重复测定：微波法实验室内相对标准偏差分别为 1.7%、2.4%、3.0%，电热板法实验室内相对标准偏差分别为 4.2%、2.1%、2.2%。

实验室分别对含钴浓度为 24.6 mg/kg、12.8 mg/kg、15.8 mg/kg 的 3 种沉积物实际样品进行 6 次重复测定：微波法实验室内相对标准偏差分别为 3.3%、2.9%、1.6%，电热板法实验室内相对标准偏差分别为 3.0%、2.5%、3.3%。

5.8.2 准确度

5.8.2.1 有证标准物质的测定

实验室内应用微波和电热板两种消解方法对四种土壤和沉积物有证标准样品(GSD-7a、GSD-11、GSS-4、GSS-5)进行准确度测定，测定结果见表 21 和表 22。

表21 微波消解法火焰原子吸收分光光度法测定钴的准确度测定结果（单位：mg/kg）

平行号		GSD-7a	GSD-11	GSS-4	GSS-5
测定结果	1	16.1	9.1	22.3	12.9
	2	15.4	8.7	23.2	13.5
	3	15.8	9.3	21.2	13.3
	4	15.9	9.1	23.2	13.6
	5	15.7	8.6	22.4	12.4
	6	15.5	9.4	23.4	13.3
平均值 x		15.7	9.0	22.6	13.2
标准值		15.2	8.5	22	12
标准值范围		15.2±0.7	8.5±0.8	22±2	12±2
相对误差%		3.3	5.9	2.7	10.0

表22 电热板消解法火焰原子吸收分光光度法测定钴的准确度测定结果（单位：mg/kg）

平行号		GSD-7a	GSD-11	GSS-4	GSS-5
测定结果	1	15.5	9.5	22.6	13.9
	2	15.6	9.0	22.5	13.1
	3	16.1	8.0	23.2	13.3
	4	16.2	8.7	23.9	13.9
	5	15.9	8.8	20.9	13.3
	6	16.2	8.9	22.9	13.4
平均值 x		15.9	8.8	22.7	13.5
标准值		15.2	8.5	22	12
标准值范围		15.2±0.7	8.5±0.8	22±2	12±2
相对误差%		4.6	3.5	3.2	12.5

实验室分别对 GSS-4 和 GSS-5 两种土壤有证标准物质进行 6 次重复测定：微波法相对误差分别为 2.7%、10.0%，电热板法相对误差分别为 3.2%、12.5%。实验室分别对 GSD-7a 和 GSD-11 两种沉积物有证标准物质进行 6 次重复测定：微波法相对误差分别为 3.3%、5.9%，电热板法相对误差分别为 4.6%、3.5%。

5.8.2.2 实际样品的加标回收率

分别采用微波-硝酸-氢氟酸-盐酸-高氯酸和电热板-硝酸-氢氟酸-盐酸-高氯酸两种消解方法，对四种不同的实际样品，按 0.5~2 倍量添加对应的水标样进行加标回收测定，测定结果见表 23 和表 24。

表23 微波消解法火焰原子吸收分光光度法测定钴的加标回收率测定结果（单位：mg/kg）

平行号	土壤				沉积物				
	广西东江		湖南张家界		湖南樟树港		广西六甲坝首		
	X1	Y1	X2	Y2	X3	Y3	X4	Y4	
测定结果	1	8.1	18.6	25.2	43.5	24.0	13.1	13.1	21.4
	2	8.6	19.5	26.7	44.1	23.1	12.3	12.3	22.8
	3	8.6	19.3	26.1	45.1	24.2	12.5	12.5	24.0
	4	8.3	19.1	25.9	43.6	23.3	12.4	12.4	22.5
	5	8.0	18.8	25.4	44.3	25.1	13.0	13.0	22.8
	6	8.2	18.9	25.8	44.9	24.0	12.5	12.5	23.4
平均值		8.3	19.0	25.9	44.2	23.9	12.5	12.6	22.8
加标量μg		5		10		10		5	
加标回收率 %		109		91.7		100		102	

表24 电热板消解法火焰原子吸收分光光度法测定钴的加标回收率测定结果 (单位: mg/kg)

平行号		土壤				沉积物			
		广西东江		湖南张家界		湖南樟树港		广西六甲坝首	
		X1	Y1	X2	Y2	X3	Y3	X4	Y4
测定结果	1	8.5	18.9	27.0	44.7	24.2	43.7	12.5	21.4
	2	8.6	19.2	26.4	43.9	24.7	43.9	12.9	22.8
	3	8.4	18.8	28.0	45.0	24.7	43.2	13.0	23.9
	4	8.2	18.3	26.9	45.2	25.9	44.2	13.1	23.4
	5	8.7	19.9	27.0	44.3	25.1	44.5	13.4	22.9
	6	8.3	18.6	26.3	44.6	26.4	44.4	13.6	23.5
平均值		8.4	19.0	26.9	44.6	25.2	44.0	13.1	23.0
加标量 μg		5		10		10		5	
加标回收率 %		106		90.0		93.9		99.0	

实验室对含钴浓度为 8.4 mg/kg、25.4 mg/kg 的土壤统一样品进行了加标分析测定：微波法加标回收率分别为：109%、91.7%，电热板法加标回收率分别为：106%、90.0%。

实验室对含钴浓度为 24.5 mg/kg、12.8 mg/kg 的沉积物统一样品进行了加标分析测定：微波法加标回收率分别为：100%、102%，电热板法加标回收率分别为：93.9%、99.0%。

5.9 对现行测定土壤和沉积物中钴的国家标准的适用性研究

现行国家标准中对土壤和沉积物中钴的测定方法有《土壤和沉积物 12 种金属元素的测定 王水提取-电感耦合等离子体质谱法》(HJ 803-2016)。该方法测定土壤和沉积物中钴是采用王水提取法,而生态环境部发布的《土壤环境质量农用地土壤污染风险管控标准(试行)》(GB 15618-2018)和《土壤环境质量建设用地土壤污染风险管控标准(试行)》(GB 36600-2018)中关于重金属的指标测试方法均为重金属全量的测定。本标准方法也是适用于土壤和沉积物中钴的全量分析,所以研究王水提取方法和全消解总量的测定的差别是非常重要的。为此,本标准编制组补做了王水提取-电感耦合等离子法(HJ 803-2016)和全消解-火焰原子吸收法(本标准方法)两种方法的比对实验,分别采用以上两种方法,对两种沉积物 GSD-7a 和 GSD-11、两种土壤 GSS-9 和 GSS-5 四种有证标准物质进行分析,结果见表 25。

表 25 对现行测定土壤和沉积物中钴的国家标准的适用性研究 (n=3)

	测试所用方法	分析结果(mg/kg)			
		GSD-7a	GSD-11	GSS-9	GSS-5
测定结果 (mg/kg)	本标准方法	15.9	8.8	14.9	13.4
	HJ 803-2016	13.2	7.9	13.2	11.4
	HJ 803-2016 方法 消解提取效率	86.8%	92.9%	94.3%	95.0%
有证标准物质浓度(mg/kg)		15.2±0.7	8.5±0.8	14±2	12±2

如表 25 所示,将 HJ 803-2016 方法的分析结果与有证标准物质的浓度相比,可见王水消解法钴的提取效率在 86.8%~95.0%之间,而全消解-火焰原子吸收法的分析结果均在有证标准物质的偏差范围内。比对实验结果表明,本标准该方法和 HJ 803 标准方法因消解体系的不同,从样品中提取钴的效率存在差异,得到的分析结果是不同的:本标准方法得到的是

土壤和沉积物中钴的全量，HJ 803 得到的是王水提取样品中钴的浓度，两种分析方法的适用范围不同。

5.10 质量保证和质量控制

本标准依据 HJ168 的要求，结合《土壤环境监测技术规范》(HJ/T 166) 中对结果质量保证及质量控制的相关要求，以及本标准方法的六家实验室验证结果，给出了以下质量控制措施。

5.10.1 每批样品至少做 2 个全程序空白，空白值应低于方法测定下限。

5.10.2 每次测定应绘制标准曲线，其线性相关系数应 ≥ 0.999 。每 20 个样品或每批次（少于 20 个样品/批）分析结束后，需进行标准系列零浓度点和中间浓度点核查。零浓度点测定值应低于方法检出限，中间浓度测定值与该点浓度的相对偏差应 $\leq 10\%$ ，否则应重新绘制标准曲线。

5.10.3 每 20 个样品或每批次（少于 20 个样品/批）应至少随机进行 1 次平行双样测定，单次平行样测定结果的相对偏差一般应 $\leq 20\%$ 。

5.10.4 每 20 个样品或每批次（少于 20 个样品/批）应至少随机进行 1 个实际样品加标测定，加标回收率应在 70%~120%之间。或每批样品同时测定 1 个有证标准质控样品，其测定结果应在保证值范围内。

6 方法验证

6.1 方法验证方案

6.1.1 组织 6 家实验室进行方法验证

参与方法验证的 6 家实验室为：天津市生态环境监测中心、广西壮族自治区环境监测中心站、长沙市环境监测中心站、湘潭市环境保护监测站、郴州市环境监测站、广电计量检测（湖南）有限公司，包含较新型火焰原子吸收分光光度计的种类。实验室分析人员均具有中等以上操作水平和较长时间从事重金属元素分析的实验经验。

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/T 168-2010) 的规定，组织 6 家实验室进行方法验证。

(1) 标准曲线的建立

用超纯水配制钴的标准溶液分别为：0.10、0.50、1.00、2.00、3.00、5.00 mg/L，以钴标准系列质量浓度为横坐标，以吸光度为纵坐标，建立标准曲线。

(2) 方法检出限的测定

方法检出限的确定，按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168-2010)的要求，分别按照样品消解和分析的步骤进行，按照 $MDL=3.143s$ (s 重复测定 7 次的相对标准偏差)，对估计检出限 2~5 倍的低浓度空白加标样品分别进行重复测定 7 次，计算方法检出

限的值。

(3) 精密度的测定

各验证实验室对 6 种（其中土壤三种，沉积物三种）代表性土壤和沉积物样品平行测定 6 次，分别计算样品钴含量的平均值、标准偏差、相对标准偏差等；3 种土壤样品为：湖南株洲土壤；湖南张家界土壤；广西东江土壤。3 种沉积物样品为：湖南樟树港断面湘江沉积物；广西六甲坝首沉积物；辽宁渤海湾沉积物。

(4) 准确度的测定

有证物质的测试：对 4 种标准物质（其中土壤两种 GSS-4 和 GSS-5；沉积物两种 GSD-7a 和 GSD-11）平行测定六次，计算其相对误差。

标准加入法：选择 4 种实际样品（广西东江、湖南张家界、湖南樟树港、广西六甲坝首）加入一定量的钴，平行测定 6 次，分别计算每个样品的加标回收率。

6.2 方法验证过程

标准编制组按照验证方案准备好标准有证参考物质及方法验证报告表等分发各验证单位。与验证单位确定验证时间，六家验证单位的验证时间基本同步。要求在进行方法验证前，参加验证的操作人员应熟练掌握方法原理，操作步骤，方法验证过程所用的试剂和材料、仪器和设备及分析步骤应符合方法相关要求，进行数据记录和处理，按照 HJ168 的要求完成方法验证报告。

6.3 方法验证结论

6.3.1 方法检出限

当取样量为 0.5 g，定容 50 ml 时，土壤和沉积物中钴的方法检出限为 1.8 mg/kg，测定下限为 7.2 mg/kg。

6.3.2 方法精密度

6 家实验室分别对含钴浓度为 11.6 mg/kg、22.8 mg/kg、8.1 mg/kg 的 3 种土壤实际样品进行 6 次重复测定，电热板法实验室内相对标准偏差范围分别为 1.9%~4.1%、1.7%~4.5%、3.2%~9.1%，实验室间相对标准偏差为 9.3%、7.1%、18.6%，重复性限分别为 1.1 mg/kg、2.1 mg/kg、1.2 mg/kg，再限性限分别为 3.2 mg/kg、4.9 mg/kg、4.3 mg/kg；微波法实验室内相对标准偏差范围分别为 2.3%~4.7%、1.5%~5.4%、3.2%~5.0%，实验室间相对标准偏差分别为 8.2%、9.4%、16.9%，重复性限分别为 1.1 mg/kg、2.2 mg/kg、1.0 mg/kg，再现性限分别为 2.8 mg/kg、6.3 mg/kg、3.9mg/kg。

6 家实验室分别对含钴浓度为 24.0 mg/kg、12.0 mg/kg、17.4 mg/kg 的 3 种沉积物实际样品进行 6 次重复测定，电热板法实验室内相对标准偏差范围分别为 1.2%~4.0%、1.2%~5.7%、1.7%~5.5%，实验室间相对标准偏差分别为 5.8%、11.7%、9.6%，重复性限分别为 2.0 mg/kg、1.3 mg/kg、1.6 mg/kg，再限性限分别为 4.4 mg/kg、4.1 mg/kg、4.7 mg/kg；微波法实验室内

相对标准偏差范围分别为 1.6%~4.9%、2.6%~5.5%、1.3%~6.4%，实验室间相对标准偏差分别为 7.3%、11.4%、10.7%，重复性限分别为 1.8 mg/kg、1.2 mg/kg、2.0 mg/kg，再现性限分别为 5.2 mg/kg、4.0 mg/kg、5.5 mg/kg。

6.3.3 方法准确度

6 家实验室分别对 GSS-9 和 GSS-5 两种土壤有证标准物质进行 6 次重复测定，电热板法相对误差范围分别为-9.3%~8.6%、-10.8%~4.2%，相对误差最终值分别为-1.8%±14.8%、-0.1%±12.2%；微波法相对误差范围分别为-7.1%~6.4%、-7.9%~6.7%，相对误差最终值分别为-0.2%±9.2%、-1.6%±10.4%。

6 家实验室分别对 GSD-7a 和 GSD-11 两种沉积物有证标准物质进行 6 次重复测定，电热板法相对误差范围分别为-2.6%~0.7%、-4.7%~4.8%，相对误差最终值分别为-1.1%±2.6%、-1.6%±9.0%；微波法相对误差范围分别为-2.6%~2.7%、-4.7%~5.9%，相对误差最终值分别为 0.03%±3.6%、-1.8%±9.0%。

6 家实验室对含钴浓度为 8.1 mg/kg、22.8 mg/kg 的土壤统一样品进行了加标分析测定，电热板法加标回收率范围分别为：92.5%~102%、85.0%~111%，加标回收率的最终值分别为：97.1%±7.6%、97.4%±16.6%；微波法加标回收率范围分别为 91.0%~105%、86.7%~109%，加标回收率的最终值分别为：97.3%±9.0%、98.1%±15.0%。

6 家实验室对含钴浓度为 24.0 mg/kg、12.0 mg/kg 的沉积物统一样品进行了加标分析测定，电热板法加标回收率范围分别为：86.5%~108%、91.0%~102%，加标回收率的最终值分别为：98.9%±16.4%、95.3%±8.2%；微波法加标回收率范围分别为：93.5%~101%、83.0%~111%，加标回收率的最终值分别为：95.6%±7.4%、96.8%±19.0%。

6.3.4 总体结论

该方法实验室内相对偏差、实验室间相对偏差、加标回收率和检出限等特性指标均达到预期要求，结果表明该方法能够满足相关环境保护标准中钴元素分析测试的需求。

7 与开题报告的差异说明

本项目立项时，名称为《土壤和沉积物 钴的测定 原子吸收分光光度法》，没有特别指明是石墨炉原子吸收分光光度法还是火焰原子吸收分光光度法，或者两种方法都包含。开题论证会专家意见要求进一步明确测试方法的选择及依据，根据本项目实验室内研究及实验室间验证结果，火焰原子吸收分光光度法检出限为 1.3~1.8 mg/kg 左右，测定下限为 5.2~7.2 mg/kg 左右。《土壤环境质量 建设用地土壤污染风险管控标准（试行）》（GB 36600-2018）中，建设用地土壤风险筛选值和管制值（其他项目）中第一类用地筛选值为 20 mg/kg，第二类用地筛选值为 70 mg/kg，第一类用地管制值为 190 mg/kg，第二类用地管制值为 350 mg/kg，能够满足环境质量评价的测试需求，且适用于一般环境土壤和沉积物实际样品的测定，因此，火焰原子吸收分光光度法在土壤和沉积物中钴的测定中具有良好的适用性和可靠性，各项技术指标能完全满足管理需求。而根据北京市站、云南省站等单位对石墨炉原子吸

收分光光度法测定土壤和沉积物中钴的研究成果,石墨炉原子吸收分光光度法还存在诸多技术疑难问题,短时间内难以建立成熟的方法标准。鉴于以上情况,结合本项目开题会和研讨会的专家意见,以及文献资料调研结果,将开题时的原项目名称《土壤和沉积物 钴的测定 原子吸收分光光度法》确定为《土壤和沉积物 钴的测定 火焰原子吸收分光光度法》,以便该项目尽早结题,发布实施。

8 参考文献

- [1] 土壤中钴的赋存形态及有效性研究. 蔡祖聪, 刘铮. 中国科学院南京土壤研究所
- [2] 《农用地土壤环境质量标准》征求意见稿 (第三次)
- [3] 环发[2018]39 号关于印发《全国土壤污染状况评价技术规定》
- [4] GB3838-2002 地表水环境质量标准
- [5] GB/T14848-93 地下水质量标准
- [6] GB 25467-2010 铜、镍、钴工业污染物排放标准
- [7] GB25464-2010 陶瓷工业污染物排放标准
- [8] GB18485-2014 生活垃圾焚烧污染控制标准
- [9] GB30485-2013 水泥窑协同处置固体废物污染控制标准
- [10] EPA Method 6200A Field Portable X-Ray Fluorescence Spectrometry for the Determination of Elemental Concentrations in Soil and Sediment
- [11] EPA Method 3051/3051A
Microwave Assisted Digestion of Sediments, Sludge, Soils, and Oil
- [12] EPA Method 3052 Microwave Assisted Acid Digestion of Siliceous and Organically Based Matrices
- [13] EPA Method 3050B Acid Digestion of Sediments, Sludges, and Soils
- [14] DIN CEN/TS 16171-2013 Sludge, treated biowaste and soil - Determination of elements using inductively coupled plasma mass spectrometry
- [15] BS 7755-3.13-1998 Soil quality - Chemical methods - Determination of cadmium, chromium, cobalt, copper, lead, manganese, nickel and zinc in aqua regia extracts of soil - Flame and electrothermal atomic absorption spectrometric methods
- [16] ISO 11047-1998 Soil quality Determination of cadmium, chromium, cobalt, copper, lead, manganese, nickel and zinc in aqua regia extracts of soil - Flame and electrothermal atomic absorption spectrometric methods
- [17] GB/T 14506.26-2010 硅酸盐岩石化学分析方法第 26 部分:钴量测定
- [18] GB/T 14506.21-2010 硅酸盐岩石化学分析方法第 21 部分:镍和钴量测定
- [19] GB/T 14506.30-2010 硅酸盐岩石化学分析方法第 30 部分:44 个元素量测定
- [20] GB/T 14506.29-2010 硅酸盐岩石化学分析方法.第 29 部分:稀土等 22 个元素量测定
- [21] GB 20260-2006 海底沉积物化学分析方法 (GBT)

- [22] HJ 780-2015 土壤和沉积物无机元素的测定波长色散 X 射线荧光光谱法
- [23] HJ 832-2017 土壤和沉积物金属元素总量的消解微波消解法
- [24] HJ 491-2009 土壤总铬的测定火焰原子吸收分光光度法
- [25] GB/T 17140-1997 土壤质量铅、镉的测定 KI-MIBK 萃取火焰原子吸收分光光度法
- [26] GB/T 17141-1997 土壤质量铅、镉的测定石墨炉原子吸收分光光度法
- [27] GB/T 17138-1997 土壤质量铜、锌的测定火焰原子吸收分光光度法
- [28] GB/T 17139-1997 土壤质量镍的测定火焰原子吸收分光光度法
- [29] 张继业, 李正军. 火焰原子吸收测定土壤中钴微波消解优化的研究[J]. 安徽农业科学, 2014, 42 (3): 722, 769
- [30] 王微. 火焰原子吸收法连续测定土壤样品中的铜、铅、锌、钴、镍[J]. 有色矿冶, 2010, 26 (2) 58-60
- [31] 杨琳, 李雪蕾等. 浊点萃取-火焰原子吸收光谱法测定土壤中的有效态钴[J]. 岩矿测试, 2013, 32 (5) 775-779
- [32] 陈任翔; 李山红等. 微波消解-火焰原子吸收光谱法测定土壤中钴[J]. 理化检验(化学分册), 2009, 45 (4) 404-405.
- [33] 谢焱鑫; 陈任翔等. 火焰原子吸收法测定土壤中的钴及其不确定度分析[J]. 低碳世界, 2017, 7, 1-2
- [34] 卢邦俊; 方军毅等. 火焰原子吸收分光光度法测定土壤中的钴[J]. 现代农业科技, 2016, 1, 224, 226
- [35] 陈春秀; 罗琬前等. 土壤中钴、镍火焰原子吸收测定[J]. 中国环境监测, 1990, 6 (1) 102-106
- [36] 任兰; 杜青等. 微波消解-火焰原子吸收法测定土壤中的钴[J] 化学分析计量, 2008, 17 (6) 39-39
- [37] 陈静等. 火焰原子吸收分光光度法测定土壤中痕量钴[J]. 现代农业科技, 2011, 11, 11-12
- [38] EPA method 7000A, Atomic Absorption Methods
- [39] EPA method 7000B, Flame Atomic Absorption Spectrophotometry
- [40] EPA method 7010, Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrophotometry
- [41] HJ/T168-2010 环境监测分析方法标准制订技术导则
- [42] 中国环境监测总站, 土壤元素的近代分析方法[M], 中国环境科学出版社, 1992
- [43] 刘凤枝, 李玉浸主编, 土壤监测分析技术[M], 化学工业出版社, 2015
- [44] 鲁如坤主编, 土壤农业化学分析方法[M], 中国农业科技出版社, 1999
- [45] 岩石矿物分析编写组, 岩石矿物分析(第二分册)第三版, 地质出版社, 1991
- [46] HJ 832-2017 土壤和沉积物金属元素总量的消解微波消解法
- [47] HJ/T 166-2004 土壤环境监测技术规范

- [48] HJ494-2009 水质采样技术指导
- [49] HJ 613-2011 土壤干物质和水分的测定重量法
- [50] 国家环境保护部土壤污染状况调查分析质量保证技术规定，2006.11
- [51] 农用地土壤污染状况详查质量保证与质量控制技术规定，2017
- [52] 李国刚，池靖，夏新等编著，环境监测质量管理工作指南，中国环境科学出版社
- [53] 《土壤和沉积物金属元素的测定王水提取/电感耦合等离子体质谱法》编制说明（报批稿）

附

方法验证报告

方法名称：土壤和沉积物 钴的测定 火焰原子吸收分光光度法

项目主编单位：湖南省环境监测中心站

验证单位：天津市生态环境监测中心、广西壮族自治区环境监测中心
站、长沙市环境监测中心站、湘潭市环境保护监测站、郴州市环境监
测站、广电计量检测（湖南）有限公司

项目负责人及职称：吴文晖（高级工程师）

通讯地址：湖南省长沙市雨花区万家丽中路三段 118 号

电话：0731-82592318

报告编写人及职称：朱瑞瑞（工程师）

报告日期：2017 年 8 月 1 日

按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168-2010)的规定,组织 6 家有资质的实验室,参加了方法验证,实验室编号 1--天津市生态环境监测中心; 2--广西壮族自治区环境监测中心站; 3--长沙市环境监测中心站; 4--湘潭市环境保护监测站; 5--郴州市环境监测站; 6--广电计量检测(湖南)有限公司。

1 实验室基本情况

1.1 参加验证的人员情况

参加验证的人员情况详见表 1-1。

表 1-1 参加验证的人员情况登记表

实验室编号	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
1	王鑫	女	38	工程师	化学工程	13 年
1	刘跃	男	28	工程师	分析化学	3 年
2	何宇	女	31	工程师	应用化学	4 年
2	梁晓曦	女	37	工程师	动物医学	10 年
3	胡芳	女	33	工程师	生物技术	12 年
3	黄慧敏	女	30	工程师	分析化学	5 年
3	朱奕	女	34	高级工程师	化学	12 年
3	侯玉兰	女	29	助理工程师	分析化学	3 年
4	陈任翔	男	45	副高	环境工程	23 年
4	谢焱鑫	男	34	工程师	应用化学	5 年
4	马超云	男	31	工程师	应用化学	3 年
4	刘莲	女	27	工程师	环境科学	3 年
5	罗坤	男	35	工程师	环境科学	11 年
5	肖晨威	男	35	工程师	化学	11 年
5	邢曦元	女	27	助理工程师	环境工程	5 年
5	蒋芝	女	24	助理工程师	资源环境与城乡规划	4 年
6	向勇	男	33	技术主管	环境工程	9 年
6	邓聂	男	30	环境监测工程师	应用化学	7 年
6	彭礼枚	女	35	中级工程师	分析化学	7 年
6	吴珂	女	27	环境监测工程师	有机化学	1 年

1.2 验证实验使用仪器情况

验证实验使用仪器情况见表 1-2。

表 1-2 使用仪器情况登记表

实验室编号	仪器名称	规格型号	仪器出厂编号	性能状况 (计量/校准状态、量程、灵敏度等)	备注
1	原子吸收光谱仪	PinAAcle 900T 系列	14110402	检定证书/零电漂移 $\pm 0.008A$, 瞬时噪声 $\leq 0.006A$; 检出限 $\leq 0.02\mu g/Ml$; 测量重复性 $\leq 1.5\%$; 线性误差 $\leq 10\%$; 波长示值误差 $\pm 0.5nm$; 波长重复性 $\leq 0.3nm$	/

实验室编号	仪器名称	规格型号	仪器出厂编号	性能状况 (计量/校准状态、量程、灵敏度等)	备注
1	全自动消解仪	普立泰科 ST60	AOS11030014	——	/
1	微波消解仪	CEM	PyNN110026	——	/
1	电子天平	SQP SECURA 225D-CN	0033890538	偏载误差-0.07mg; 重复性 0.03mg; 示值误差 $0 \leq m \leq 5g$: 0.04mg	/
2	原子吸收光谱仪	PinAAcle 900T	PTAS12122603	经广西计量检测研究院检定合格且在有效期内(检定有效期: 2017年04月07日~2019年04月06日); 测量范围: 190~890nm; 准确度等级/不确定度: 1%	检定证书编号: 理仪字第170605411号
3	原子吸收仪	日立—Z2000	1922—003	已检, 性能良好	/
3	原子吸收仪	瓦里安—AA240	AA1002M049	已检, 性能良好	/
3	石墨电热板	金蓉园	/	已检, 性能良好	/
3	微波消解仪	ETHOS-1	/	已检, 性能良好	/
4	原子吸收仪	VARIAN-A A240FS	AA1004M061	已检/性能良好	/
4	微波消解仪	ETHOS-D	127905+0509000092	已检/性能良好	/
4	控温电热板	EG20B	130719G4861	已检/性能良好	/
5	火焰原子吸收仪器	日立 Z-2000	1921-009	合格 190—900nm	/
5	PE 原子吸收	PinAAcle 900T	PTDS16053001	合格	/
5	昊德石墨电热板	HD-350--D		合格 220V \pm 10%,50Hz	/
5	微波消解仪器	ETHOSI		合格	/
6	原子吸收仪	PinAAcle 900T	PTCS13042405	运行良好, 在检定有效期内, 火焰灵敏度: 5ppm Cu, 吸光度 \geq 0.75A, \leq 0.5% RSD	/
6	微波消解仪	MARS6	MS5630	运行良好	/
6	石墨电热板	JRY-D350-D	2014072902	经过校准, 运行良好	/

1.3 使用试剂及熔剂

验证实验使用试剂及熔剂情况见表 1-3。

表 1-3 使用试剂及熔剂登记表

实验室编号	名称	来源、规格	纯化处理方法	备注
1	高纯硝酸	天津风船化学试剂科技有限公司	无	/

1	高纯高氯酸	天津风船化学试剂科技有限公司	无	/
1	高纯氢氟酸	天津风船化学试剂科技有限公司	无	/
2	硝酸	德国默克, 分析纯, 2.5L	无	/
2	氢氟酸	德国默克, 分析纯, 2.5L	无	/
2	盐酸	德国默克, 分析纯, 2.5L	无	/
2	高氯酸	天津鑫源, 优级纯, 500ml	无	/
3	盐酸	衡阳市凯信化工试剂有限公司优级纯	无	/
3	硝酸	国药集团化学试剂有限公司优级纯	无	/
3	高氯酸	国药集团化学试剂有限公司优级纯	无	/
3	氢氟酸	国药集团化学试剂有限公司优级纯	无	/
4	硝酸	国药集团/工艺超纯	无	/
4	高氯酸	天津鑫源化工厂/优级纯	无	/
4	氢氟酸	天津化学试剂研究所/优级纯	无	/
4	盐酸	昆山金城/工艺超纯	无	/
5	硝酸	国药集团化学试剂有限公司, 优级纯	无	/
5	盐酸	国药集团化学试剂有限公司, 优级纯	无	/
5	氢氟酸	天津市化学试剂研究所, 优级纯	无	/
5	高氯酸	天津市鑫源化工有限公司, 优级纯	无	/
6	钴标准溶液	钢铁研究总院, 1000ug/ml	无	/
6	盐酸	国药 GR, 500ml/瓶	无	/
6	硝酸	国药 GR, 500ml/瓶	无	/
6	氢氟酸	国药 GR, 500ml/瓶	无	/
6	高氯酸	国药 GR, 500ml/瓶	无	/

2 原始测试数据

2.1 方法检出限、测定下限测试数据

6家实验室的方法检出限、测定下限测试数据详见表 2-1-1~2-1-12。

表 2-1-1 微波消解法方法检出限、测定下限测试数据表

验证单证: 天津市生态环境监测中心

测试日期: 20170622

项目	测定结果						
称样量 (g)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
测定结果 (mg/L)	0.048	0.051	0.054	0.046	0.050	0.049	0.051
计算结果(mg/kg)	4.8	5.1	5.4	4.6	5.0	4.9	5.1
平均值 \bar{x}_i (mg/kg)	5.0						

标准偏差 S_i	0.254
t 值	3.143
检出限 (mg/kg)	0.8
测定下限 (mg/kg)	3.2

表 2-1-2 微波消解法方法检出限、测定下限测试数据表

验证单证：广西壮族自治区环境监测中心站

测试日期：2017-07-31

项目	测定结果						
称样量 (g)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
测定结果 (mg/L)	0.044	0.045	0.048	0.048	0.044	0.053	0.047
计算结果(mg/kg)	4.4	4.5	4.8	4.8	4.4	5.3	4.7
平均值 \bar{x}_i (mg/kg)	4.7						
标准偏差 S_i	0.32						
t 值	3.143						
检出限 (mg/kg)	1.0						
测定下限 (mg/kg)	4.0						

表 2-1-3 微波消解法方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：长沙市环境监测中心站

测试日期：2017年6月12日

项目	测定结果						
称样量 (g)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
测定结果 (mg/L)	0.050	0.054	0.052	0.049	0.042	0.038	0.044
计算结果(mg/kg)	5.0	5.4	5.2	4.9	4.2	3.8	4.4
平均值 \bar{x}_i (mg/kg)	4.7						
标准偏差 S_i	0.58						
t 值	3.143						
检出限 (mg/kg)	1.8						
测定下限 (mg/kg)	7.2						

表 2-1-4 微波消解法方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：湘潭市环境保护监测站

测试日期：2017.6.5

项目	测定结果						
称样量 (g)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
测定结果 (mg/L)	0.048	0.051	0.045	0.053	0.043	0.050	0.048
计算结果(mg/kg)	4.8	5.1	4.5	5.3	4.3	5.0	4.8
平均值 \bar{x}_i (mg/kg)	4.8						
标准偏差 S_i	0.34						
t 值	3.143						
检出限 (mg/kg)	1						
测定下限 (mg/kg)	4						

表 2-1-5 微波消解法方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：郴州市环境监测站

测试日期：2017.06.12

项目	测定结果						
称样量 (g)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
测定结果 (mg/L)	0.048	0.044	0.047	0.054	0.049	0.050	0.053
计算结果(mg/kg)	4.8	4.4	4.7	5.4	4.9	5.0	5.3
平均值 \bar{x}_i (mg/kg)	4.9						
标准偏差 S_i	0.35						
t 值	3.143						
检出限 (mg/kg)	1.1						
测定下限 (mg/kg)	4.4						

表 2-1-6 微波消解法方法检出限、测定下限测试数据表

验证单证：广电计量检测（湖南）有限公司

测试日期：2017.06.13

项目	测定结果						
称样量 (g)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
测定结果 (mg/L)	0.048	0.052	0.051	0.048	0.053	0.053	0.050
计算结果(mg/kg)	4.8	5.2	5.1	4.8	5.3	5.3	5.0
平均值 \bar{x}_i (mg/kg)	5.1						
标准偏差 S_i	0.21						
t 值	3.143						
检出限 (mg/kg)	0.67						
测定下限 (mg/kg)	2.7						

表 2-1-7 电热板消解法方法检出限、测定下限测试数据表

验证单证：天津市生态环境监测中心

测试日期：20170615

项目	测定结果						
称样量 (g)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
测定结果 (mg/L)	0.046	0.050	0.053	0.059	0.053	0.053	0.051
计算结果(mg/kg)	4.6	5.0	5.3	5.9	5.3	5.3	5.1
平均值 \bar{x}_i (mg/kg)	5.2						
标准偏差 S_i	0.393						
t 值	3.143						
检出限 (mg/kg)	1.3						
测定下限 (mg/kg)	5.2						

表 2-1-8 电热板消解法方法检出限、测定下限测试数据表

验证单证：广西壮族自治区环境监测中心站

测试日期：2017-07-31

项目	测定结果						
称样量 (g)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
测定结果 (mg/L)	0.046	0.055	0.053	0.047	0.045	0.049	0.046
计算结果(mg/kg)	4.6	5.5	5.3	4.7	4.5	4.9	4.6
平均值 \bar{x}_i (mg/kg)	4.9						
标准偏差 S_i	0.39						
t 值	3.143						
检出限 (mg/kg)	1.2						
测定下限 (mg/kg)	4.8						

表 2-1-9 电热板消解法方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：长沙市环境监测中心站

测试日期：2017年6月12日

项目	测定结果						
称样量 (g)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
测定结果 (mg/L)	0.048	0.051	0.052	0.050	0.045	0.051	0.042
计算结果(mg/kg)	4.8	5.1	5.2	5.0	4.5	5.1	4.2
平均值 \bar{x}_i (mg/kg)	4.8						
标准偏差 S_i	0.37						
t 值	3.143						
检出限 (mg/kg)	1.2						
测定下限 (mg/kg)	4.8						

表 2-1-10 电热板消解法方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：湘潭市环境保护监测站

测试日期：2017.6.5

项目	测定结果						
称样量 (g)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
测定结果 (mg/L)	0.043	0.046	0.042	0.048	0.051	0.046	0.049
计算结果(mg/kg)	4.3	4.6	4.2	4.8	5.1	4.6	4.9
平均值 \bar{x}_i (mg/kg)	4.6						
标准偏差 S_i	0.32						
t 值	3.143						
检出限 (mg/kg)	1						
测定下限 (mg/kg)	4						

表 2-1-11 电热板消解法方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：郴州市环境监测站

测试日期：2017.06.07-09

项目	测定结果						
称样量 (g)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
测定结果 (mg/L)	0.048	0.048	0.047	0.050	0.047	0.052	0.049
计算结果(mg/kg)	4.8	4.8	4.7	5.0	4.7	5.2	4.9
平均值 \bar{x}_i (mg/kg)	4.7						
标准偏差 S_i	0.32						
t 值	3.143						
检出限 (mg/kg)	1.0						
测定下限 (mg/kg)	4.0						

表 2-1-12 电热板消解法方法检出限、测定下限测试数据表

验证单证：广电计量检测（湖南）有限公司

测试日期：2017.06.13

项目	测定结果						
称样量 (g)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
测定结果 (mg/L)	0.57	0.55	0.59	0.51	0.52	0.58	0.52
计算结果(mg/kg)	5.7	5.5	5.9	5.1	5.2	5.8	5.2
平均值 \bar{x}_i (mg/kg)	5.5						
标准偏差 S_i	0.32						
t 值	3.143						
检出限 (mg/kg)	1.0						
测定下限 (mg/kg)	4.0						

2.2 方法精密度测试数据

6 家实验室分别对 3 种典型土壤、3 种典型沉积物进行统一测定，测试结果见表 2-2-1~2-2-12。

表 2-2-1 微波消解精密度测定结果

验证单证：天津市生态环境监测中心

测试日期：20170622

序号	土壤			沉积物		
	湖南株洲	湖南张家界	广西东江	湖南樟树港	广西六甲坝首	辽宁渤海湾
1	12.6	25.4	10.1	28.4	14.1	20.8
2	13.1	26.2	10.1	26.9	13.8	21.6
3	12.5	24.2	10.7	27.1	14.3	20.9
4	13.4	23.6	11.3	26.5	13.7	18.7
5	12.0	24.7	10.6	27.3	14.4	19.9

序号	土壤			沉积物		
	湖南株洲	湖南张家界	广西东江	湖南樟树港	广西六甲坝首	辽宁渤海湾
6	11.9	22.9	10.7	26.6	13.5	20.1
平均值 \bar{x}_i (mg/kg)	12.6	24.5	10.6	27.1	14.0	20.3
标准偏差 S_i (mg/kg)	0.591	1.2	0.449	0.689	0.356	1.005
相对标准偏差 RSD_i (%)	4.7	4.9	4.3	2.6	2.6	5.0

表 2-2-2 微波消解精密度测定结果

验证单证：广西壮族自治区环境监测中心站

测试日期：2017-07-31

序号	土壤			沉积物		
	湖南株洲	湖南张家界	广西东江	湖南樟树港	广西六甲坝首	辽宁渤海湾
1	10.6	20.2	7.0	23.8	11.5	16.9
2	11.3	20.0	7.4	23.4	11.7	16.7
3	11.1	20.8	6.9	24.6	10.7	16.0
4	11.3	20.8	7.2	23.1	11.5	17.0
5	10.9	21.0	7.5	24.0	11.0	17.1
6	11.6	20.4	7.1	23.1	11.3	16.5
平均值 \bar{x}_i (mg/kg)	11.1	20.5	7.2	23.7	11.3	16.7
标准偏差 S_i (mg/kg)	0.35	0.39	0.23	0.59	0.37	0.40
相对标准偏差 RSD_i (%)	3.2	1.9	3.2	2.5	3.3	2.4

表 2-2-3 微波消解精密度测定结果

验证单位：长沙市环境监测中心站

测试日期：2017年6月12日

序号	土壤			沉积物		
	湖南株洲	湖南张家界	广西东江	湖南樟树港	广西六甲坝首	辽宁渤海湾
1	9.77	21.4	7.11	23.1	10.8	16.2
2	9.78	21.4	6.17	22.5	10.2	14.5
3	10.6	22.5	6.65	23.2	10.3	15.3
4	10.4	19.7	6.55	20.9	9.28	13.9
5	10.0	19.9	6.67	20.9	9.77	14.0
6	10.0	20.0	6.30	21.3	9.62	13.9
平均值 \bar{x}_i (mg/kg)	10.1	20.8	6.6	22.0	10.0	14.6
标准偏差 S_i (mg/kg)	0.34	1.12	0.33	1.08	0.55	0.94
相对标准偏差 RSD_i (%)	3.3	5.4	5.0	4.9	5.5	6.4

表 2-2-4 微波消解精密度测定结果

验证单位：湘潭市环境保护监测站

测试日期：2017.6.5

序号	土壤			沉积物		
	湖南株洲	湖南张家界	广西东江	湖南樟树港	广西六甲坝首	辽宁渤海湾
1	12.3	22.6	7.7	23.1	12.0	18.4
2	11.6	22.8	8.4	22.5	13.1	17.0
3	11.7	22.5	7.9	23.6	12.6	17.5
4	11.1	22.3	8.0	23.5	12.8	18.6
5	11.8	22.6	7.7	23.3	12.5	18.6
6	12.0	23.3	8.6	22.9	12.9	17.7
平均值 \bar{x}_i (mg/kg)	11.8	22.7	8.0	23.2	12.6	18.0
标准偏差 S_i (mg/kg)	0.40	0.34	0.37	0.41	0.38	0.67
相对标准偏差 RSD_i (%)	3.4	1.5	4.6	1.8	3.0	3.7

表 2-2-5 微波消解精密度测定结果

验证单位：郴州市环境监测站

测试日期：2017.06.09-06.12

序号	土壤			沉积物		
	湖南株洲	湖南张家界	广西东江	湖南樟树港	广西六甲坝首	辽宁渤海湾
1	12.7	26.1	8.8	24.2	12.2	16.1
2	12.8	26.3	8.9	25.2	13.2	17.8
3	12.6	26.4	8.5	24.8	12.3	17.5
4	12.4	25.9	8.3	25.3	13.0	16.8
5	12.3	25.3	7.9	24.5	12.7	17.2
6	12.0	26.0	8.1	24.7	12.9	17.9
平均值 \bar{x}_i (mg/kg)	12.5	26.0	8.4	24.8	12.7	17.2
标准偏差 S_i (mg/kg)	0.30	0.39	0.39	0.42	0.40	0.68
相对标准偏差 RSD_i (%)	2.3	1.5	4.7	1.7	3.1	3.9

表 2-2-6 微波消解精密度测定结果

验证单证：广电计量检测（湖南）有限公司

测试日期：2017.06.15

序号	土壤			沉积物		
	湖南株洲	湖南张家界	广西东江	湖南樟树港	广西六甲坝首	辽宁渤海湾
1	11.6	22.3	8.1	23.0	11.9	17.4
2	11.6	23.0	7.9	23.7	12.2	17.5
3	10.7	22.2	8.5	23.1	11.3	17.4

4	11.0	21.3	8.1	23.8	11.4	17.5
5	11.5	22.7	7.8	23.0	11.6	16.9
6	11.0	21.6	7.6	23.1	10.9	17.3
平均值 \bar{x}_i (mg/kg)	11.2	22.2	8.0	23.3	11.6	17.3
标准偏差 S_i (mg/kg)	0.38	0.64	0.31	0.37	0.46	0.23
相对标准偏差 RSD_i (%)	3.4	2.9	3.9	1.6	4.0	1.3

表 2-2-7 电热板消解精密度测定结果

验证单证：天津市生态环境监测中心

测试日期：20170615

序号	土壤			沉积物		
	湖南株洲	湖南张家界	广西东江	湖南樟树港	广西六甲坝首	辽宁渤海湾
1	12.3	23.4	11.0	25.3	13.7	20.2
2	12.3	24.1	10.1	27.7	14.8	19.5
3	12.6	24.2	10.7	26.4	14.1	19.1
4	13.1	23.6	11.3	25.7	13.6	20.6
5	11.9	24.7	10.6	27.1	14.2	18.9
6	11.8	22.9	11.7	26.1	13.9	20.1
平均值 \bar{x}_i (mg/kg)	12.3	23.8	10.9	26.4	14.1	19.7
标准偏差 S_i (mg/kg)	0.476	0.643	0.562	0.891	0.432	0.671
相对标准偏差 RSD_i (%)	3.9	2.8	5.2	3.5	3.1	3.5

表 2-2-8 电热板消解精密度测定结果

验证单证：广西壮族自治区环境监测中心站

测试日期：2017-07-31

序号	土壤			沉积物		
	湖南株洲	湖南张家界	广西东江	湖南樟树港	广西六甲坝首	辽宁渤海湾
1	11.5	21.5	7.6	24.2	12.7	17.4
2	12.7	21.6	8.3	23.7	11.9	18.4
3	12.5	22.0	7.9	23.5	12.0	18.4
4	12.6	21.4	8.0	25.2	12.4	17.2
5	11.8	21.0	8.6	25.5	12.0	18.0
6	11.9	22.0	8.1	24.7	12.8	17.0
平均值 \bar{x}_i (mg/kg)	12.2	21.6	8.1	24.5	12.3	17.7
标准偏差 S_i (mg/kg)	0.50	0.38	0.34	0.81	0.39	0.62
相对标准偏差 RSD_i (%)	4.1	1.7	4.2	3.3	3.2	3.5

表 2-2-9 电热板消解精密度测定结果

验证单位：长沙市环境监测中心站

测试日期：2017年6月12日

序号	土壤			沉积物		
	湖南株洲	湖南张家界	广西东江	湖南樟树港	广西六甲坝首	辽宁渤海湾
1	10.2	21.3	6.80	23.4	11.0	15.3
2	10.3	20.8	6.75	23.5	10.8	16.4
3	10.5	22.1	6.43	22.5	10.5	14.8
4	9.95	20.5	7.02	21.2	9.55	15.2
5	10.4	21.8	6.56	23.2	9.80	14.5
6	10.4	20.2	6.88	22.0	9.92	14.0
平均值 \bar{x}_i (mg/kg)	10.3	21.1	6.7	22.6	10.3	15.0
标准偏差 S_i (mg/kg)	0.20	0.75	0.21	0.91	0.59	0.82
相对标准偏差 RSD_i (%)	1.9	3.5	3.2	4.0	5.7	5.5

表 2-2-10 电热板消解精密度测定结果

验证单位：湘潭市环境保护监测站

测试日期：2017.6.5

序号	土壤			沉积物		
	湖南株洲	湖南张家界	广西东江	湖南樟树港	广西六甲坝首	辽宁渤海湾
1	10.9	23.3	6.7	25.6	11.0	16.5
2	10.8	22.1	6.4	25.1	11.8	16.3
3	11.5	24.1	8.0	24.6	11.9	17.0
4	11.4	24.0	7.6	24.2	10.4	16.3
5	10.7	22.6	6.5	24.8	11.3	15.8
6	10.4	23.3	7.0	24.2	10.8	16.9
平均值 \bar{x}_i (mg/kg)	11.0	23.2	7.0	24.8	11.2	16.5
标准偏差 S_i (mg/kg)	0.42	0.78	0.64	0.54	0.58	0.44
相对标准偏差 RSD_i (%)	3.8	3.4	9.1	2.2	5.2	2.7

表 2-2-11 电热板消解精密度测定结果

验证单位：郴州市环境监测站

测试日期：2017.06.07-06.14

序号	土壤			沉积物		
	湖南株洲	湖南张家界	广西东江	湖南樟树港	广西六甲坝首	辽宁渤海湾

1	13.5	24.7	7.7	25.4	12.2	14.8
2	12.6	26.5	7.4	25.0	12.1	15.8
3	12.5	25.9	7.5	24.9	13.7	16.0
4	12.6	24.6	7.8	25.1	12.4	16.2
5	12.0	24.6	8.5	25.5	13.0	15.9
6	12.3	25.0	7.8	25.7	12.6	16.1
平均值 \bar{x}_i (mg/kg)	12.6	25.2	7.8	25.3	12.7	15.8
标准偏差 S_i (mg/kg)	0.5	0.8	0.4	0.3	0.6	0.5
相对标准偏差 RSD_i (%)	4.0	3.2	5.0	1.2	4.7	3.2

表 2-2-12 电热板消解精密度测定结果

验证单证：广电计量检测（湖南）有限公司

测试日期：2017.06.15

序号	土壤			沉积物		
	湖南株洲	湖南张家界	广西东江	湖南樟树港	广西六甲坝首	辽宁渤海湾
1	10.4	21.6	7.5	22.9	11.0	16.4
2	10.3	20.1	7.5	23.2	11.1	16.2
3	10.4	23.1	7.9	23.2	10.6	16.9
4	10.4	21.2	7.8	22.4	11.1	16.4
5	10.8	21.5	7.6	22.5	10.2	16.3
6	10.8	21.4	8.5	23.8	11.2	16.8
平均值 \bar{x}_i (mg/kg)	10.5	21.5	7.8	23.0	10.9	16.5
标准偏差 S_i (mg/kg)	0.22	0.96	0.38	0.52	0.39	0.28
相对标准偏差 RSD_i (%)	2.1	4.5	4.9	2.3	3.6	1.7

2.3 方法准确度测试数据

2.3.1 有证标准物质测定结果

2 种土壤标准样品和 2 种沉积物标准样品测试数据结果见表 2-3-1~表 2-3-12。

表 2-3-1 微波消解准确度实验

验证单证：天津市生态环境监测中心

测试日期：20170622

平行号	微波消解(mg/kg)				
	GSD-7a	GSD-11	GSS-9	GSS-5	
测定结果	1	15.9	8.5	14.8	13.5
	2	15.4	7.8	13.8	13.1
	3	15.3	9.1	13.5	12.6
	4	15.8	8.4	14.1	13.7
	5	15.7	7.7	13.5	12.1
	6	15.7	9.0	14.5	11.8

平均值 \bar{x}_i (mg/kg)	15.6	8.4	14.0	12.8
有证标准物质浓度 μ^o (mg/kg)	15.2±0.7	8.5±0.8	14±2	12±2
相对误差 RE _i (%)	2.7	-1.2	0	6.7

表 2-3-2 微波消解准确度实验

验证单证：广西壮族自治区环境监测中心站

测试日期：2017-07-31

平行号		微波消解(mg/kg)			
		GSD-7a	GSD-11	GSS-9	GSS-5
测定结果	1	14.6	7.9	14.3	12.3
	2	15.3	8.2	14.9	12.7
	3	15.2	8.1	13.6	11.7
	4	14.9	8.2	13.9	12.0
	5	15.3	8.0	13.6	11.4
	6	15.6	8.0	13.5	11.5
平均值 \bar{x}_i (mg/kg)		15.3	8.1	13.8	11.9
有证标准物质浓度 μ^o (mg/kg)		15.2±0.7	8.5±0.8	14±2	12±2
相对误差 RE _i (%)		0.7	-4.7	-1.4	-0.8

表 2-3-3 微波消解准确度实验

验证单位：长沙市环境监测中心站

测试日期：2017年6月12日

平行号		微波消解(mg/kg)			
		GSD-7a	GSD-11	GSS-9	GSS-5
测定结果	1	14.7	7.9	12.6	11.4
	2	15.0	8.1	13.3	11.3
	3	14.8	7.9	13.1	11.8
	4	15.0	7.8	12.7	10.6
	5	14.6	8.3	13.3	10.4
	6	14.5	8.0	13.0	10.9
平均值 \bar{x}_i (mg/kg)		14.8	8.0	13.0	11.1
有证标准物质浓度 μ^o (mg/kg)		15.2±0.7	8.5±0.8	14±2	12±2
相对误差 RE _i (%)		-2.6	-5.9	-7.1	-7.5

表 2-3-4 微波消解准确度实验

验证单位：湘潭市环境保护监测站

测试日期：2017.6.7

平行号	微波消解(mg/kg)
-----	-------------

		GSD-7a	GSD-11	GSS-9	GSS-5
测定结果	1	15.3	8.1	13.6	12.9
	2	14.8	7.7	14.6	11.6
	3	15.8	8.2	15.5	12.1
	4	15.1	8.0	14.7	10.8
	5	15.6	9.0	14.3	10.8
	6	15.4	8.7	14.0	11.9
平均值 \bar{x}_i (mg/kg)		15.3	8.3	14.4	11.7
有证标准物质浓度 μ^o (mg/kg)		15.2±0.7	8.5±0.8	14±2	12±2
相对误差 RE _i (%)		0.7	-2.4	2.9	-2.5

表 2-3-5 微波消解准确度实验

验证单位：郴州市环境监测站

测试日期：2017.06.09

平行号		微波消解(mg/kg)			
		GSD-7a	GSD-11	GSS-9	GSS-5
测定结果	1	14.7	9.4	15.5	13.2
	2	15.3	9.1	14.3	12.5
	3	15.8	8.9	14.6	12.9
	4	15.6	8.7	14.8	13.4
	5	15.2	9.2	15.2	12.3
	6	14.9	8.8	15.0	11.7
平均值 \bar{x}_i (mg/kg)		15.2	9.0	14.9	11.3
有证标准物质浓度 μ^o (mg/kg)		15.2±0.7	8.5±0.8	14±2	12±2
相对误差 RE _i (%)		0	5.9	6.4	-5.8

表 2-3-6 微波消解准确度实验

验证单证：广电计量检测（湖南）有限公司

测试日期：2017.06.15

平行号		微波消解(mg/kg)			
		GSD-7a	GSD-11	GSS-9	GSS-5
测定结果	1	15.0	8.0	13.2	12.1
	2	15.4	7.9	13.3	12.4
	3	15.0	8.0	13.3	11.8
	4	14.6	7.9	13.2	12.3
	5	15.2	8.0	14.4	12.0
	6	14.9	8.5	15.0	11.9
平均值 \bar{x}_i (mg/kg)		15.0	8.1	13.7	12.1
有证标准物质浓度 μ^o (mg/kg)		15.2±0.7	8.5±0.8	14±2	12±2

相对误差 RE _i (%)	-1.3	-4.7	-2.1	0.8
--------------------------	------	------	------	-----

表 2-3-7 电热板消解准确度实验

验证单证：天津市生态环境监测中心

测试日期：20170615

平行号		电热板消解(mg/kg)			
		GSD-7a	GSD-11	GSS-9	GSS-5
测定 结果	1	15.3	9.3	15.5	12.5
	2	15.7	9.3	15.4	11.3
	3	14.9	8.9	14.9	13.1
	4	15.2	7.9	14.7	11.7
	5	15.9	8.7	15.1	12.8
	6	14.8	9.1	15.8	13.6
平均值 \bar{x}_i (mg/kg)		15.3	8.9	15.2	12.5
有证标准物质浓度 μ^o (mg/kg)		15.2±0.7	8.5±0.8	14±2	12±2
相对误差 RE _i (%)		0.7	4.8	8.6	4.2

表 2-3-8 电热板消解准确度实验

验证单证：广西壮族自治区环境监测中心站

测试日期：2017-07-31

平行号		电热板消解(mg/kg)			
		GSD-7a	GSD-11	GSS-9	GSS-5
测定 结果	1	14.6	8.6	13.8	11.8
	2	15.2	8.2	14.0	12.6
	3	14.9	8.8	14.0	12.6
	4	14.8	9.2	14.7	12.7
	5	15.1	9.1	14.2	12.3
	6	14.8	8.6	14.4	12.0
平均值 \bar{x}_i (mg/kg)		14.9	8.8	14.2	12.3
有证标准物质浓度 μ^o (mg/kg)		15.2±0.7	8.5±0.8	14±2	12±2
相对误差 RE _i (%)		-2.0	3.5	1.4	2.5

表 2-3-9 电热板消解准确度实验

验证单位：长沙市环境监测中心站

测试日期：2017年6月12日

平行号	电热板消解(mg/kg)
-----	--------------

		GSD-7a	GSD-11	GSS-9	GSS-5
测定 结果	1	14.8	8.3	13.1	10.8
	2	15.0	8.0	13.0	11.1
	3	14.6	8.1	12.5	10.3
	4	14.5	7.9	12.0	11.4
	5	15.1	8.2	12.8	10.0
	6	14.7	8.0	13.5	10.5
平均值 \bar{x}_i (mg/kg)		14.8	8.1	12.8	10.7
有证标准物质浓度 μ^0 (mg/kg)		15.2±0.7	8.5±0.8	14±2	12±2
相对误差 RE _i (%)		-2.6	-4.7	-8.6	-10.8

2-3-10 电热板消解准确度实验

验证单位：湘潭市环境保护监测站

测试日期：2017.6.8

平行号		电热板消解(mg/kg)			
		GSD-7a	GSD-11	GSS-9	GSS-5
测定 结果	1	14.8	9.0	13.5	12.6
	2	15.3	8.0	14.3	12.1
	3	15.5	8.0	13.2	12.7
	4	15.1	7.9	13.2	12.4
	5	15.2	7.9	12.1	12.7
	6	15.6	8.3	12.5	12.2
平均值 \bar{x}_i (mg/kg)		15.2	8.2	13.1	12.4
有证标准物质浓度 μ^0 (mg/kg)		15.2±0.7	8.5±0.8	14±2	12±2
相对误差 RE _i (%)		0	-3.5	-6.4	3.3

表 2-3-11 电热板消解准确度实验

验证单位：郴州市环境监测站

测试日期：2017.06.07-06.09

平行号		电热板消解(mg/kg)			
		GSD-7a	GSD-11	GSS-9	GSS-5
测定 结果	1	14.8	8.6	14.4	12.1
	2	15.1	8.2	14.8	12.8
	3	14.6	7.8	14.1	12.4
	4	14.8	7.7	14.4	12.5
	5	15.0	7.9	14.5	12.3
	6	14.9	8.1	14.7	12.5
平均值 \bar{x}_i (mg/kg)		14.9	8.1	14.5	12.5
有证标准物质浓度 μ^0 (mg/kg)		15.2±0.7	8.5±0.8	14±2	12±2
相对误差 RE _i (%)		-2.0	-4.7	3.5	4.2

表 2-3-12 电热板消解准确度实验

验证单证：广电计量检测（湖南）有限公司

测试日期：2017.06.15

平行号		电热板消解(mg/kg)			
		GSD-7a	GSD-11	GSS-9	GSS-5
测定 结果	1	14.9	8.0	12.2	11.6
	2	15.1	7.9	12.6	12.1
	3	15.3	8.1	12.6	11.1
	4	14.8	7.7	13.1	11.2

	5	15.2	8.2	12.6	11.6
	6	15.2	8.4	12.8	11.6
平均值 \bar{x}_i (mg/kg)		15.1	8.1	12.7	11.5
有证标准物质浓度 μ^o (mg/kg)		15.2±0.7	8.5±0.8	14±2	12±2
相对误差 RE _i (%)		-0.7	-4.7	-9.3	-4.2

2.3.2 加标回收率实验

选择两种土壤和两种沉积物样品进行加标回收率实验，结果见表表 2-3-13~附表 2-3-24。

表 2-3-13 微波消解的加标回收率测定结果

验证单证：天津市生态环境监测中心

测试日期：20170622

平行号		土壤				沉积物			
		广西东江		湖南张家界		湖南樟树港		广西六甲坝首	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果	1	10.1	19.8	25.4	73.6	28.4	78.6	14.1	23.2
	2	10.1	20.5	26.2	75.4	26.9	77.5	13.8	22.7
	3	10.7	21.2	24.2	74.8	27.1	74.1	14.3	24.5
	4	11.3	19.7	23.6	72.9	26.5	73.9	13.7	22.4
	5	10.6	20.6	24.7	74.5	27.3	76.7	14.4	21.9
	6	10.7	20.1	22.9	73.7	26.6	72.4	13.5	23.8
平均值 \bar{x}_i (mg/kg)		10.6	20.3	24.5	74.2	27.1	75.5	14.0	23.1
加标量 μ (μg)		5		10		10		5	
加标回收率 P _i (%)		97.0		99.4		96.8		91.0	

表 2-3-14 微波消解的加标回收率测定结果

验证单证：广西壮族自治区环境监测中心站

测试日期：2017-07-31

平行号		土壤				沉积物			
		广西东江		湖南张家界		湖南樟树港		广西六甲坝首	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果	1	7.0	16.3	20.2	39.6	23.8	43.2	11.5	20.8
	2	7.4	15.9	20.0	39.7	23.4	42.6	11.7	21.3
	3	6.9	16.3	20.8	40.7	24.6	44.0	10.7	21.4
	4	7.2	16.6	20.8	39.6	23.1	42.9	11.5	20.9
	5	7.5	16.4	21.0	39.6	24.0	43.9	11.0	21.4
	6	7.1	16.6	20.4	41.1	23.1	43.7	11.3	21.0
平均值 \bar{x}_i (mg/kg)		7.2	16.4	20.5	40.0	23.7	43.4	11.3	21.1
加标量 μ (μg)		5		10		10		5	
加标回收率 P _i (%)		91.0		96.3		96.3		97.8	

表 2-3-15 微波消解的加标回收率测定结果

验证单位：长沙市环境监测中心站

测试日期：2017年6月12日

平行号		土壤				沉积物			
		广西东江		湖南张家界		湖南樟树港		广西六甲坝首	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果	1	7.11	17.1	21.4	38.5	23.1	41.5	10.8	20.1
	2	6.17	15.6	21.4	39.4	22.5	37.9	10.2	21.2
	3	6.65	16.8	22.5	37.6	23.2	38.9	10.3	19.8
	4	6.55	15.8	19.7	37.1	20.9	39.8	9.28	19.4
	5	6.67	15.5	19.9	39.1	20.9	40.5	9.77	20.5
	6	6.30	16.5	20.0	37.5	21.3	41.5	9.62	20.4
平均值 \bar{x}_i (mg/kg)		6.60	16.2	20.8	38.2	22.0	40.0	10.0	20.2
加标量 μ (μg)		5		10		10		5	
加标回收率 P_i (%)		96.0		86.7		90.0		102	

表 2-3-16 微波消解的加标回收率测定结果

验证单位：湘潭市环境保护监测站

测试日期：2017.6.13

平行号		土壤				沉积物			
		广西东江		湖南张家界		湖南樟树港		广西六甲坝首	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果	1	7.7	17.1	22.6	42.9	23.1	41.7	12.0	20.2
	2	8.4	18.7	22.8	43.6	22.5	41.2	13.1	21.6
	3	7.9	17.4	22.5	42.7	23.6	42.8	12.6	21.6
	4	8.0	17.8	22.3	42.3	23.5	42.5	12.8	20.2
	5	7.7	17.2	22.6	42.7	23.3	42.0	12.5	21.2
	6	8.6	18.9	23.3	44.0	22.9	41.3	12.9	20.3
平均值 \bar{x}_i (mg/kg)		8.0	17.8	22.7	43.0	23.2	41.9	12.6	20.9
加标量 μ (μg)		5		10		10		5	
加标回收率 P_i (%)		98.0		102		93.5		83.0	

表 2-3-17 微波消解的加标回收率测定结果

验证单位：郴州市环境监测站

测试日期：2017.06.12-06.14

平行号		土壤				沉积物			
		广西东江		湖南张家界		湖南樟树港		广西六甲坝首	
		样品	加标	样品	加标	样品	加标	样品	加标

测定结果	1	8.8	19.3	26.1	47.8	24.2	45.1	12.2	23.7
	2	8.9	18.7	26.3	48.0	25.2	45.3	13.2	24.0
3	8.5	19.0	26.4	47.3	24.8	44.7	12.3	23.6	
4	8.3	18.4	25.9	47.6	25.3	44.9	13.0	23.4	
5	7.9	19.2	25.3	48.2	24.5	44.5	12.7	24.3	
6	8.1	18.8	26.0	48.4	24.7	45.6	12.9	24.1	
平均值 \bar{x}_i (mg/kg)		8.4	18.9	26.0	47.8	24.8	45.0	12.7	23.8
加标量 μ (μg)		5		10		10		5	
加标回收率 P_i (%)		105.0		109.0		101.0		111.0	

表 2-3-18 微波消解的加标回收率测定结果

验证单证：广电计量检测（湖南）有限公司

测试日期：2017.06.15

平行号	土壤				沉积物				
	广西东江		湖南张家界		湖南樟树港		广西六甲坝首		
	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	
测定结果	1	7.8	17.4	21.6	40.5	23.4	42.2	11.3	20.8
	2	7.7	17.2	21.1	41.1	22.7	41.7	10.9	20.9
	3	8.1	17.0	21.8	40.7	22.6	41.3	11.1	21.3
	4	7.4	17.8	21.9	40.7	22.8	41.4	11.7	21.0
	5	7.8	18.0	21.7	40.3	22.0	42.1	11.3	20.7
	6	8.1	17.6	22.5	41.4	22.8	42.0	11.9	21.2
平均值 \bar{x}_i (mg/kg)		7.8	17.5	21.8	40.8	22.7	41.8	11.4	21.0
加标量 μ (μg)		5		10		10		5	
加标回收率 P_i (%)		97		95		96		96	

表 2-3-19 电热板消解的加标回收率测定结果

验证单证：天津市生态环境监测中心

测试日期：20170615

平行号	土壤				沉积物				
	广西东江		湖南张家界		湖南樟树港		广西六甲坝首		
	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	
测定结果	1	11.0	20.0	23.4	71.9	25.3	72.7	13.7	24.1
	2	10.1	21.0	24.1	73.0	27.7	72.9	14.8	23.7
	3	10.7	20.4	24.2	73.6	26.4	73.6	14.1	22.9
	4	11.3	21.2	23.6	72.8	25.7	71.8	13.6	24.5
	5	10.6	20.7	24.7	72.4	27.1	74.2	14.2	23.1
	6	11.7	21.9	22.9	71.5	26.1	73.8	13.9	24.7

平均值 \bar{x}_i (mg/kg)	10.9	20.9	23.8	72.5	26.4	73.2	14.1	23.8
加标量 μ (μg)	5		10		10		5	
加标回收率 P_i (%)	100.0		97.4		93.6		97.0	

表 2-3-20 电热板消解的加标回收率测定结果

验证单证：广西壮族自治区环境监测中心站

测试日期：2017-07-31

平行号		土壤				沉积物			
		广西东江		湖南张家界		湖南樟树港		广西六甲坝首	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果	1	7.6	17.8	21.5	40.8	24.2	43.3	12.7	22.1
	2	8.3	18.0	21.6	42.3	23.7	44.0	11.9	21.3
	3	7.9	17.7	22.0	41.0	23.5	44.9	12.0	22.1
	4	8.0	17.1	21.4	41.9	25.2	43.9	12.4	21.5
	5	8.6	17.4	21.0	41.0	25.5	44.6	12.0	22.1
	6	8.1	17.2	22.0	41.0	24.7	44.7	12.8	22.0
平均值 \bar{x}_i (mg/kg)		8.1	17.5	21.6	41.3	24.5	44.2	12.3	21.8
加标量 μ (μg)		5		10		10		5	
加标回收率 P_i (%)		95.2%		97.7%		97.0%		95.7%	

表 2-3-21 电热板消解的加标回收率测定结果

验证单位：长沙市环境监测中心站

测试日期：2017年6月12日

平行号		土壤				沉积物			
		广西东江		湖南张家界		湖南樟树港		广西六甲坝首	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果	1	6.80	16.9	21.3	38.5	23.4	38.5	11.0	18.5
	2	6.75	15.1	20.8	39.6	23.5	41.5	10.8	19.7
	3	6.43	17.1	22.1	39.1	22.5	39.1	10.5	20.8
	4	7.02	16.5	20.5	37.4	21.2	41.8	9.55	19.6
	5	6.56	15.2	21.8	36.9	23.2	39.6	9.80	18.2
	6	6.88	15.4	20.2	37.1	22.0	39.1	9.92	19.5
平均值 \bar{x}_i (mg/kg)		6.70	16.0	21.1	38.1	22.6	39.9	10.3	19.4
加标量 μ (μg)		5		10		10		5	
加标回收率 P_i (%)		92.5		85.0		86.5		91.0	

表 2-3-22 电热板消解的加标回收率测定结果

验证单位：湘潭市环境保护监测站

测试日期：2017.6.14

平行号		土壤				沉积物			
		广西东江		湖南张家界		湖南樟树港		广西六甲坝首	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果	1	6.7	16.5	23.3	43.0	25.6	47.3	11.0	21.1
	2	6.4	16.2	22.1	42.1	25.1	46.4	11.8	21.6
	3	8.0	16.7	24.1	43.2	24.6	46.1	11.9	21.3
	4	7.6	16.6	24.0	43.2	24.2	46.1	10.4	21.4
	5	6.5	16.2	22.6	42.5	24.8	46.4	11.3	21.2
	6	7.0	16.5	23.3	43.1	24.2	45.8	10.8	21.5
平均值 \bar{x}_i (mg/kg)		7.0	16.4	23.2	42.8	24.8	46.4	11.2	21.4
加标量 μ (μg)		5		10		10		5	
加标回收率 P_i (%)		94.0		98.0		108		102	

表 2-3-23 电热板消解的加标回收率测定结果

验证单位：郴州市环境监测站

测试日期：2017.06.10-06.14

平行号		土壤				沉积物			
		广西东江		湖南张家界		湖南樟树港		广西六甲坝首	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果	1	7.7	17.7	24.7	48.6	25.4	45.6	12.2	21.9
	2	7.4	17.6	26.5	48.2	25.0	47.2	12.1	21.2
	3	7.5	17.9	25.9	46.5	24.9	45.7	13.7	22.5
	4	7.8	17.7	24.6	46.9	25.1	46.7	12.4	21.9
	5	8.5	17.7	24.6	47.0	25.5	45.8	13.0	21.8
	6	7.8	17.6	25.0	46.9	25.7	45.9	12.6	21.3
平均值 \bar{x}_i (mg/kg)		7.8	17.7	25.2	47.4	25.3	46.7	12.7	21.8
加标量 μ (μg)		5		10		10		5	
加标回收率 P_i (%)		99		111		107		91	

表 2-3-24 电热板消解的加标回收率测定结果

验证单证：广电计量检测（湖南）有限公司

测试日期：2017.06.15

平行号	土壤	沉积物
-----	----	-----

		广西东江		湖南张家界		湖南樟树港		广西六甲坝首	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果	1	7.9	17.7	20.7	39.9	22.2	42.9	10.3	19.9
	2	7.0	17.8	21.8	39.3	22.9	43.7	10.6	19.7
	3	7.2	17.5	21.9	40.8	22.0	42.2	10.6	20.7
	4	7.9	18.2	21.6	41.5	21.0	41.6	11.0	21.6
	5	7.0	17.4	21.6	41.6	22.7	42.9	11.1	20.3
	6	8.0	17.6	21.8	40.5	23.0	41.8	11.5	19.9
平均值 \bar{x}_i (mg/kg)		7.5	17.7	21.6	40.6	22.3	42.5	10.9	20.4
加标量 μ (μg)		5		10		10		5	
加标回收率 P_i (%)		102		95		101		95	

3 方法验证数据汇总

3.1 方法检出限、测定下限汇总

六家验证单位方法检出限汇总见表 3-1-1~3-1-2, 根据标准编制组合各验证实验室方法检出限和测定下限数据的汇总, 以所测数据最高为方法检出限和测定下限。

表 3-1-1 微波消解方法检出限、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	0.8	3.2
2	1.0	4.0
3	1.8	7.2
4	1.0	4.0
5	1.1	4.4
6	0.7	2.7
确定值	1.8	7.2

表 3-1-2 电热板消解方法检出限、测定下限汇总表

实验室号	试样	
	检出限	测定下限
1	1.3	5.2
2	1.2	4.8
3	1.2	4.8
4	1.0	4.0
5	1.0	4.0
6	1.0	4.0
确定值	1.3	5.2

3.2 方法精密度数据汇总

六家验证单位精密度结果汇总见表 3-2-1~3-2-2。

表 3-2-1 微波消解方法精密度测试数据汇总表

实验室号	湖南株洲（土壤）			湖南张家界（土壤）			广西东江（土壤）		
	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}_i	S_i	RSD_i
1	12.6	0.59	4.7	24.5	1.20	4.9	10.6	0.45	4.3
2	11.1	0.35	3.2	20.5	0.39	1.9	7.2	0.23	3.2
3	10.1	0.34	3.3	20.8	1.12	5.4	6.6	0.33	5.0
4	11.8	0.40	3.4	22.7	0.34	1.5	8.0	0.37	4.6
5	12.5	0.30	2.3	26.0	0.39	1.5	8.4	0.39	4.7
6	11.2	0.38	3.4	22.2	0.64	2.9	8.0	0.31	3.9
X	11.6			22.8			8.1		
S	0.948			2.14			1.37		
RSD	8.2			9.4			16.9		
重复性限 r	1.1			2.2			1.0		
再现性限 R	2.8			6.3			3.9		
实验室号	湖南樟树港（沉积物）			广西六甲坝首（沉积物）			辽宁渤海湾（沉积物）		
	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}_i	S_i	RSD_i
1	27.1	0.69	2.6	14.0	0.36	2.6	20.3	1.00	5.0
2	23.7	0.59	2.5	11.3	0.37	3.3	16.7	0.4	2.4
3	22.0	1.08	4.9	10.0	0.55	5.5	14.6	0.94	6.4
4	23.2	0.41	1.8	12.6	0.38	3.0	18.0	0.67	3.7
5	24.8	0.42	1.7	12.7	0.40	3.1	17.2	0.68	3.9
6	23.3	0.37	1.6	11.6	0.46	4.0	17.3	0.23	1.3
X	24.0			12.0			17.4		
S	1.76			1.38			1.85		
RSD	7.3			11.4			10.7		
重复性限 r	1.8			1.2			2.0		
再现性限 R	5.2			4.0			5.5		

表 3-2-2 电热板消解方法精密度测试数据汇总表

实验室号	湖南株洲（土壤）			湖南张家界（土壤）			广西东江（土壤）		
	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}_i	S_i	RSD_i
1	12.3	0.48	3.9	23.8	0.64	2.8	10.9	0.56	5.2
2	12.2	0.50	4.1	21.6	0.38	1.7	8.1	0.34	4.2
3	10.3	0.20	1.9	21.1	0.75	3.5	6.7	0.21	3.2
4	11.0	0.42	3.8	23.2	0.78	3.4	7.0	0.64	9.1
5	12.6	0.5	4.0	25.2	0.8	3.2	7.8	0.4	5.0
6	10.2	0.22	2.1	21.5	0.96	4.5	7.8	0.38	4.9
X	11.4			22.7			8.0		
S	1.07			1.61			1.50		
RSD	9.3			7.1			18.6		
重复性限 r	1.1			2.1			1.2		
再现性限 R	3.2			4.9			4.3		
实验室号	湖南樟树港（沉积物）			广西六甲坝首（沉积物）			辽宁渤海湾（沉积物）		
	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}_i	S_i	RSD_i
1	26.4	0.89	3.5	14.1	0.43	3.1	19.7	0.67	3.5
2	24.5	0.81	3.3	12.3	0.39	3.2	17.1	0.62	3.5
3	22.6	0.91	4.0	10.3	0.59	5.7	15.0	0.82	5.5
4	24.8	0.54	2.2	11.2	0.58	5.2	16.5	0.44	2.7

5	25.3	0.3	1.2	12.7	0.3	1.2	15.8	0.5	3.2
6	23.0	0.52	2.3	10.9	0.39	3.6	16.5	0.28	1.7
X	24.4			11.9			16.8		
S	1.43			1.39			1.61		
RSD	5.8			11.7			9.6		
重复性限 r	2.0			1.3			1.6		
再现性限 R	4.4			4.1			4.7		

3.3 方法准确度数据汇总

六家验证单位准确度结果汇总见表 3-3-1~3-3-4。

表 3-3-1 微波消解有证标准物质/标准样品测试数据汇总表

实验室号	沉积物标样 GSD-7a		沉积物标样 GSD-11		土壤标样 GSS-9		土壤标样 GSS-5	
	\bar{x}_i	RE _i	\bar{x}_i	RE _i	\bar{x}_i	RE _i	\bar{x}_i	RE _i
1	15.6	2.7	8.4	1.2	14.0	0	12.8	6.7
2	15.3	0.7	8.1	-4.7	13.8	-1.4	11.9	-0.8
3	14.8	-2.6	8.0	-5.9	13.0	-7.1	11.1	-7.9
4	15.3	0.66	8.3	-2.4	14.4	2.9	11.7	-2.5
5	15.2	0	9.0	5.88	14.9	6.42	11.3	-5.83
6	15.0	-1.3	8.1	-4.7	13.7	-2.1	12.1	0.8
\overline{RE}	0.03		-1.8		-0.2		-1.6	
$S_{\overline{RE}}$	1.8		4.5		4.6		5.2	

表 3-3-2 电热板消解有证标准物质/标准样品测试数据汇总表

实验室号	沉积物标样 GSD-7a		沉积物标样 GSD-11		土壤标样 GSS-9		土壤标样 GSS-5	
	\bar{x}_i	RE _i	\bar{x}_i	RE _i	\bar{x}_i	RE _i	\bar{x}_i	RE _i
1	15.3	0.7	8.9	4.8	15.2	8.6	12.5	4.2
2	14.9	-2.0	8.8	3.5	14.2	1.4	12.3	2.5
3	14.8	-2.6	8.1	-4.7	12.8	-8.6	10.7	-10.8
4	15.2	0	8.2	-3.5	13.1	-6.4	12.4	3.3
5	14.9	-2.0	8.1	-4.7	14.5	3.5	12.5	4.2
6	15.1	-0.7	8.1	-4.7	12.7	-9.3	11.5	-4.2
\overline{RE}	-1.1		-1.6		-1.8		-0.1	
$S_{\overline{RE}}$	1.3		4.5		7.4		6.1	

表 3-3-3 微波消解实际样品加标测试数据汇总表

实验室号	广西东江土壤	湖南张家界土壤	湖南樟树港沉积物	广西六甲坝首沉积物
	P _i	P _i	P _i	P _i
1	97.0	99.4	96.8	91.0
2	91.0	96.3	96.3	97.8
3	96.0	86.7	90.0	102
4	98.0	102	93.5	83.0
5	105	109	101	111
6	97	95	96	96
\overline{P}	97.3	98.1	95.6	96.8

$S_{\bar{p}}$	4.5	7.5	3.7	9.5
---------------	-----	-----	-----	-----

表 3-3-4 电热板消解实际样品加标测试数据汇总表

实验室号	广西东江土壤	湖南张家界土壤	湖南樟树港沉积物	广西六甲坝首沉积物
	P_i	P_i	P_i	P_i
1	100	97.4	93.6	97.0
2	95.2	97.7	97.0	95.7
3	92.5	85.0	86.5	91.0
4	94.0	98.0	108	102
5	99	111	107	91
6	102	95	101	95
\bar{P}	97.1	97.4	98.9	95.3
$S_{\bar{p}}$	3.8	8.3	8.2	4.1

3.4 方法精密度准确度汇总表

六家验证单位准确度结果汇总见表 3-4-1~3-4-4。

表 3-4-1 微波消解法方法精密度汇总表

样品编号	平均值 (mg/kg)	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(mg/kg)	再现性限 R(mg/kg)
湖南株洲(土壤)	11.6	2.3~4.7	8.2	1.1	2.8
湖南张家界(土壤)	22.8	1.5~5.4	9.4	2.2	6.3
广西东江(土壤)	8.1	3.2~5.0	16.9	1.0	3.9
湖南樟树港(沉积物)	24.0	1.6~4.9	7.3	1.8	5.2
广西六甲坝首(沉积物)	12.0	2.6~5.5	11.4	1.2	4.0
辽宁渤海湾(沉积物)	17.4	1.3~6.4	10.7	2.0	5.5

表 3-4-2 电热板消解法方法精密度汇总表

样品编号	平均值 (mg/kg)	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(mg/kg)	再现性限 R(mg/kg)
湖南株洲(土壤)	11.4	1.9~4.1	9.3	1.1	3.2
湖南张家界(土壤)	22.7	1.7~4.5	7.1	2.1	4.9
广西东江(土壤)	8.0	3.2~9.1	18.6	1.2	4.3
湖南樟树港(沉积物)	24.4	1.2~4.0	5.8	2.0	4.4
广西六甲坝首(沉积物)	11.9	1.2~5.7	11.7	1.3	4.1
辽宁渤海湾(沉积物)	16.8	1.7~5.5	9.6	1.6	4.7

表 3-4-3 微波消解方法的准确度汇总表

样品编号	相对误差(%)	实验室间误差最终值 (%)	实验室间误差标准偏差	实验室内加标回收率 (%)	实验室间回收率平均值 (%)	回收率标准偏差 (%)
沉积物标样 GSD-7a	-2.6~2.7	0.03	1.8	/	/	/

样品编号	相对误差(%)	实验室间误差最终值(%)	实验室间误差标准偏差	实验室内加标回收率(%)	实验室间回收率平均值(%)	回收率标准偏差(%)
沉积物标样 GSD-11	-4.7~5.9	-1.8	4.5	/	/	/
土壤标样 GSS-9	-7.1~6.4	-0.2	4.6	/	/	/
土壤标样 GSS-5	-7.9~6.7	-1.6	5.2	/	/	/
广西东江土壤	/	/	/	91.0~105	97.3	4.5
湖南张家界土壤	/	/	/	86.7~109	98.1	7.5
湖南樟树港沉积物	/	/	/	93.5~101	95.6	3.7
广西六甲坝首沉积物	/	/	/	83.0~111	96.8	9.5

表 3-4-4 电热板消解方法的准确度汇总表

样品编号	相对误差(%)	实验室间误差最终值(%)	实验室间误差标准偏差	实验室内加标回收率(%)	实验室间回收率平均值(%)	回收率标准偏差(%)
沉积物标样 GSD-7a	-2.6~0.7	-1.1	1.3	/	/	/
沉积物标样 GSD-11	-4.7~4.8	-1.6	4.5	/	/	/
土壤标样 GSS-9	-9.3~8.6	-1.8	7.4	/	/	/
土壤标样 GSS-5	-10.8~4.2	-0.1	6.1	/	/	/
广西东江土壤	/	/	/	92.5~102	97.1	3.8
湖南张家界土壤	/	/	/	85.0~111	97.4	8.3
湖南樟树港沉积物	/	/	/	86.5~108	98.9	8.2
广西六甲坝首沉积物	/	/	/	91.0~102	95.3	4.1

4 方法验证结论

4.1 方法检出限

当称样量为 0.5g，定容 50 ml 时，测定土壤和沉积物中钴的方法检出限为 1.8 mg/kg，测定下限为 7.2 mg/kg。

4.2 方法精密度

6 家实验室分别对含钴浓度为 11.6 mg/kg、22.8 mg/kg、8.1 mg/kg 的 3 种土壤实际样品进行 6 次重复测定，电热板法实验室内相对标准偏差范围分别为 1.9%~4.1%、1.7%~4.5%、3.2%~9.1%，实验室间相对标准偏差为 9.3%、7.1%、18.6%，重复性限分别为 1.1 mg/kg、2.1 mg/kg、1.2 mg/kg，再限性限分别为 3.2 mg/kg、4.9 mg/kg、4.3 mg/kg；微波法实验室内相对标准偏差范围分别为 2.3%~4.7%、1.5%~5.4%、3.2%~5.0%，实验室间相对标准偏差

分别为 8.2%、9.4%、16.9%，重复性限分别为 1.1 mg/kg、2.2 mg/kg、1.0 mg/kg，再现性限分别为 2.8 mg/kg、6.3 mg/kg、3.9mg/kg。

6 家实验室分别对含钴浓度为 24.0 mg/kg、12.0 mg/kg、17.4 mg/kg 的 3 种沉积物实际样品进行 6 次重复测定，电热板法实验室内相对标准偏差范围分别为 1.2%~4.0%、1.2%~5.7%、1.7%~5.5%，实验室间相对标准偏差分别为 5.8%、11.7%、9.6%，重复性限分别为 2.0 mg/kg、1.3 mg/kg、1.6 mg/kg，再现性限分别为 4.4 mg/kg、4.1 mg/kg、4.7 mg/kg；微波法实验室内相对标准偏差范围分别为 1.6%~4.9%、2.6%~5.5%、1.3%~6.4%，实验室间相对标准偏差分别为 7.3%、11.4%、10.7%，重复性限分别为 1.8 mg/kg、1.2 mg/kg、2.0 mg/kg，再现性限分别为 5.2 mg/kg、4.0 mg/kg、5.5 mg/kg。具体数据见表 3-4-1，3-4-2。

4.3 方法准确度

6 家实验室分别对 GSS-9 和 GSS-5 两种土壤有证标准物质进行 6 次重复测定，电热板法相对误差范围分别为-9.3%~8.6%、-10.8%~4.2%，相对误差最终值分别为-1.8%±14.8%、-0.1%±12.2%；微波法相对误差范围分别为-7.1%~6.4%、-7.9%~6.7%，相对误差最终值分别为-0.2%±9.2%、-1.6%±10.4%。

6 家实验室分别对 GSD-7a 和 GSD-11 两种沉积物有证标准物质进行 6 次重复测定，电热板法相对误差范围分别为-2.6%~0.7%、-4.7%~4.8%，相对误差最终值分别为-1.1%±2.6%、-1.6%±9.0%；微波法相对误差范围分别为-2.6%~2.7%、-4.7%~5.9%，相对误差最终值分别为 0.03%±3.6%、-1.8%±9.0%。

6 家实验室对含钴浓度为 8.1 mg/kg、22.8 mg/kg 的土壤统一样品进行了加标分析测定，电热板法加标回收率范围分别为：92.5%~102%、85.0%~111%，加标回收率的最终值分别为：97.1%±7.6%、97.4%±16.6%；微波法加标回收率范围分别为 91.0%~105%、86.7%~109%，加标回收率的最终值分别为：97.3%±9.0%、98.1%±15.0%。

6 家实验室对含钴浓度为 24.0 mg/kg、12.0 mg/kg 的沉积物统一样品进行了加标分析测定，电热板法加标回收率范围分别为：86.5%~108%、91.0%~102%，加标回收率的最终值分别为：98.9%±16.4%、95.3%±8.2%；微波法加标回收率范围分别为：93.5%~101%、83.0%~111%，加标回收率的最终值分别为：95.6%±7.4%、96.8%±19.0%。具体数据见表 3-4-3，3-4-4。

4.4 总体结论

该方法实验室内相对偏差、实验室间相对偏差、加标回收率和检出限等特性指标均达到预期要求，结果表明该方法能够满足相关环境保护标准中钴元素分析测试的需求。