

附件 11

《环境空气和废气 颗粒物中砷、硒、铋、锑的测定
原子荧光法（征求意见稿）》
编制说明

《环境空气和废气 颗粒物中砷、硒、铋、锑的测定 原子荧光
法》

标准编制组

二〇一八年十一月

项目名称：环境空气和废气 颗粒物中砷、硒、铋、锑的测定 原子荧光法

项目统一编号：881

项目承担单位：中国环境监测总站

编制组主要成员：吕天峰、阴 琨、朱红霞、袁 懋、马莉娟、齐伟红、毛雨廷、赵晓霞、李 超、朵莉娅

标准所技术管理负责人：顾闫悦

监测司统计处项目负责人：赵国华

目 录

1 项目背景	1
1.1 任务来源	1
1.2 工作过程	1
2 标准制修订的必要性分析	2
2.1 被测对象（污染物项目）的环境危害	3
2.2 相关环保标准和环保工作的需要	4
2.3 污染物分析方法的最新研究进展	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标准分析方法研究	5
3.2 国内相关分析方法研究	6
3.3 本方法和国内外方法关系	7
4 标准制修订的基本原则和技术路线	8
4.1 标准制修订的基本原则	8
4.2 标准制修订的适用范围和主要的技术内容	8
4.3 标准制修订的技术路线	9
5 方法研究报告	10
5.1 方法研究目标	10
5.2 规范性引用文件	10
5.3 方法原理	11
5.4 试剂和材料	11
5.5 仪器和设备	13
5.6 样品	14
5.7 实验部分	15
5.8 结果计算与表示	19
5.9 检出限的测定	20
5.10 方法的精密度	20
5.11 方法的准确度	21
5.12 实际样品的测定	21
5.13 质量保证和质量控制	26
5.14 废物处理	26
5.15 注意事项	26
5.16 干扰和消除	27
6 方法验证	27
6.1 验证方案	27
6.2 方法验证数据的取舍	29
6.3 方法验证结论	29
7 与开题报告的差异说明	31
8 标准实施建议	32

9 参考文献	32
附 方法验证报告.....	34

《环境空气和废气 颗粒物中砷、硒、铋、锑的测定 原子荧光法》(征求意见稿) 编制说明

1 项目背景

1.1 任务来源

2008年,原国家环境保护总局下达了《空气和废气 气相和颗粒物中砷、汞、锑、锡的测定 氢化物发生原子荧光光谱法或氢化物吸收原子荧光光谱法》项目制订计划,项目统一编号:881,新疆生产建设兵团环境监测中心站承担了该标准的编制工作。兵团站于2010年完成了标准的开题论证,经原环境保护部科技标准司批准,该标准的制订工作于2015年移交中国环境监测总站(以下简称总站),由总站承担并完成方法研究、组织验证等相关工作。

1.2 工作过程

(1) 成立标准编制小组, 查询资料, 完成开题报告

前期新疆生产建设兵团环境监测中心站接到任务后,对相关研究内容进行了资料收集,并对仪器、实验条件、方法的标准曲线等做了相应的研究,中国环境监测总站接到标准编制工作的任务后,总站立即组织安排相应的人员负责和参加该标准的制订工作,成立了标准编制组,在前期新疆生产建设兵团环境监测中心站工作基础上,对所收集资料进一步研究,确定了相关的分析试验研究方法,对所选的方法进行了初步验证,编写了开题论证报告,并开展后续的相关研究工作。

(2) 组织专家论证, 确定标准制定的技术路线和制定原则

2015年11月组织专家开题研讨,确定了标准制定的技术路线。专家委员会听取了标准主编单位所作的标准开题论证报告和标准初稿内容介绍,经讨论,形成以下论证意见:标准主编单位提供的材料齐全、内容详实完整、格式规范;标准主编单位对国内外相关标准及文献进行了充分调研;技术路线的合理可行。专家委员会通过了该标准的开题论证,提出了一些具体修改意见和建议,考虑到气相中砷、汞、锑、锡元素的分析方法并不成熟,因此建议将气相部分删除,只完成颗粒物中元素的标准分析方法编制;同时,因为汞已有多项相关分析方法标准在制订,因此将汞元素去掉,而增加了原子荧光法分析方法较成熟的硒、铋元素,并与现有的原子荧光标准名称《水质 汞、砷、硒、铋和锑的测定 原子荧光法》(HJ 694-2014)和《土壤和沉积物 汞、砷、硒、铋、锑的测定 微波消解/原子荧光法》(HJ 680-2013))相一致,将《空气和废气 气相和颗粒物中砷、汞、锑、锡的测定 氢化物发生原子荧光光谱法或氢化物吸收原子荧光光谱法》更名为《空气和废气 颗粒物中砷、硒、锑、铋、锡的

测定 原子荧光法》；并注意与已有标准的衔接。

2015 年 12 月至 2016 年 8 月，标准编制组对方法进行了进一步的研究，发现用原子荧光方法测试锡元素，其信号响应极不稳定，导致方法检出限高、精密度差、准确度低，因此，2016 年 9 月组织专家研讨，经讨论，形成以下意见：原方法中锡不适合采用原子荧光方法，建议删除本方法中目标元素锡，增加了元素汞；注意采样与前处理方法与现有标准的衔接，标准名称确定为《空气和废气 颗粒物中汞、砷、硒、铋和锑的测定 原子荧光法》，与现有的原子荧光相关标准中的目标物保持了一致。

(3) 研究建立标准方法，进行标准方法论证及验证工作

2016 年 9 月至 2017 年 3 月标准编制组按照计划，结合论证意见以及其他标准制定要求，进一步开展研究并建立标准方法，初步完成了标准方法文本，并准备开展方法验证工作。2017 年 4 月至 2017 年 7 月，根据《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168) 的要求，组织有资质的 6 家实验室进行实验方法的验证。2017 年 8~9 月进行各类试验数据的汇总和整理分析等工作，并完成《空气和废气 颗粒物中汞、砷、硒、铋和锑的测定 原子荧光法》方法验证报告的编写。

(4) 编制标准征求意见稿和编制说明

2017 年 9~10 月，汇总统计验证数据，编写《空气和废气 颗粒物中汞、砷、硒、铋、锑的测定 原子荧光法》的征求意见稿及编制说明。

(5) 召开标准征求意见稿技术审查会

2018 年 6 月召开了标准征求意见稿技术审查会，对标准内容进行了技术审查，提出意见如下：将标准名称改为《环境空气和废气 颗粒物中砷、硒、铋、锑的测定 原子荧光法》，完善方法原理、干扰和消除内容及试样空白的表述，核实方法检出限、修改结果计算公式，修改精密度有效数字的保留位数和单位，对文本内容进一步修改和完善。

2 标准制修订的必要性分析

空气颗粒物中砷、硒、铋、锑测定方法较多^[1-8]，也有相应的国家环境标准，但采用氢化物发生原子荧光光谱法测定空气颗粒物中的砷、硒、铋、锑，目前尚未形成统一的标准方法，原子荧光光谱法具有操作简便、灵敏度高、干扰少、检出限低、选择性好、线性范围宽、仪器价格低廉等特点，因此开展此项目研究具有重要现实意义。本标准的制订有利于规范该项目的标准监测分析方法，可为我国环境监测分析方法环境空气颗粒物气中砷、硒、铋、锑测定提供统一的、规范化的技术准则和依据，确保分析结果的准确性和可比性，推动我国环境监测工作的不断发展。砷、硒、铋、锑是当今重要大气污染物，也是环境监测的重要分析项目。因此，尽快建立本标准分析方法也显得非常重要。

2.1 被测对象（污染物项目）的环境危害

（1）污染物项目的基本理化性质

砷，化学式 As，分子量 74.92，熔点 817℃，加热到 613℃直接升华，是一种类金属。砷在地壳中的含量约 0.0005%，主要以硫化物的形式存在，有三种同素异形体：黄砷、黑砷、灰砷。此元素剧毒，且无臭无味。砷可与 O₂、S、X₂ 等直接化合成三价化合物，和 F₂ 反应有五价化合物生成。与碱金属、碱土金属反应不与盐酸反应，可与氧化性酸反应。

硒，化学式 Se，分子量 78.96，熔点 221℃，沸点 684.9℃，是一种化学元素，化学符号是 Se，在化学元素周期表中位于第四周期 VIA 族，是一种非金属。硒单质是红色或灰色粉末，带灰色金属光泽的准金属。硒在空气中燃烧发出蓝色火焰，生成二氧化硒。与氢、卤素直接作用，与金属能直接化合，生成硒化物。不能与非氧化性的酸作用，但它溶于浓硫酸、硝酸和强碱中。硒经氧化作用得到二氧化硒。溶于水的硒化氢能使许多重金属离子沉淀成为微粒的硒化物。硒与氧化态为+1 的金属可生成两种硒化物，即正硒化物和酸式硒化物。正的碱金属和碱土金属硒化物的水溶液会使元素硒溶解，生成多硒化合物，和硫能形成多硫化物相似。

铋，化学式 Bi，分子量 208.9，熔点 271.3℃，沸点 1560℃，是柔软的金属，不纯时性脆。常温下稳定。加热到熔点以上时能燃烧，发出淡蓝色的火焰，生成三氧化二铋，铋在红热时也可与硫、卤素化合。铋不溶于水，不溶于非氧化性的酸(如盐酸)即使浓硫酸和浓盐酸，也只是在共热时才稍有反应，但能溶于王水和浓硝酸。

锑，化学式 Sb，分子量 121.75，熔点 630.74℃，沸点 1750℃，是热和电的不良导体，导热率和导电率仅为铜的 1/20 和 1/27。锑有灰锑、黑锑、黄锑和爆锑四种同素异形体。常温下只有灰锑稳定。锑性脆易碎，无延展性，但能与其他金属形成化合物。锑是一种较稳定的金属，即使在常温下潮湿的空气中也不会氧化，当温度达到 100~250℃间还不会氧化。但超过熔点的锑会着火燃烧生成 Sb₂O₃，加热到 700~800℃的熔融锑会使水分解放出氢。锑不溶于水、稀盐酸和浓氢氟酸，而溶于浓盐酸、浓硫酸和浓硝酸中。常温下锑与卤素元素激烈反应，生成相应的卤化物。

（2）污染物项目的环境危害

砷若暴露于空气中，极易被氧化成剧毒的三氧化二砷，长期接触 AS(III)会引起细胞中毒，有时会诱发恶性肿瘤，低含量的砷会引起累积中毒^[9-12]。微量硒（Se）是生物体必需的营养元素，但其有用性和致毒性之间的界限很窄，过量的硒能引起中毒，使人出现脱发、脱指甲、四肢发麻甚至偏瘫等病症。铋（Bi）是人体非必需的有毒元素，主要累积在哺乳动物的肾脏，造成病变。锑被人体吸收后会导致癌症、锡被吸收后可导致脑病，急性有机锡中毒

可导致血钾降低。当今社会随着砷、硒、铋、锑的广泛存在和广泛使用,砷、硒、铋、锑成为了最常见、危害居民健康最严重的污染物之一^[13]。特别是随着现代工农业生产的发展,砷、硒、铋、锑对环境的污染日趋严重,而且砷、硒、铋、锑都属于在常温下可以挥发的金属。因此空气中砷、硒、铋、锑浓度较大时,对人体的危害是十分大的,因此,建立空气和废气颗粒物中的砷、硒、铋、锑的测试方法具有重要的意义^[14]。

2.2 相关环保标准和环保工作的需要

《环境空气质量标准》(GB 3095-2012)、《锡、锑、汞工业污染物排放标准》(GB 30770-2014)和《危险废物焚烧污染控制标准》(GB 18484-2001)中对有组织排放源和无组织排放源中的砷、锑、锡及其化合物排放限值做了要求,但未规定所使用的方法,因此制定相关污染物监测方法有利于环境监测和环境监督管理工作的开展。见表 1。

表 1 环境标准中相关金属元素限值

元素	《环境空气质量标准》(GB3095-2012) ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	《锡、锑、汞工业污染物排放标准》 (GB 30770-2014) (mg/m^3)		《危险废物焚烧污染控制标准》 (GB 18484-2001) (mg/m^3)
	无组织	无组织	有组织/特排	有组织
砷	0.006	0.003	0.5	1
硒	-	-	-	-
铋	-	-	-	-
锑	-	0.01	1/4	4

2.3 污染物分析方法的最新研究进展

目前国内外测定颗粒物中金属元素的方法主要有原子吸收光谱法(AAS)、电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-AES)、电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)、X-射线荧光光谱法、中子活化分析法以及质子诱导X射线发射光谱法等,国内多采用AAS法和ICP-AES、ICP-MS法。

大气颗粒物的组成成分复杂,颗粒物中不同金属元素的浓度范围相差很大,在数十甚至数百个ppm至ppt级的范围内。由于需要控制的金属元素不断增加,而部分金属元素的基准浓度或控制限值都非常低,传统的分析方法如ICP-MS技术对砷、硒、铋、锑等金属元素往往无法满足相应的控制限值要求,必须与石墨炉原子吸收(GF-AAS)和冷原子吸收(CV-AAS)技术结合使用才能达到大部分金属元素的分析要求。

原子荧光是一种重金属元素分析技术,对砷、硒、铋、锑等金属元素具有灵敏度高、

检出限低、分析过程快捷、分析取样量少等优点，测定分析物浓度可低至纳克/升（ng/L）或万亿分之几（ppt）的水平，在很大程度上可以取代 ICP-AES、GF-AAS 和 CV-AAS 等方法，故在国内外已得到较为广泛的应用，基于该方法较其他几种方法具有明显的优越性。

颗粒物样品的预处理方法对测定结果有较大的影响，目前国内外相关方法主要有常压消解法、高压消解法、硫酸-灰化法及索氏提取法等，其中常压消解法（多为电热板消解）和高压消解法（多为微波消解）应用较为广泛。微波消解法具有仪器设备简单、操作容易、试剂用量少、精密度好、准确度高等优点，是颗粒物中金属元素测定较理想的前处理方法；电热板消解法若精心操作，防止玷污，也是简单易行的前处理方法。

3 国内外相关分析方法研究

3.1 主要国家、地区及国际组织相关标准分析方法研究

原子荧光理论于 1859 年 Kirchhoof 研究太阳光谱时开始研究的[15]，1902 年 Wood 等首先观测到了钠的原子荧光^[16]。我国原子荧光的理论和应用研究始于 20 世纪 70 年代，而今原子荧光光谱分析在我国得到普及和推广，已经建立了卫生防疫、冶金、食品、化妆品、水质分析等系统的国家标准以及一批部标、行标和地方标准。但在国际标准中原子荧光法也有一些应用[17-21]，但应用较少。

美国 EPA 方法 29 中，测定固定源中排放的重金属，主要采用探头收集在过滤器上，然后使用酸性溶液消解，汞采用冷原子荧光法进行测定，其他元素采用 ICP-MS 进行分析。

ISO11041-1996^[22]中采用氢化法和原子吸收光谱法测定车间空气中砷、砷化合物悬浮粒子和三氧化二砷蒸汽。本标准通过采样仪器，纤维素酯滤膜法和候补纸垫浸渍碳酸钠收集可吸入的空气中的微粒。规定了确定工作场所空气中颗粒砷和砷化合物、三氧化二砷质量浓度，使用流动注射氢化物发生原子吸收光谱测定。这个方法不适于在水和酸中的金属砷。适用于确定质量浓度的约 100 ng 到 125 g 砷的样品。

ISO 15202-3-2004 车间空气等离子体原子发射光谱法对颗粒物中金属及非金属的测定规定了对金属质量浓度的测定方法和通用工作场所空气中非金属使用电感耦合等离子体原子发射光谱（ICP - AES）和给出了解决方案的样品分析的要求和试验方法。

国外标准大多以方法指南类为主，如 ISO 15202-3(2002)工作场所空气-悬浮颗粒物中金属和类金属的测定-电感耦合等离子原子发射光谱（ICP-OES）法，第 3 部分：分析测试。其特点是标准给出了建立方法的原则，实验室有更多自主权建立测试方法。国内以操作规程类为主，如 GB/T 5750.6-2006《生活饮用水标准检验方法 金属指标》（ICP-OES 法），《固体废

物 痕量金属元素的测定 电感耦合等离子体发射光谱法》。国外标准具体内容见表 2。

表 2 国外颗粒物测定方法标准一览表

标准编号	标准名称	标准内容
Method IO-3.1	Selection, Preparation and Extraction of Filter Material	滤膜材质的选择、制备和消解方法。
Method IO-3.2	Determination of Metals in Ambient Particulate Matter Using Atomic Absorption (AA) Spectroscopy	用原子吸收光谱法测定大气颗粒物中的金属元素。
Method IO-3.3	Determination of Metals in Ambient Particulate Matter Using X-Ray Fluorescence (XRF) Spectroscopy	用X射线荧光光谱法测定大气颗粒物中的金属元素。
Method IO-3.4	Determination of Metals in Ambient Particulate Matter Using Inductively Coupled Plasma (ICP) Spectroscopy	用电感耦合等离子体光谱法测定大气颗粒物中的金属元素。
Method IO-3.5	Determination of Metals in Ambient Particulate Matter Using Inductively Coupled Plasma/Mass Spectrometry (ICP/MS)	用电感耦合等离子体质谱法测定大气颗粒物中的金属元素
Method IO-3.6	Determination of Metals in Ambient Particulate Matter Using Proton Induced X-Ray Emission (PIXE) Spectroscopy	用质子诱导X射线发射光谱法测定大气颗粒物中的金属元素。
Method IO-3.7	Determination of Metals in Ambient Particulate Matter Using Neutron Activation Analysis (NAA) Gamma Spectrometry	用中子活化分析 γ 光谱法测定大气颗粒物中金属元素。
ISO/DIS 30011	Workplace air – Determination of metals and metalloids in airborne particulate matter by inductively coupled plasma mass spectrometry	用电感耦合等离子体质谱法测定大气颗粒物中金属和非金属。
ISO 15202-2	Workplace air – Determination of metals and metalloids in airborne particulate matter by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry –Part 2: Sample preparation	大气颗粒物样品的预处理方法。
ISO 15202-3:	Workplace air – Determination of metals and metalloids in airborne particulate matter by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry –Part 3: Analysis	用电感耦合等离子体原子发射光谱法测定大气颗粒物中的金属和非金属。

3.2 国内相关分析方法研究

目前与大气颗粒物中金属元素分析方法相关的国内标准方法见表 3-1 和表 3-2。

从表 3 和表 4 中可以看出，目前国内现行的大气颗粒物中金属元素的分析方法标准均是以原子吸收分光光度法和分光光度法、ICP 法和 ICP-MS 法等分析手段，原子荧光法只是测定水、土壤和沉积物中汞、砷、硒、铋、锑，原子荧光法测定空气中颗粒物砷、硒、铋、锑的方法在国内标准上尚属空白。

表 3-1 国内相关标准方法—现行标准

标准编号	标准名称	标准内容
HJ/T 65-2001	大气固定污染源 锡的测定 石墨炉原子吸收分光光度法	适用于大气固定污染源有组织 和无组织排放中锡及其化合物的 测定。
HJ 540-2016	固定污染源废气 砷的测定 二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法	适用于固定污染源废气中以颗粒 物形态存在的砷及其化合物的 测定。
HJ 541-2009	黄磷生产废气 气态砷的测定 二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法（暂行）	适用于黄磷生产废气中气态砷 的测定。
HJ 657-2013	空气和废气 颗粒物中铅等金属元素的测定 电感耦合等离子体质谱法	适用于环境空气 PM _{2.5} 、PM ₁₀ 、 TSP 以及无组织排放和污染源 废气颗粒物中的铅等金属元素 的测定。
HJ 777-2015	空气和废气 颗粒物中金属元素的测定 电感耦合等离子体发射光谱法	适用于环境空气 PM _{2.5} 、PM ₁₀ 、 TSP 以及无组织排放和污染源 废气颗粒物中的银等金属元素 的测定。
HJ 680-2013	土壤和沉积物 汞、砷、硒、铋、锑的测定 微波消解/原子荧光法	适用于土壤和沉积物中汞、 砷、硒、铋、锑的测定
HJ 694-2014	水质 汞、砷、硒、铋和锑的测定 原子荧光法	适用于水质中汞、砷、硒、铋 和锑的测定
HJ 702-2014	固体废物 汞、砷、硒、铋、锑的测定 微波消解/原子荧光法	适用于固体废物中汞、砷、 硒、铋、锑的测定
HJ 830-2017	环境空气 颗粒物中无机元素的测定 波长色散 X 射线荧光光谱法	适用于环境空气中无机元素的 测定
HJ 829-2017	环境空气 颗粒物中无机元素的测定 能量色散 X 射线荧光光谱法	适用于环境空气中无机元素的 测定

表 3-2 国内相关标准方法—正在制修订中

项目统一编号	项目名称
1207.38	空气和废气 砷及其化合物的测定 二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法（修订暂行方法）

3.3 本方法和国内外方法关系

由于尚未发现与本标准相同的标准，目前，国内实验室使用的原子荧光计绝大多数为我国生产的仪器，原子荧光光谱法技术我国明显领先于国外。同时，相关原子荧光光谱法方法标准国内的为多。所以目前国内相关分析方法的研究为此标准的方法制定提供了必不可少的参考价值^[23-26]，对此标准方法的选择与制定奠定了基础。因此，本标准预处理方面主要参考了《空气和废气 颗粒物中铅等金属元素的测定 电感耦合等离子体质谱法》（HJ 657-2013）和《空气和废气 颗粒物中金属元素的测定 电感耦合等离子体发射光谱法》（HJ 777-2015），主要是采用等速采样，将颗粒物中砷、硒、铋、锑收集到滤膜或滤筒上，所采集的样品用混合酸消解处理。分析测试方面主要参照原子荧光相关标准《水质 汞、砷、硒、铋和锑的测定 原子荧光法》（HJ 694-2014）和《土壤和沉积物 汞、砷、硒、铋、锑的测定 微波消解/原子荧光法》（HJ 680-2013），通过酸性介质，样品中的砷、硒、铋、锑被硼氢化钾还原成为

气态氢化物，再运用原子荧光光谱仪进行测量。本文通过对样品的前处理、仪器条件（负高压、空心阴极灯电流、载气流量、屏蔽气流量等）进行实验验证，确定最佳的实验条件，然后对空气样品进行分析，建立环境空气和废气颗粒物中砷、硒、铋、锑的监测方法。

本标准与已有分析标准《空气和废气 颗粒物中铅等金属元素的测定 电感耦合等离子体质谱法》（HJ 657-2013）和《空气和废气 颗粒物中金属元素的测定 电感耦合等离子体发射光谱法》（HJ 777-2015）在目标元素、检出限、前处理、检测方法和实际应用情况进行了比较，具体参见表 4。

表 4 与已有分析标准比较情况

标准名称	目标元素	检出限	前处理方法	检测方法	实际应用
《空气和废气 颗粒物中铅等金属元素的测定 电感耦合等离子体质谱法》	24 种金属元素	空气：0.02~0.8 ng/m ³ 废气：0.006~0.2μg/m ³	微波消解和 电热板	电感耦合等 离子体质谱 法	省、市级监测 部门多数配置 相关仪器
《空气和废气 颗粒物中金属元素的测定 电感耦合等离子体发射光谱法》	24 种金属元素	空气：4~6 ng/m ³ 废气：0.8~2μg/m ³	微波消解和 电热板	电感耦合等 离子体光谱 法	省、市级监测 部门多数配置 相关仪器
《空气和废气 颗粒物中砷、硒、铋、锑的测定 原子荧光法》	4 种无机元素	空气：0.1~0.8 ng/m ³ 废气：0.05~0.5μg/m ³	微波消解和 电热板	原子荧光法	省、市、县级 监测部门多数 配置相关仪器

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

本标准依据《国家环境保护标准制修订工作管理办法》（国环规科技〔2017〕1号）、《标准化工作导则》（GB/T 1.1-2000）、《标准编写规则第 4 部分：化学分析方法》（GB/T 20001.4-2001）及《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）的要求，国内同行业已使用的较成熟的参考文献。标准制（修）订的基本原则如下：

- （1）方法的检出限和测定范围满足相关环保标准和环保工作的要求。
- （2）方法准确可靠，满足各项方法特性指标的要求。
- （3）方法具有普遍适用性，易于推广使用。

4.2 标准制修订的适用范围和主要的技术内容

4.2.1 标准的适用范围

本标准适用于环境空气和废气颗粒物中砷、硒、铋、锑的测定。本标准的主要技术内容包括样品采集、样品前处理、仪器的校准，方法的准确度、精密度和方法的验证。

4.2.2 主要技术内容

本标准实验主要是采用等速采样，将环境空气和废气颗粒物中砷、硒、铋、锑采集到滤膜或滤筒上，所采集的样品用混合酸消解处理，通过酸性介质，样品中的砷、硒、铋、锑被硼氢化钾还原成为气态氢化物，再运用原子荧光光谱仪进行测量。

4.3 标准制修订的技术路线

本标准的制定工作将依据《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168-2010)的要求来严格执行。首先对国内外的分析方法进行调研，分析标准建立的可行性，然后将通过一系列实验建立完善样品采集方法、样品分析条件、完成特性指标参数及质量保证和质量控制等内容，并进行方法验证，见图 1。

(1) 查阅国内外关于“原子荧光法测定颗粒物中砷、硒、铋、锑”的文献资料，确定本项目的研究内容、技术路线及关键环节，编写“项目研究可行性方案”。

(2) 组织专家论证，确定技术路线，拟定实验方案；

(3) 进行验证试验；

(4) 编写标准的征求意见稿和编制说明；

(5) 对征求的意见进行汇总，编制标准的送审稿和编制说明；

(6) 送审稿经审查合格后，提交标准的报批稿和编制说明；

(7) 报批稿经审查合格后发布。

技术路线图如图 1 所示。

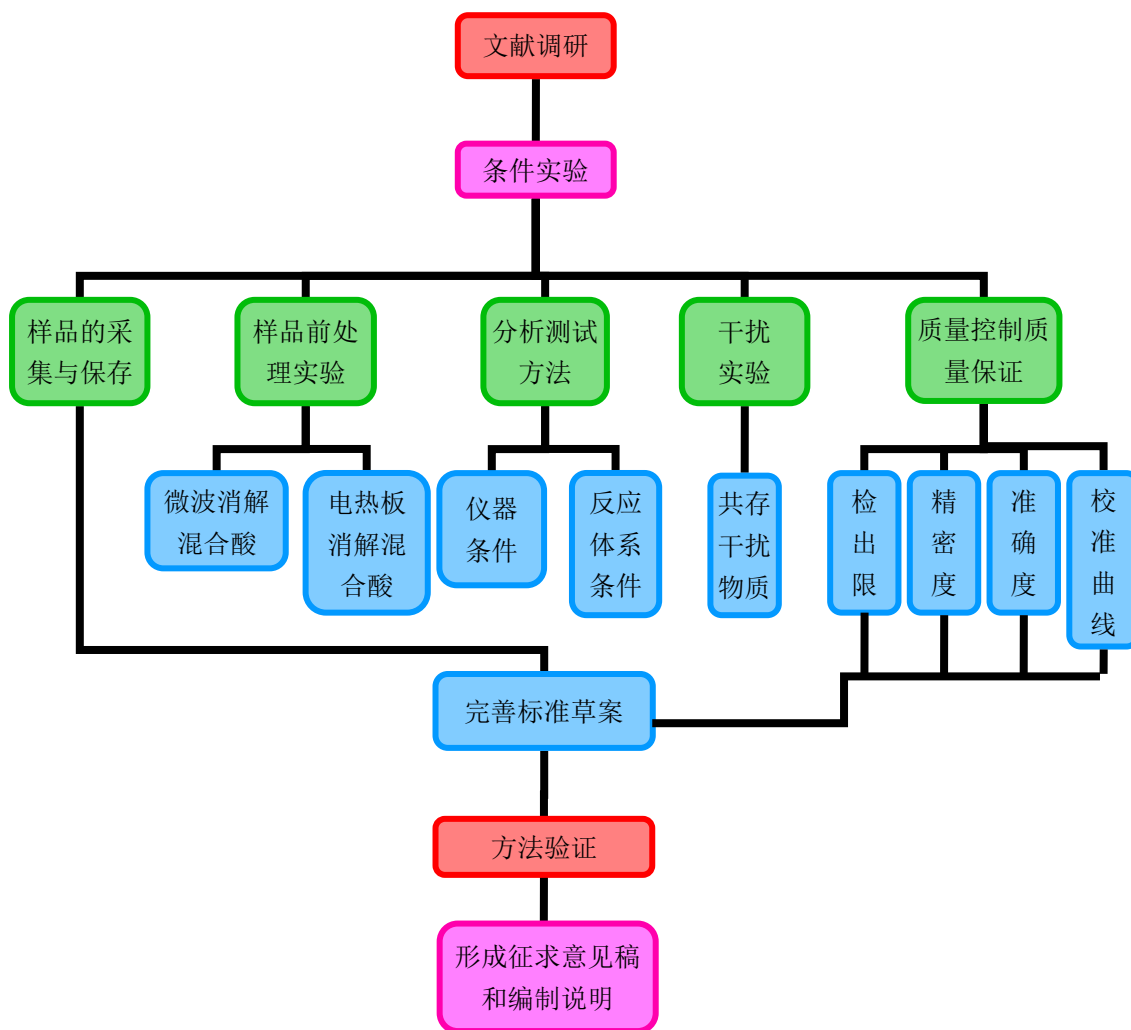


图 1 技术路线图

5 方法研究报告

5.1 方法研究目标

本标准建立了环境空气和废气颗粒物中砷、硒、铋、锑原子荧光测定法，适用环境空气、固定污染源有组织排放废气和无组织排放监控点空气颗粒物中的砷、硒、铋、锑的测定。

5.2 规范性引用文件

- GB 16297 大气污染物综合排放标准
- GB/T 16157 固定污染源排气中颗粒物测定与气态污染物采样方法
- HJ 194 环境空气质量手工监测技术规范
- HJ 664 环境空气质量监测点位布设技术规范（试行）
- HJ/T 48 烟尘采样器技术条件
- HJ/T 55 大气污染物无组织排放监测技术导则
- HJ/T 374 总悬浮颗粒物采样器技术要求及检测方法
- HJ/T 397 固定源废气监测技术规范

5.3 方法原理

用滤膜或滤筒采集环境空气、无组织排放监控点空气和固定污染源有组织排放废气中颗粒物，采集的样品经混合酸消解（在消解液中加入硫脲-抗坏血酸溶液，将高价砷和锑还原为三价砷和锑）后，导入原子荧光光谱仪。

经预处理后的试液在酸性条件的硼氢化钾（或硼氢化钠）还原作用下，生成砷化氢、硒化氢、铋化氢、锑化氢气体，氢化物在氩氢火焰中形成基态原子，在元素灯（砷、硒、铋、锑）发射光的激发下产生原子荧光，在一定浓度范围内原子荧光强度与试液中被测元素的含量成正比。

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的分析纯试剂，实验用水为新制备的去离子水或蒸馏水。

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

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

5.4.3 氢氧化钾（KOH）。

5.4.4 硼氢化钾（ KBH_4 ）。

5.4.5 硫脲（ $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$ ）。

5.4.6 抗坏血酸（ $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ ）。

5.4.7 三氧化二砷（ As_2O_3 ）：优级纯。

5.4.8 硒粉：高纯（质量分数 99.99%以上）。

5.4.9 铋：高纯（质量分数 99.99%以上）。

5.4.10 三氧化二锑（ Sb_2O_3 ）：优级纯。

5.4.11 盐酸溶液：5+95

5.4.12 硝酸-盐酸混合溶液

于约 500 ml 实验用水中加入 55.5 ml 硝酸（5.4.2）及 167.5 ml 盐酸（5.4.1），再用实验用水稀释至 1 L。

5.4.13 硼氢化钾溶液： $\rho(\text{硼氢化钾})=20\text{ g/L}$

称取 0.5 g 氢氧化钾（5.4.3）放入盛有 100 ml 实验用水的烧杯中，玻璃棒搅拌至完全溶解后，再加入 2.0 g 硼氢化钾（5.4.4），搅拌溶解。用时现配，用于测定砷、硒、铋、锑。

注：硼氢化钾溶液也可以用氢氧化钠、硼氢化钠配置硼氢化钠溶液。

5.4.14 硫脲-抗坏血酸混合溶液

称取硫脲（5.4.5）、抗坏血酸（5.4.6）各 10 g，用 100 ml 实验用水溶解，混匀，用时现配。

5.4.15 砷 (As) 标准溶液

5.4.15.1 砷标准贮备液: $\rho(\text{As}) = 100.0 \text{ mg/L}$

称取 0.1320 g 经过 105°C 干燥 2 h 的三氧化二砷 (5.4.7) 溶解于 5 ml 1 mol/L 氢氧化钠溶液中, 用 1 mol/L 的盐酸溶液中和至酚酞红色褪去, 实验用水定容至 1000 ml, 混匀。也可购买市售有证标准溶液。

5.4.15.2 砷标准中间液: $\rho(\text{As}) = 1.00 \text{ mg/L}$

移取砷标准贮备液(5.4.15.1)5.00 ml, 置于 500 ml 的容量瓶中, 加入 100 ml 盐酸(5.4.1), 用实验用水定容至标线, 混匀。

5.4.15.3 砷标准使用液: $\rho(\text{As}) = 100.0 \mu\text{g/L}$

移取砷标准中间液(5.4.15.2)10.00 ml, 置于 100 ml 容量瓶中, 加入 20 ml 盐酸(5.4.1), 用实验用水定容至标线, 混匀。用时现配。

5.4.16 硒 (Se) 标准溶液

5.4.16.1 硒标准贮备液: $\rho(\text{Se}) = 100.0 \text{ mg/L}$

称取 0.1000 g 硒粉 (5.4.8), 置于 100 ml 烧杯中, 加 20 ml 硝酸 (5.4.2) 低温加热溶解后冷却至温室, 移入 1000 ml 容量瓶中, 用实验用水定容至标线, 混匀。也可购买市售有证标准溶液。

5.4.16.2 硒标准中间液: $\rho(\text{Se}) = 1.00 \text{ mg/L}$

移取硒标准贮备液 (5.4.16.1) 5.00 ml, 置于 500 ml 的容量瓶中, 用实验用水定容至标线, 混匀。

5.4.16.3 硒标准使用液: $\rho(\text{Se}) = 100.0 \mu\text{g/L}$

移取硒标准中间液(5.4.16.2)10.00 ml, 置于 100ml 容量瓶中, 用实验用水定容至标线, 混匀。用时现配。

5.4.17 铋 (Bi) 标准溶液

5.4.17.1 铋标准贮备液: $\rho(\text{Bi}) = 100.0 \text{ mg/L}$

称取金属铋 (5.4.9) 0.1000 g, 置于 100 ml 烧杯中, 加 20 ml 硝酸 (5.4.2), 低温加热至溶解完全, 冷却, 移入 1000 ml 容量瓶中, 用实验用水定容至标线, 混匀。也可购买市售有证标准溶液。

5.4.17.2 铋标准中间液: $\rho(\text{Bi}) = 1.00 \text{ mg/L}$

移取铋标准贮备液(5.4.17.1)5.00 ml, 置于 500 ml 的容量瓶中, 加入 100 ml 盐酸(5.4.1), 用实验用水定容至标线, 混匀。

5.4.17.3 铋标准使用液: $\rho(\text{Bi}) = 100.0 \mu\text{g/L}$

移取铋标准中间液(5.4.17.2)10.00 ml,置于100 ml容量瓶中,加入20 ml盐酸(5.4.1),用实验用水定容至标线,混匀。用时现配。

5.4.18 锑(Sb)标准溶液

5.4.18.1 锑标准贮备液: $\rho(\text{Sb})=100.0\text{ mg/L}$

称取0.1197 g经过105℃干燥2 h的三氧化二锑(5.4.10)溶解于80 ml盐酸(5.4.1)中,转入1000 ml容量瓶中,加120 ml盐酸(5.4.1),用实验用水定容至标线,混匀。也可购买市售有证标准溶液。

5.4.18.2 锑标准中间液: $\rho(\text{Sb})=1.00\text{ mg/L}$

移取锑标准贮备液(5.4.18.1)5.00 ml,置于500 ml的容量瓶中,加入100 ml盐酸(5.4.1),用实验用水定容至标线,混匀。

5.4.18.3 锑标准使用液: $\rho(\text{Sb})=100.0\text{ }\mu\text{g/L}$

移取10.00 ml锑标准中间液(5.4.18.2),置于100 ml容量瓶中,加入20 ml盐酸(5.4.1),用实验用水定容至标线,混匀。用时现配。

5.4.19 石英滤膜

对粒径大于0.3 μm 颗粒物的阻留效率不低于99%;空白滤膜中目标元素含量应小于测定下限。

5.4.20 石英滤筒

对粒径大于0.5 μm 颗粒物的阻留效率不低于99.9%;空白滤筒中目标元素含量应小于测定下限。

5.4.21 氩气: 纯度 $\geq 99.9\%$ 。

5.5 仪器和设备

5.5.1 颗粒物采样器

采集环境空气和无组织排放监控点空气,采样流量等采样过程按照《环境空气质量手工监测技术规范》(HJ 194)和《大气污染物无组织排放监测技术导则》(HJ/T 55)中颗粒物采样的要求执行。建议:大流量采样器:采样器工作点流量为1.05 m^3/min ;中流量采样器:采样器工作点流量为0.100 m^3/min 。大流量及中流量采样器的其他性能和技术指标应符合HJ/T 374的规定。

5.5.2 烟尘采样器

采集固定污染源有组织废气采样设备。采样流量等采样过程按照《固定污染源排气中颗粒物测定与气态污染物采样方法》(GB/T 16157)中颗粒物采样的要求执行。建议:烟尘采样器采样流量为20~50 L/min,其他性能和技术指标应符合HJ/T 48的规定。

5.5.3 原子荧光光谱仪应符合 GB/T 21191 的规定，具砷、硒、铋、锑的元素灯。

5.5.4 微波消解装置

5.5.4.1 微波消解仪：具有温度控制和程序升温功能，温控精度 ± 2.5 °C。

5.5.4.2 微波消解容器：聚四氟乙烯或同级材质。

5.5.4.3 旋转盘：在微波消解过程中必须使用旋转盘，以确保样品接受微波的均匀性。

5.5.5 电热板：温度可控制在 100 °C。

5.5.6 恒温水浴装置：温控精度 ± 1 °C。

5.5.7 分析天平：精度为 0.0001 g。

5.5.8 A 级玻璃量器。

5.5.9 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

5.6.1.1 样品的采集

(1) 环境空气样品

环境空气采样点的设置应符合 HJ 664 中相关要求。采样过程按照 HJ 194 中颗粒物采样的要求执行。采样之前对现场进行调查，原则上采样点应位于开阔地带，距可能扰动空气流的障碍物至少 2 m 以上；采样器应安装在距离地面 1.5 m 以上的位置；采样时间应尽量避免大风或下雨天气。当重金属浓度较低或采集 PM₁₀ (PM_{2.5}) 样品时，可适当增加采气体积，采样时应详细记录采样环境条件。

(2) 无组织排放监控点空气样品

无组织排放样品采集按照 GB 16297 和 HJ/T 55 中相关要求设置监测点位，其他同环境空气样品采集要求。

(3) 有组织排放废气样品

采样过程按照 GB/T 16157 中颗粒物采样的要求执行。将石英滤筒 (5.4.20) 装入采样管头部的滤筒夹内，连接管要尽可能短并检查系统的气密性和可靠性。将装有滤筒的采样管伸入排气筒内的采样点，采用等速采样，按照 GB/T 16157 及 HJ/T 397 确定采样布点及频次，根据重金属浓度选择适当的采样时间，同时测定温度、压力等参数。如管道内烟气温度高于需采集的相关金属元素的熔点，应采取降温措施，使进入滤筒前的烟气温度低于相关金属元素的熔点。

5.6.1.2 样品的保存

参考 USEPA Method IO-3.1、《空气和废气 颗粒物中铅等金属元素的测定 电感耦合等离子体质谱法》(HJ 657-2013)和《空气和废气 颗粒物中金属元素的测定 电感耦合等离子体发射光谱法》(HJ 777-2015)中相关样品保存条件,滤膜样品采集后将有尘面两次向内对折,放入样品盒或纸袋中保存;滤筒样品采集后将封口向内折叠,竖直放回原采样套筒中密闭保存。分析前样品保存在 15℃~30℃的环境下,最长保存 180 天。

5.7 实验部分

5.7.1 滤膜(筒)的选择

滤膜材料主要有石英膜、玻璃纤维滤膜和有机膜。为减小空白滤膜的金属含量对样品测定结果的影响,通常采用有机膜用于环境空气中大气颗粒物样品中无机元素的测定。但在使用大流量采样器时,考虑到有机膜的强度不够,易破裂,因此不宜采用;玻璃纤维滤膜,除了它的主要成分硅铝酸盐外,还含有其他杂质金属元素,而且金属元素本底含量较高,同时在使用硝酸湿法浸出时,玻璃纤维滤膜易形成糊状难分离,消解时又极易发生崩溅,其滤料的灰分含量也很高,所以也不宜采用,因此多采用石英滤膜。石英滤膜另外一个优点是一张膜样品可同时用于元素、碳质组分水溶性离子的测定。

采集废气样品用石英和玻璃纤维滤筒。玻璃纤维滤筒跟玻璃纤维滤膜类似,除了它的主要成分硅铝酸盐外,还含有其他杂质金属元素,而且金属元素本底含量较高,影响测定结果,所以也不宜采用,因此多采用石英滤筒。

表5是几种滤膜空白测定结果平均值。从表8数据可看出,玻纤滤膜和滤筒中砷、硒、铋和锑均较高。石英滤膜及滤筒空白值均明显小于玻纤滤膜及滤筒。对不同材质的空白滤膜(筒)进行本底测定,考虑到空白滤膜(筒)本底对测定结果的影响,标准编制组最后选定石英滤膜(筒)进行方法试验。

表5 滤膜和滤筒空白测定结果比较 (μg/L)

元素	石英滤膜	石英滤筒	玻纤滤膜	玻纤滤筒
砷	0.08	0.13	0.14	0.18
硒	0.11	0.12	0.33	0.32
铋	0.07	0.07	0.16	0.23
锑	0.12	0.16	0.28	0.44

5.7.2 样品预处理

5.7.2.1 消解方式

考虑到不同实验室样品预处理设施条件的不同情况,选取了目前应用十分广泛的微波消解方法和电热板消解方法进行了系统研究。根据开题专家会意见:注意采样与前处理方法与

现有标准的衔接。参照已颁布标准《空气和废气 颗粒物中铅等金属元素的测定 电感耦合等离子体质谱法》(HJ 657-2013)和《空气和废气 颗粒物中金属元素的测定 电感耦合等离子体发射光谱法》(HJ 777-2015),这两个标准的预处理方法完全一致,均为微波消解和电热板消解。

微波消解可有效节省时间,试剂用量少、具有精密度好、准确度高等优点,是目前颗粒物中金属元素测定较理想的前处理方法;电热板消解法若精心操作,防止玷污,也是简单易行的方法,且目前使用较为普遍。此外,本标准与 HJ 657-2013 和 HJ 777-2015 均是对环境空气和废气颗粒物中重金属的测定,因此参照这两个标准的预处理方法,并通过编制组实验(5.9 方法检出限、5.10 精密度、5.11 准确度、5.12 实际样品测试)和 6 家验证单位验证实验,确定了采样与前处理方法的可行性和适用性,最终确定使用微波消解方法和电热板消解方法作为前处理方法。

5.7.2.2 酸体系的选择

目前国内外用于滤膜(滤筒)样品预处理的酸体系主要包括 HNO₃、HCl、HClO₄、H₂SO₄、HF^[16-21]等。大气颗粒物的常用消解体系是混合酸,如 HNO₃-HCl, HNO₃-HClO₄, HCl-HClO₄, HNO₃-H₂O₂ 等。有时也采用含 HF 的混合酸。但含 HF 体系在彻底分解样品的同时也分解了滤膜,使空白值增高。考虑到上述因素,选择了常用的 4 种混合酸体系及石英滤膜进行了试验。

准确称取 30 mg 土壤标准物质(GSS-4)置于空白滤膜(直径为 90 mm)中制成 1 个模拟样品,共制备 8 份模拟样品,分别用 HNO₃-HCl, HNO₃-HClO₄, HCl-HClO₄, HNO₃-H₂O₂ 4 种酸体系进行预处理,然后测定其中金属元素的浓度,各平行测定 2 次,由表 6 数据可看出:在 HNO₃-HCl, HNO₃-HClO₄, HCl-HClO₄ 体系中各元素含量的均在标准样品保证值范围内,这表明这 3 个酸体系消解效果相当。而 HNO₃-H₂O₂ 体系中砷、锑含量偏低,这是因为 HNO₃-H₂O₂ 体系对硅酸盐的溶解性较差而造成的。为保证与已有标准的衔接性,参考 HJ 657-2013 和 HJ 777-2015 (均是对环境空气和废气颗粒物中重金属的测定),同时考虑到与环境条件的相似性、与原子荧光仪器条件的兼容性和可操作性,并通过实验和验证确定,标准编制组采用了 HNO₃-HCl 体系(5.4.14)。

表6 四种消解体系效果比较 (μg/L)

元素	HNO ₃ -HCl	HNO ₃ -HClO ₄	HCl-HClO ₄	HNO ₃ -H ₂ O ₂	标准样品含量
砷	58	59	54	48	58±6
硒	0.61	0.62	0.63	0.62	0.64±0.14
铋	1.07	1.05	1.16	1.03	1.04±0.13
锑	6.5	6.1	6.2	5.44	6.3±1.1

5.7.2.3 微波消解

取整张或部分滤膜样品，用陶瓷剪刀剪成小块置于消解罐中，加入 15.0 ml 硝酸-盐酸混合溶液（5.4.12），使滤膜浸没其中，加盖，置于消解罐组件中并旋紧，放到微波转盘架上。设定消解温度为 200 °C、消解持续时间为 15 分钟，开始消解。消解结束后，取出消解罐组件，冷却，把玻璃小漏斗插于 50.0 ml 容量瓶的瓶口，用滤纸将消解后溶液慢速定量过滤至容量瓶中，实验用水洗涤消解罐及沉淀，将所有洗涤液并入容量瓶中，最后用实验用水定容至标线，混匀；若滤膜样品取样量较多，可适当增加硝酸-盐酸混合溶液（5.4.12）的体积，以使滤膜浸没其中。

取整个滤筒样品，剪成小块后，加入 40.0 ml 硝酸-盐酸混合溶液（5.4.12），使滤筒浸没其中，最后定容至 100.0 ml，其他操作与滤膜样品相同。

5.7.2.4 电热板消解

取整张或部分滤膜样品，用陶瓷剪刀剪成小块置于玻璃或聚四氟乙烯烧杯中，加入 15.0 ml 硝酸-盐酸混合溶液（5.4.12），使滤膜浸没其中，盖上表面皿，在 100 °C 加热回流 2.0 小时后冷却。把玻璃小漏斗插于 50.0 ml 容量瓶的瓶口，用滤纸将消解后溶液慢速定量过滤至容量瓶中，实验用水洗涤玻璃或聚四氟乙烯烧杯及沉淀，将所有洗涤液并入容量瓶中，最后用实验用水定容至标线，混匀；若滤膜样品取样量较多，可适当增加硝酸-盐酸混合溶液（5.4.12）的体积，以使滤膜浸没其中。

取整个滤筒样品，加入 40.0 ml 硝酸-盐酸混合溶液（5.4.12），最后定容至 100.0 ml，其他操作与滤膜样品相同。

5.7.3 待测试样的制备

参照《水质 汞、砷、硒、铋和锑的测定 原子荧光法》（HJ 694-2014）和《土壤和沉积物 汞、砷、硒、铋、锑的测定 微波消解/原子荧光法》（HJ 680-2013）中相关试料准备条件，分取 5.0 ml 试液（5.7.2）置于 10 ml 比色管中，按照表 7 加入盐酸（5.4.1）、硫脲-抗坏血酸混合溶液（5.4.14），混匀。室温放置 30 min，用实验用水定容至标线，混匀。

表 7 定容 10ml 时试剂加入量

单位：ml

名称	硒、铋	砷、锑
盐酸（5.4.1）	2.0	1.0
硫脲-抗坏血酸混合溶液（5.4.14）	/	2.0

注：室温低于 15°C 时，置于 30°C 水浴中保温 20 min。

5.7.4 分析测定

5.7.4.1 原子荧光光谱仪的调试

不同型号原子荧光光谱仪的最佳工作条件不同，应按照仪器使用说明书优化。设定灯电流、负高压等参数应使仪器满足性能要求（瞬时噪声 $RSD \leq 3\%$ ；校准曲线的线性相关系数应不小于 0.999）。

原子荧光光谱仪开机预热，按照仪器使用说明书设定灯电流、负高压、载气流量、屏蔽气流量等工作参数，参考条件见表 8。

表 8 原子荧光光谱仪的工作参数

元素名称	灯电流 (mA)	负高压 (V)	原子化器温度 (°C)	载气流量 (ml/min)	屏蔽气流量 (ml/min)	灵敏线波长 (nm)
砷	40~80	230~300	200	300~400	800~900	193.7
硒	40~80	230~300	200	350~400	800~1000	196.3
铋	40~80	230~300	200	300~400	400~700	306.8
锑	40~80	230~300	200	200~400	800~1000	217.6

5.7.4.2 校准

(1) 砷校准系列

分别移取 0、0.50、1.00、2.00、4.00、5.00 ml 砷标准使用液（5.4.15.3）于 50 ml 容量瓶中，分别加入 5.0 ml 盐酸（5.4.1）、10.0 ml 硫脲-抗坏血酸混合溶液（5.4.14），室温放置 30 min（室温低于 15°C 时，置于 30°C 水浴中保温 20 min），用实验用水定容至标线，混匀。

(2) 硒校准系列

分别移取 0、0.50、1.00、2.00、3.00、4.00、5.00 ml 硒标准使用液（5.4.16.3）于 50 ml 容量瓶中，分别加入 10.0 ml 盐酸（5.4.1），室温放置 30 min（室温低于 15°C 时，置于 30°C 水浴中保温 20 min），用实验用水定容至标线，混匀。

(3) 铋校准系列

分别移取 0、0.50、1.00、2.00、3.00、4.00、5.00 ml 铋标准使用液（5.4.17.3）于 50 ml 容量瓶中，分别加入 10.0 ml 盐酸（5.4.1），室温放置 30 min（室温低于 15°C 时，置于 30°C 水浴中保温 20 min），用实验用水定容至标线，混匀。

(4) 锑校准系列

分别移取 0、0.50、1.00、2.00、3.00、4.00、5.00 ml 锑标准使用液（5.4.18.3）于 50 ml 容量瓶中，分别加入 5.0 ml 盐酸（5.4.1）、10.0 ml 硫脲-抗坏血酸混合溶液（5.4.14），室温放置 30 min（室温低于 15°C 时，置于 30°C 水浴中保温 20 min），用实验用水定容至标线，混匀。

砷、硒、铋、锑的校准系列溶液浓度见表 9。

表 9 各元素校准系列溶液浓度

单位 $\mu\text{g/L}$

元素	标准系列					
	0.00	1.00	2.00	4.00	8.00	10.00
砷	0.00	1.00	2.00	4.00	8.00	10.00
硒	0.00	1.00	2.00	4.00	8.00	10.00
铋	0.00	1.00	2.00	4.00	8.00	10.00
锑	0.00	1.00	2.00	4.00	8.00	10.00

5.7.4.3 校准曲线的建立

以硼氢化钾溶液（5.4.13）为还原剂、5+95 盐酸溶液（5.4.11）为载流，由低浓度到高度顺次测定砷、硒、铋、锑校准系列标准溶液的原子荧光强度。以原子荧光强度为纵坐标，以相应元素的质量浓度为横坐标，建立校准曲线。

5.7.4.4 测定

将制备好的试料导入原子荧光光谱仪中，按照与校准曲线的建立（5.7.4.3）相同仪器工作条件进行测定。如果被测元素浓度超过校准曲线浓度范围，应稀释后重新进行测定。

5.7.5 空白实验

空白试验包括试剂空白和滤膜（或滤筒）空白。试剂空白用实验用水代替样品，按照 5.7.2 和 5.7.4 相同的步骤进行实验室空白值的测定。滤膜（或滤筒）空白取与样品相同批号、相同面积的空白滤膜（或滤筒），按照 5.7.2 和 5.7.4 相同的步骤测定滤膜（或滤筒）空白值。

5.8 结果计算与表示

5.8.1 环境空气、无组织排放监控点空气中砷、硒、铋、锑含量的计算公式：

$$\rho_I = \frac{(\rho_i - \rho_0) \times V \times V_2 \times 10^{-3} \times n}{V_a \times V_1} \quad (1)$$

式中： ρ_I —颗粒物中目标元素的质量浓度， $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ；

ρ_i —试样中目标元素的浓度， $\mu\text{g}/\text{L}$ ；

ρ_0 —空白试样中目标元素的浓度， $\mu\text{g}/\text{L}$ ；

V —消解液的定容体积，ml；

V_1 —分取消解液的体积，ml；

V_2 —分取后试样的定容体积，ml；

n —滤纸切割的份数。若为小张圆滤膜，消解时取整张，则 $n=1$ ；若为大张滤膜，消解时取八分之一，则 $n=8$ ；

V_a —实际采样体积， m^3 。

5.8.2 固定污染源有组织排放废气中砷、硒、铋、锑含量的计算公式：

$$\rho_I = \frac{(\rho_i - \rho_0) \times V \times V_2 \times 10^{-3}}{V_s \times V_1} \quad (2)$$

式中： ρ_I —颗粒物中目标元素的质量浓度， $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ；

ρ_i —试样中目标元素的浓度, $\mu\text{g/L}$;

ρ_0 —空白试样中目标元素的浓度, $\mu\text{g/L}$;

V —消解液的定容体积, ml ;

V_1 —消解液的体积, ml ;

V_2 —分取后试样的定容体积, ml ;

V_s —标准状态下干烟气的采样体积, m^3 。

5.8.2 结果表示

测定结果小数点后保留位数与检出限一致, 最多保留三位有效数字。

5.9 检出限的测定

按照样品分析的全部步骤, 对全程空白进行测定, 对空白滤膜(直径为 90 mm)和空白滤筒进行不同方法消解(微波消解和电热板消解), 平行测定 7 次, 按 HJ 168-2010 公式计算方法检出限。对全程空白中未检出的金属元素, 取浓度为估计方法检出限的 2~5 倍的空白加标样品进行测定(其中硒的检出限为测定浓度为 1.00 $\mu\text{g/L}$ 的空白加标样品而得, 铊的检出限为测定浓度为 1.00 $\mu\text{g/L}$ 的空白加标样品而得, 其余元素的检出限为测定实验室全程空白而得), 按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168-2010) 计算方法检出限。本实验室各金属元素的方法检出限测定结果见表 10。

表 10 本实验室各金属元素的方法检出限测定结果

元素	滤膜检出限 ($\mu\text{g/L}$)		滤筒检出限 ($\mu\text{g/L}$)	
	电热板消解法	微波消解法	电热板消解法	微波消解法
砷	0.28	0.23	0.31	0.30
硒	0.35	0.32	0.45	0.42
铊	0.41	0.42	0.46	0.41
锑	0.45	0.41	0.54	0.45

5.10 方法的精密度

5.10.1 环境空气颗粒物标准物质模拟样品

分别称取 10 mg、30 mg、60 mg 土壤标准物质(GSS-4)置于空白滤膜(直径为 90 mm)中制成 1 个模拟样品, 各制备 12 个模拟样品, 分别用微波消解法和电热板消解法进行预处理, 然后测定其中金属元素的浓度, 各平行测定 6 次, 微波消解法的相对标准偏差在 3.8%~8.9% 之间, 电热板消解法的相对标准偏差在 2.6%~10% 之间, 精密度良好。所得结果见表 11-1 至 11-6。

5.10.2 废气颗粒物模拟样品

准确称取 10 mg、30 mg、60 mg 飞灰置于空白滤筒中制成 1 个废气滤筒模拟样品，各制备 12 个模拟样品，分别用微波消解法和电热板消解法进行预处理，然后测定其中金属元素的浓度，各平行测定 6 次，微波消解法的相对标准偏差在 3.1%~11%之间，电热板消解法的相对标准偏差在 2.7%~17%之间，精密度良好。所得结果见表 12-1 至 12-6。

（注：飞灰由国家环境分析测试中心提供。）

5.10.3 环境空气颗粒物实际样品

采集一张 TSP 滤膜样品，均分成 12 份，分别用微波消解法和电热板消解法进行预处理，然后测定其中金属元素的浓度，微波消解法的相对标准偏差在 2.4%~11%之间，电热板消解法的相对标准偏差在 2.6%~10%之间，精密度良好。所得结果见表 13-1、13-2。

5.11 方法的准确度

由于无市售的颗粒物标准物质和质控滤膜，本环节的验证，采用土壤标准物质，称取 30 mg 土壤标准物质（GSS-4）置于空白滤膜（直径为 90 mm）和空白滤筒中制成 1 份样品，各制备 12 份，用微波消解法和电热板消解法进行预处理，各元素的相对误差在 -5.6%~9.4%（微波消解法）、-7.3%~5.1%（电热板消解法）之间，准确度良好。所得结果见表 14-1、14-2、14-3、14-4。

5.12 实际样品的测定

将本方法应用于环境空气实际样品（TSP）和污染源实际样品的测定，结果见表 15。

注：实际样品测定时所用预处理方法为微波消解法，表 15 中的数据为标准编制单位的测定结果。

表 11-1 精密度测试数据表（空气颗粒物标准物质模拟样品滤膜、微波消解）

平行号		滤膜（10 mg 标样）			
		砷	硒	铋	锑
测定结果 ($\mu\text{g/g}$)	1	56.1	0.421	1.05	7.61
	2	54.2	0.442	0.946	6.57
	3	53.3	0.459	1.05	7.07
	4	56.9	0.539	1.02	7.89
	5	52.7	0.302	1.07	7.50
	6	51.7	0.515	1.06	7.65
平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{g/g}$)		54.1	0.517	0.756	1.03
标准样品含量 μ ($\mu\text{g/g}$)		58 ± 6	0.64 ± 0.14	1.04 ± 0.13	6.3 ± 1.1
标准偏差 S_i ($\mu\text{g/g}$)		3.23	0.044	0.055	0.046
相对标准偏差 RSD_i (%)		6.0	8.6	7.3	4.5

表 11-2 精密度测试数据表（空气颗粒物标准物质模拟样品滤膜、电热板消解）

平行号		滤膜（10 mg 标样）			
		砷	硒	铋	锑
	1	55.1	0.411	0.949	7.51

测定结果 ($\mu\text{g/g}$)	2	54.8	0.492	0.944	6.52
	3	55.3	0.456	0.977	7.17
	4	58.9	0.549	0.922	7.29
	5	51.7	0.502	0.923	7.53
	6	51.6	0.514	0.976	7.65
平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{g/g}$)		54.5	0.487	0.949	7.28
标准样品含量 μ ($\mu\text{g/g}$)		58 \pm 6	0.64 \pm 0.14	1.04 \pm 0.13	6.3 \pm 1.1
标准偏差 S_i ($\mu\text{g/g}$)		2.71	0.048	0.024	0.410
相对标准偏差 RSD_i (%)		5.0	9.9	2.6	5.6

表 11-3 精密度测试数据表（空气颗粒物标准物质模拟样品滤膜、微波消解）

平行号		滤膜（加 30 mg 标样）			
		砷	硒	铋	锑
测定结果 ($\mu\text{g/g}$)	1	51.5	0.516	1.08	7.82
	2	52.6	0.568	0.931	7.66
	3	58.3	0.581	0.963	7.13
	4	56.3	0.574	1.09	7.06
	5	52.1	0.496	1.06	6.81
	6	55.9	0.597	0.965	6.55
平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{g/g}$)		54.4	0.560	1.01	7.17
标准样品含量 μ ($\mu\text{g/g}$)		58 \pm 6	0.64 \pm 0.14	1.04 \pm 0.13	6.3 \pm 1.1
标准偏差 S_i ($\mu\text{g/g}$)		2.76	0.041	0.072	0.492
相对标准偏差 RSD_i (%)		5.1	7.2	6.9	6.8

表 11-4 精密度测试数据表（空气颗粒物标准物质模拟样品滤膜、电热板消解）

平行号		滤膜（加 30 mg 标样）			
		砷	硒	铋	锑
测定结果 ($\mu\text{g/g}$)	1	50.5	0.630	1.11	7.78
	2	58.3	0.518	0.911	7.75
	3	59.6	0.587	0.968	7.43
	4	51.3	0.592	1.07	7.04
	5	50.1	0.504	1.04	6.65
	6	54.9	0.617	0.905	6.45
平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{g/g}$)		54.1	0.571	1.00	7.21
标准样品含量 μ ($\mu\text{g/g}$)		58 \pm 6	0.64 \pm 0.14	1.04 \pm 0.13	6.3 \pm 1.1
标准偏差 S_i ($\mu\text{g/g}$)		4.13	0.053	0.091	0.622
相对标准偏差 RSD_i (%)		7.6	9.0	8.6	8.6

表 11-5 精密度测试数据表（空气颗粒物标准物质模拟样品滤膜、微波消解）

平行号		滤膜（60mg 标样）			
		砷	硒	铋	锑
测定结果 ($\mu\text{g/g}$)	1	58.6	0.694	1.05	6.43
	2	56.6	0.654	0.946	6.02
	3	59.1	0.688	1.05	6.02
	4	50.9	0.648	1.02	6.60
	5	51.7	0.661	1.07	6.12
	6	59.3	0.622	1.06	6.22
平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{g/g}$)		56.0	0.661	1.03	6.23
标准样品含量 μ ($\mu\text{g/g}$)		58 \pm 6	0.64 \pm 0.14	1.04 \pm 0.13	6.3 \pm 1.1
标准偏差 S_i ($\mu\text{g/g}$)		3.79	0.027	0.046	0.235
相对标准偏差 RSD_i (%)		6.8	4.0	4.4	3.8

表 11-6 精密度测试数据表（空气颗粒物标准物质模拟样品滤膜、电热板消解）

平行号		滤膜（60mg 标样）			
		砷	硒	铋	锑
	1	55.6	0.654	1.02	6.55
	2	53.6	0.633	0.922	6.31
	3	55.1	0.623	1.01	5.56

测定结果 ($\mu\text{g/g}$)	4	50.8	0.688	1.02	6.36
	5	56.7	0.672	1.05	6.15
	6	53.3	0.665	1.05	6.29
平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{g/g}$)		54.1	0.656	1.01	6.20
标准样品含量 μ ($\mu\text{g/g}$)		58 \pm 6	0.64 \pm 0.14	1.04 \pm 0.13	6.3 \pm 1.1
标准偏差 S_i ($\mu\text{g/g}$)		2.1	0.024	0.047	0.341
相对标准偏差 RSD_i (%)		3.8	3.7	4.7	5.5

表 12-1 精密度测试数据表（废气模拟样品滤筒、微波消解）

平行号		滤筒样品（10 mg 飞灰）			
		砷	硒	铋	锑
测定结果 ($\mu\text{g/g}$)	1	14.5	2.42	91.1	201
	2	13.6	3.18	86.5	194
	3	14.4	2.86	96.6	218
	4	13.1	2.92	95.6	210
	5	13.5	3.14	95.4	218
	6	14.8	3.15	96.5	215
平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{g/g}$)		13.9	2.94	93.6	209
标准偏差 S_i ($\mu\text{g/g}$)		0.67	0.29	4.0	9.9
相对标准偏差 RSD_i (%)		4.8	9.8	4.3	4.7

表 12-2 精密度测试数据表（废气模拟样品滤筒、电热板消解）

平行号		滤筒样品（10 mg 飞灰）			
		砷	硒	铋	锑
测定结果 ($\mu\text{g/g}$)	1	13.5	2.22	93.1	200
	2	13.7	3.14	82.5	192
	3	13.4	2.16	94.6	208
	4	13.8	2.91	93.5	215
	5	14.5	3.18	93.4	208
	6	14.8	3.16	92.5	211
平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{g/g}$)		13.9	2.79	91.6	205
标准偏差 S_i ($\mu\text{g/g}$)		0.57	0.48	4.5	8.3
相对标准偏差 RSD_i (%)		4.1	17	4.9	4.0

表 12-3 精密度测试数据表（废气模拟样品滤筒、微波消解）

平行号		滤筒样品（30 mg 飞灰）			
		砷	硒	铋	锑
测定结果 ($\mu\text{g/g}$)	1	14.6	2.52	92.1	206
	2	13.8	3.16	89.5	196
	3	14.9	2.87	96.2	228
	4	13.2	2.95	91.6	210
	5	14.5	3.04	95.4	215
	6	13.8	3.18	96.5	205
平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{g/g}$)		14.1	2.95	93.5	210
标准偏差 S_i ($\mu\text{g/g}$)		0.64	0.25	2.9	11
相对标准偏差 RSD_i (%)		4.5	8.2	3.1	5.1

表 12-4 精密度测试数据表（废气模拟样品滤筒、电热板消解）

平行号		滤筒样品（30 mg 飞灰）			
		砷	硒	铋	锑
测定结果	1	14.1	2.23	91.5	210
	2	13.5	3.09	88.6	187
	3	14.3	2.65	93.3	219
	4	13.3	2.78	95.9	209

(μg/g)	5	14.3	3.12	93.2	220
	6	13.2	3.09	90.5	210
平均值 \bar{x}_i (μg/g)		13.8	2.83	92.1	209
标准偏差 S_i (μg/g)		0.51	0.35	2.6	12
相对标准偏差 RSD_i (%)		3.6	12	2.7	5.6

表 12-5 精密度测试数据表（废气模拟样品滤筒、微波消解）

平行号		滤筒样品（60 mg 飞灰）			
		砷	硒	铋	锑
测定结果 (μg/g)	1	13.7	2.55	91.1	207
	2	13.2	3.54	85.5	198
	3	13.1	2.88	94.5	218
	4	13.1	2.92	92.5	211
	5	14.6	3.11	93.6	202
	6	14.2	3.12	91.5	221
平均值 \bar{x}_i (μg/g)		13.6	3.02	91.4	209
标准偏差 S_i (μg/g)		0.64	0.33	3.2	9.0
相对标准偏差 RSD_i (%)		4.7	11	3.5	4.3

表 12-6 精密度测试数据表（废气模拟样品滤筒、电热板消解）

平行号		滤筒样品（60 mg 飞灰）			
		砷	硒	铋	锑
测定结果 (μg/g)	1	13.1	2.35	90.1	204
	2	12.2	3.04	88.5	190
	3	12.1	2.89	96.5	210
	4	13	2.72	91.5	215
	5	13.6	3.02	90.6	205
	6	13.2	3.11	91.8	211
平均值 \bar{x}_i (μg/g)		12.8	2.85	91.5	205
标准偏差 S_i (μg/g)		0.59	0.28	2.7	8.8
相对标准偏差 RSD_i (%)		4.6	9.9	3.0	4.3

表 13-1 精密度测试数据表（实际样品、微波消解）

平行号		TSP 滤膜			
		砷	硒	铋	锑
测定结果 (μg)	1	0.848	0.481	0.161	0.952
	2	0.852	0.462	0.152	0.963
	3	0.813	0.471	0.159	0.898
	4	0.877	0.466	0.151	0.932
	5	0.896	0.496	0.163	0.951
	6	0.891	0.452	0.169	0.941
平均值 \bar{x}_i (μg)		0.862	0.472	0.161	0.942
标准偏差 S_i (μg)		0.031	0.021	0.012	0.023
相对标准偏差 RSD_i (%)		3.6	3.2	4.2	2.4

表 13-2 精密度测试数据表（实际样品、电热板消解）

平行号		TSP 滤膜			
		砷	硒	铋	锑
测定结果	1	0.801	0.452	0.154	0.896
	2	0.822	0.466	0.147	0.941
	3	0.787	0.441	0.139	0.885
	4	0.817	0.456	0.141	0.832

(μg)	5	0.796	0.491	0.153	0.931
	6	0.763	0.442	0.165	0.841
平均值 \bar{x}_i (μg)		0.803	0.461	0.152	0.891
标准偏差 S_i (μg)		0.021	0.022	0.013	0.041
相对标准偏差 RSD_i (%)		2.6	4.0	6.4	5.0

表 14-1 准确度测试数据表（滤膜、微波消解）

平行号		标准样品（30 mg 标样）			
		砷	硒	铋	锑
测定结果 (μg/g)	1	59.5	0.624	1.02	6.6
	2	52.4	0.651	0.952	6.62
	3	57.2	0.665	0.945	6.67
	4	55.2	0.633	1.01	6.83
	5	55.6	0.595	1.06	6.78
	6	54.3	0.575	0.981	6.62
平均值 \bar{x}_i (μg/g)		55.7	0.62	0.982	6.68
标准样品含量 μ (μg/g)		58 ± 6	0.64 ± 0.14	1.04 ± 0.13	6.3 ± 1.1
相对误差 RE_i (%)		-4.0	-2.5	-5.6	6.1

表 14-2 准确度测试数据表（滤膜、电热板消解）

平行号		标准样品（30 mg 标样）			
		砷	硒	铋	锑
测定结果 (μg/g)	1	58.5	0.613	0.993	6.12
	2	55.4	0.621	0.946	6.04
	3	57.5	0.635	0.926	6.16
	4	54.3	0.621	0.961	6.17
	5	55.4	0.598	0.982	6.15
	6	53.3	0.585	0.974	6.21
平均值 \bar{x}_i (μg/g)		55.7	0.612	0.963	6.14
标准样品含量 μ (μg/g)		58 ± 6	0.64 ± 0.14	1.04 ± 0.13	6.3 ± 1.1
相对误差 RE_i (%)		-3.9	-4.3	-7.3	-2.5

表 14-3 准确度测试数据表（滤筒、微波消解）

平行号		标准样品（30 mg 标样）			
		砷	硒	铋	锑
测定结果 (μg/g)	1	59.5	0.656	1.026	6.45
	2	58.4	0.664	0.997	6.36
	3	57.4	0.638	0.938	6.46
	4	55.3	0.654	0.954	6.57
	5	54.3	0.685	0.985	6.65
	6	51.5	0.696	0.996	6.61
平均值 \bar{x}_i (μg/g)		56.1	0.665	0.983	6.52
标准样品含量 μ (μg/g)		58 ± 6	0.64 ± 0.14	1.04 ± 0.13	6.3 ± 1.1
相对误差 RE_i (%)		-3.3	4.0	-5.5	3.4

表 14-4 准确度测试数据表（滤筒、电热板消解）

平行号		标准样品（30 mg 标样）			
		砷	硒	铋	锑
	1	58.1	0.626	1.021	6.15
	2	57.1	0.614	0.985	6.22
	3	55.3	0.628	0.954	6.21

测定结果 ($\mu\text{g/g}$)	4	54.2	0.631	0.962	6.22
	5	54.5	0.625	0.941	6.12
	6	52.5	0.606	0.974	6.11
平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{g/g}$)		55.3	0.622	0.973	6.17
标准样品含量 μ ($\mu\text{g/g}$)		58 ± 6	0.64 ± 0.14	1.04 ± 0.13	6.3 ± 1.1
相对误差 RE_i (%)		-4.7	-2.9	-6.5	-2.0

表 15 实际样品测定结果

($\mu\text{g/m}^3$)	砷	硒	铋	锑
PM _{2.5}	0.041	0.022	0.007	0.045
PM ₁₀	0.121	0.045	0.012	0.085
TSP	0.201	0.082	0.026	0.203
污染源	0.471	0.074	3.033	7.05

5.13 质量保证和质量控制

(1) 空白实验

每批样品应至少分析 1 个空白试样。空白试样包括试剂空白和滤膜（或滤筒）空白，试剂空白中目标元素测定值应小于方法测出限，滤膜（或滤筒）空白中目标元素测定值应小于测定下限。

(2) 校准曲线

通常情况下，校准曲线的相关系数要达到 0.999 以上。校准曲线建立后，测定校准曲线中间点浓度的标准溶液，其相对误差值一般应控制在 $\pm 10\%$ 以内，若超出该范围需重新建立校准曲线。

(3) 平行样

抽取 10%的样品进行实验室平行样测定，平行样测定值的差值应小于各元素对应的重复性限。

(4) 准确度控制

分析测定每批样品时，应称取适量土壤标样于空白滤膜或滤筒中进行验证，其测定值应在保证值范围内。

5.14 废物处理

实验过程中产生的废液不可随意倾倒，应按照规定委托有资质的单位进行处理。

5.15 注意事项

(1) 每次采样前需进行流量校准和气密性检查，检查方法按照 HJ/T 374 和 HJ/T 48 中相关要求执行，其他质量保证和质量控制措施按照 HJ 194 和 HJ/T 397 中相关规定执行。

(2) 实验所用的玻璃器皿先用自来水冲洗，再用硝酸溶液（1+1）浸泡24小时，依次用自来

水、实验用水洗净。

(3) 消解罐的日常清洗和维护步骤：先进行一次空白消解（加入6 ml盐酸（5.4.1），再慢慢加入2 ml硝酸（5.4.2），混匀），以去除内衬管和密封盖上的残留；用水和软刷仔细清洗内衬管和压力套管；将内衬管和陶瓷外套管放入烘箱，在200~250℃温度下加热至少4小时，然后在室温下自然冷却。

5.16 干扰和消除

根据《水和废水监测分析方法》（第四版，中国环境科学出版社）“原子荧光光谱法测定水中砷、硒、铋、锑”指出氢化物发生原子荧光法测定时，高浓度铜、钴、镍和银离子等能形成氢化物的元素产生干扰，加入5%硫脲-抗血酸，几乎可以消除全部离子的干扰，一般不需采取其他抗干扰方法。常见阴离子不干扰测定。在本标准的实验条件下，样品中含100 mg/L以下的 Cu^{2+} 、50 mg/L以下的 Fe^{3+} 、1 mg/L以下的 Co^{2+} 、10 mg/L以下的 Pb^{2+} 和150 mg/L以下的 Mn^{2+} 不影响测定。因此，本标准选择加入硫脲-抗坏血酸溶液消除干扰。同时，选用双层结构石英管原子化器，内外两层均通氩气，外层形成保护层隔绝空气，使待测元素的基态原子不与空气中的氧和氮碰撞，降低荧光猝灭对测定影响。

6 方法验证

6.1 验证方案

6.1.1 验证单位及人员情况

验证实验室和验证人员的基本情况见表16。

表16 参加验证实验室和人员的基本情况表

姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	从事相关工作年限	验证单位
姚清晨	男	45	高级工程师	环境学	22	太原市环境监测中心站
毛雨廷	男	36	工程师	环境工程	12	太原市环境监测中心站
王晓春	女	39	工程师	分析化学	12	太原市环境监测中心站
郑焘	男	28	助理工程师	环境工程	4	太原市环境监测中心站
徐强	男	33	工程师	环境工程	7	太原市环境监测中心站
马伟	男	34	工程师	环境工程	11	青海省环境监测中心站
丁梅梅	女	38	高级工程师	农业资源与环境	14	青海省环境监测中心站
李文瑞	男	29	工程师	环境工程	7	青海省环境监测中心站
文生仓	男	39	工程师	环境化学	11	青海省环境监测中心站
姜虹	女	27	助理工程师	化学工艺	1	青海省环境监测中心站
包金婷	女	30	工程师	有机化学	4	扬州市环境监测中心站
魏焕平	女	31	工程师	分析化学	4	扬州市环境监测中心站
吴俊	女	35	助理工程师	有机化工	16	扬州市环境监测中心站
张益民	女	49	高级工程师	环境工程	22	扬州市环境监测中心站
赵晓霞	女	34	科员	海洋生物学	4	湛江市环境保护监测站
蔡婕	女	38	科员	测控技术及仪器	7	湛江市环境保护监测站

吴锦雄	男	50	主任科员	化学	28	湛江市环境保护监测站
黄祥雨	男	32	科员	环境科学	11	湛江市环境保护监测站
王允	女	39	高级工程师	化学工程	16	辽宁省环境监测实验中心
李超	男	29	助理工程师	生物技术	7	辽宁省环境监测实验中心
孙仓	男	36	工程师	细胞生物学	10	辽宁省环境监测实验中心
刘茜	女	32	工程师	化学	8	辽宁省环境监测实验中心
朵莉娅	女	26	助理工程师	制药工程	2	内蒙古自治区环境监测中心站
周兴军	男	37	工程师	环境科学	8	内蒙古自治区环境监测中心站

6.1.2 方法验证方案

按照 HJ 168-2010 的规定，组织 6 家有资质的实验室进行验证。验证工作主要内容有方法检出限、测定下限、方法精密度及准确度的验证。

实际滤膜样品的准备：中流量采样器 100 L/min 连续采集 24 小时，采集 TSP 样品。样品采集中滤膜存放均放在 PTFE 材质的滤盒中，由总站采集，分割 6 份，分给 6 家实验室进行精密度验证试验。

样品的准备：土壤标准样品（GSS-4）、实际滤膜样品、飞灰样品、滤膜、滤筒、由总站统一发放，各验证单位自行购买砷、硒、铋、锑标准溶液，建议从国家标物中心、国家计量院、标样所购买。

（1）检出限的验证：按照样品分析的全部步骤，对全程空白进行测定，对整张空白滤膜（直径为 90 mm），和整个空白滤筒进行消解（微波消解或电热板消解），平行测定 7 次，按 HJ 168-2010 中检出限计算公式得出方法检出限。对全程空白中未检出的金属元素，取浓度为估计方法检出限的 2~5 倍的空白加标样品进行测定，平行测定 7 次，按照《环境监测分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）计算方法检出限。最终的方法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。

（2）精密度验证：模拟标准样品（分别称取 10 mg、30 mg、60 mg 土壤标准物质（GSS-4）置于整张空白滤膜（直径为 90 mm）和整个空白滤筒中），各制备 6 份；实际滤膜样品（TSP 滤膜样品由总站采集，分割 6 份，分给 6 家实验室），每家实验室 1 份；废气滤筒模拟样品（称取 30 mg 飞灰置于整个空白滤筒中），制备 6 份；选择一种消解方式（微波消解法或电热板消解法）进行预处理，进行测定，分别计算不同样品的平均值、标准偏差、相对标准偏差等各项参数，计算方法详见《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）中 A.3.2 部分的规定。

（3）准确度验证：由于无市售的颗粒物标准物质和质控滤膜，本环节的验证，采用土壤标准物质，称取 30 mg 土壤标准物质（GSS-4）置于整张空白滤膜（直径为 90 mm）和整个空白滤筒中，各制备 6 份，用微波消解法或电热板消解法进行预处理，进行测定，分别计算不同浓度或含量水平标准物质的平均值、标准偏差、相对误差等各项参数。计算方法详见

《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168-2010) 中 A.4.1 部分的规定。

6.1.3 方法验证过程

首先, 通过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, 参加验证的操作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应符合方法相关要求。验证过程中遇到问题及时沟通、交流和解决。

6.2 方法验证数据的取舍

- (1) 检出限: 将 6 家验证实验室和本实验室结果的最大值, 确定为本方法的检出限。
- (2) 本课题组在进行数据统计时, 所有数据全部采用, 未进行取舍。
- (3) 方法精密度和准确度统计结果能满足方法特性指标要求。

6.3 方法验证结论

(1) 方法的检出限: 各金属元素均以所测数据的最高值确定为检出限, 当空气采样量为 144 m³, 无组织排放监控点空气采样量为 48 m³, 固定污染源有组织排放废气采样量为 0.600 m³ 时, 消解液定容体积为 50.0 ml 时, 各金属元素的检出限、检测下限见表 17。将表 17 中各金属元素的方法检出限与相关大气污染物排放标准中的排放限值进行比较 (表 18), 可见各金属元素的方法检出限比排放限值均低几个数量级, 完全能够满足测定需求。

(2) 方法的精密度的: 6 个实验室分别对 3 个不同含量的空气颗粒物标准物质模拟样品、3 个不同含量废气颗粒物标准物质模拟样品、1 个实际滤膜样品和 1 个废气颗粒物模拟样品 (飞灰样品) 进行了测定, 其中 4 个实验室采用了微波消解法处理样品, 2 个实验室采用了电热板消解法处理样品。样品中各金属元素含量均值 (\bar{x})、实验室内相对标准偏差 (RSD_i)、实验室间相对标准偏差 (RSD')、重复性限 (r)、再现性限 (R) 见表 19。

(3) 方法的准确度: 6 个实验室分别对 1 个空气颗粒物标准物质模拟样品、1 个废气颗粒物标准物质模拟样品进行了测定, 其中 4 个实验室采用了微波消解法处理样品, 2 个实验室采用了电热板消解法处理样品。标准物质标准值、测定平均值、相对误差 (RE_i) 和相对误差最终值 ($\overline{RE} \pm 2S_{RE}$) 见表 20。

(4) 方法具有较好的重复性和再现性, 方法各项特性达到预期要求。

表 17 各金属元素的方法检出限和测定下限

元素	环境空气		无组织排放监控点空气		有组织废气	
	方法检出限 (ng/m ³)	测定下限 (ng/m ³)	方法检出限 (ng/m ³)	测定下限 (ng/m ³)	方法检出限 (μg/m ³)	测定下限 (μg/m ³)

砷	0.1	0.4	0.4	1.6	0.1	0.4
硒	0.4	1.6	1.1	4.4	0.2	0.8
铋	0.1	0.4	0.3	1.2	0.1	0.4
锑	0.8	3.2	2.4	9.6	0.5	2.0

注：环境空气采样体积为 144 m³，无组织排放监控点空气采样体积为 48 m³，有组织废气采样体积为 0.600 m³，滤膜消解液定容体积为 50 ml，滤筒消解液定容体积为 100 ml，分取消解液体积 5.0 ml，定容体积 10.0 ml。

表 18 本标准各金属元素的检出限与相关排放标准限值的比较

标准名称	金属元素	排放限值	本标准检出限	
			空气 (144 m ³)	废气 (600 L)
《环境空气质量标准》 (GB 3095-2012)	砷	年平均：0.006 μg/m ³	0.1 ng/m ³	/
锡、锑、汞工业污染物 排放标准 (GB 30770- 2014)	砷 (现有污 染源/新污 染源)	排放限值为 0.5 mg/m ³ /0.5 mg/m ³ ；企业 边界限值为 0.003 mg/m ³	/	0.1 μg/m ³
	锑 (现有污 染源/新污 染源)	排放限值为 8 mg/m ³ /1 mg/m ³ ；企业边界 限值为 0.01 mg/m ³	/	0.5 μg/m ³

表19 方法的精密度数据

元素名称		砷	硒	铋	锑
空气颗 粒物标 准物质 模拟样 品1#	\bar{X} (ng/m ³)	11.6	/	0.2	1.4
	RSD _i (%)	2.7~5.6	/	3.3~13	4.2~11
	RSD [*] (%)	4.4	/	9.7	15
	r(ng/m ³)	1.3	/	0.1	0.3
	R(ng/m ³)	1.8	/	0.1	0.6
空气颗 粒物标 准物质 模拟样 品2#	\bar{X} (ng/m ³)	34.5	0.4	0.6	3.9
	RSD _i (%)	3.5~6.4	4.2~11	3.0~8.4	2.1~9.4
	RSD [*] (%)	4.1	8.5	5.5	17
	r(ng/m ³)	4.1	0.1	0.1	0.8
	R(ng/m ³)	5.4	0.1	0.2	2.0
空气颗 粒物标 准物质 模拟样 品3#	\bar{X} (ng/m ³)	66.4	0.6	1.3	6.7
	RSD _i (%)	1.2~5.7	2.3~11	2.2~5.7	1.4~6.6
	RSD [*] (%)	5.4	9.3	7.4	15
	r(ng/m ³)	8.1	0.1	0.1	0.8
	R(ng/m ³)	12.5	0.2	0.3	2.8
废气颗 粒物标 准物质 模拟样 品1#	\bar{X} (μg/m ³)	0.88	/	/	/
	RSD _i (%)	2.5~15	/	/	/
	RSD [*] (%)	8.6	/	/	/
	r(μg/m ³)	0.19	/	/	/
	R(μg/m ³)	0.27	/	/	/

废气颗粒物标准物质模拟样品2#	\bar{X} ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	2.60	/	0.05	/
	RSD _i (%)	2.5~10	/	3.8~6.3	/
	RSD' (%)	4.2	/	3.9	/
	r ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	0.36	/	0.01	/
	R ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	0.45	/	0.01	/
废气颗粒物标准物质模拟样品3#	\bar{X} ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	5.15	/	0.10	0.55
	RSD _i (%)	1.9~9.3	/	2.2~8.3	2.1~12
	RSD' (%)	5.8	/	2.2	12
	r ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	0.64	/	0.01	0.10
	R ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	1.02	/	0.01	0.21
实际滤膜样品	\bar{X} (ng/m^3)	18.0	9.7	3.6	24.0
	RSD _i (%)	1.4~5.6	2.0~8.0	1.3~5.9	1.9~5.8
	RSD' (%)	18	17	4.6	27
	r (ng/m^3)	1.7	1.1	0.4	2.7
	R (ng/m^3)	9.3	4.8	0.6	18.2

注：空气颗粒物标准物质模拟样品1、2、3为分别称取10 mg、30 mg、60 mg土壤标准物质置于空白滤膜中，废气颗粒物标准物质模拟样品4、5、6为分别称取10 mg、30 mg、60 mg土壤标准物质置于空白滤筒中，废气颗粒物模拟样品为称取30 mg飞灰置于空白滤筒中。环境空气采样体积为48 m³，有组织废气采样体积为0.600 m³。

表20 方法的准确度数据

元素名称		砷	硒	铋	锑
空气颗粒物标准物质模拟样品	标准值 ($\mu\text{g}/\text{g}$)	58.0	0.640	1.04	6.30
	测定平均值 ($\mu\text{g}/\text{g}$)	55.3	0.587	1.00	6.21
	RE _i (%)	-8.6~1.7	-17~3.1	-11~4.8	-16~24
	$\bar{RE} \pm 2S_{\bar{RE}}$	-4.7±7.0	-8.3±16	-3.8±10	3.6±33
废气颗粒物标准物质模拟样品	标准值 ($\mu\text{g}/\text{g}$)	58.0	0.640	1.04	6.30
	测定平均值 ($\mu\text{g}/\text{g}$)	52.0	0.577	0.979	5.90
	RE _i (%)	-16~-6.2	-18~4.5	-9.8~-2.9	-18~8.9
	$\bar{RE} \pm 2S_{\bar{RE}}$	-10±7.6	-8.3±18	-5.9±5.0	-6.3±19

7 与开题报告的差异说明

在开题论证会上将本标准的名称由《空气和废气 气相和颗粒物中砷、汞、镉、锡的测定 氢化物发生原子荧光光谱法或氢化物吸收原子荧光光谱法》更名为《空气和废气 颗粒物中砷、硒、镉、铋、锡的测定 原子荧光法》。标准编制组对方法进行了进一步的研究，发现用原子荧光方法测试锡元素，其信号响应极不稳定，因此，组织专家研讨，原方法中锡不适合采用原子荧光方法，建议删除本方法中目标元素锡，增加了元素汞；根据技术审查会专家建议最终标准更名为《环境空气和废气 颗粒物中砷、硒、铋、镉的测定 原子荧光法》。

8 标准实施建议

本标准可用于环境空气以及无组织排放和污染源废气颗粒物中的砷、硒、铋、镉的测定，如果预测污染源样品中某些金属元素浓度过高，可通过适当减少采样体积和稀释进样等方式分析。

9 参考文献

- [1] Kimbrough D E, Cohen Y., Winer A M, Creelman L, Mabuni C. A critical assessment of chromium in the environment[J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 29: 1-46.
- [2] Qingyu M, Zhihua F, Brian B, et al. Development and evaluation of a method for hexavalent chromium in ambient air using IC-ICP-MS[J]. *Atmospheric Environment*, 2011, 45:2021-2027.
- [3] Stern R M. Indicators of matrix dependent variation in effective dose for chromium and nickel aerosol exposures[J]. *The Science of the Total Environment*, 1988, 71: 301-307.
- [4] Goldoni M, Caglieiri A, Poli D, et al. Determination of hexavalent chromium in exhaled breath condensate and environmental air among chrome plating workers[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2006, 562: 229-235.
- [5] Caglieiri A, Goldoni M, Acampa O, et al. The effect of inhaled chromium on different exhaled breath condensate biomarkers among chrome-plating workers[J]. *Environmental Health Perspectives*, 2006, 114(4): 542-546.
- [6] 全国铬酸盐生产工人恶性肿瘤发病情况调查协作组. 铬酸盐生产工人恶性肿瘤发病情况的调查报告. *中华劳动卫生职业病杂志*, 1986, 4: 210-213.
- [7] Pesti M, Gazdag Z, Belagyi J. In vivo interaction of trivalent chromium with yeast plasmamembrane, as revealed by EPR spectroscopy[J]. *FEMS Microbiology Letters*, 2000, 182: 375-380.
- [8] WHO IARC. IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans. Chromium, Nickel and Welding[M]. France: Lyon, 1990, 49: 49-256.
- [9] Levina A, Lay P A. Solution Structures of Chromium(VI) Complexes with Glutathione and Model Thiols[J]. *Inorganic Chemistry*, 2004, 43: 324-335.

- [10] EPA U.S., 2004. Air Quality Criteria for Particulate Matter. Final Report, Oct 2004. Environmental Protection Agency, Washington, DC.
- [11] 谢永洪,王华清,姚欢,等.离子色谱-柱后衍生可见光检测环境空气中六价铬和废气中铬酸雾.中国环境监测.2013,29(6):128-133.
- [12] 陈志蓉, 张庆生. 六价铬的危害性评价及其检测回顾.中国药事.2012,26(7):683-688.
- [13] GB 3095-2012. 环境空气质量标准[S].2012.
- [14] 国家环境保护局空气和废气监测分析方法编委会.《空气和废气监测分析方法》(第四版增补版).北京:中国环境科学出版社,2003:217-218.
- [15] Boiano J M, Wallace M E, Sieber, W K, et al. Comparison of three sampling and analytical methods for the determination of airborne hexavalent chromium[J]. Journal of Environmental Monitoring, 2000, 2, (4): 329-333.
- [16] Barnowski C, Jakubowski N, Stuewer D, et al. Speciation of chromium by direct coupling of ion exchange chromatography with inductively coupled plasma mass spectrometry. Journal of Analytical Atomic .1997, 12, (10): 1155-1161.
- [17] Werner M L, Nico P S, Marcus M A, et al. Use of micro-XANES to speciate chromium in airborne fine particles in the Sacramento Valley[J]. Environmental Science & Technology, 2007, 41, (14): 4919-4924.
- [18] Ashley K, Howe A M, Demange M, et al. Sampling and analysis considerations for the determination of hexavalent chromium in workplace air[J]. Journal of Environmental Monitoring, 2003, 5: 707-716.
- [19] Khakhathi L, Mandiwana, Nikolay P, et al. Electrothermal atomic absorption spectrometric determination of total and hexavalent chromium in atmospheric aerosols[J]. Journal of Hazardous.2006, 136:379-382.
- [20] Kristof T, Geert S, Nico B, et al. Determination of hexavalent chromium in ambient air: A story of method induced Cr(III) oxidation[J]. Atmospheric Environment, 2011, 45: 5332-5341.
- [21] Borai, EH, El-Sofany, EA, et al. Speciation of hexavalent chromium in atmospheric particulate samples by selective extraction and ion chromatographic determination[J]. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 2002, 21(11): 741-745.
- [22] Li, YR, Pradhan, NK, et al. Selective determination of airborne hexavalent chromium using inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Talanta, 2002, 57, 1143-1153.
- [23] 王骏,胡梅,张卉,等.液相色谱-质谱法对饮用水中六价铬的测定[J].分析测试学报.2009,28(12):1468.
- [24] 张涛,蔡五田,刘金巍,等.超声辅助提取/离子色谱法测定铬污染土壤中的六价铬[J].分析测试报.2013,32(11):1384
- [25] 赛默飞世尔科技.AN-C004 快速溶剂萃取-离子色谱法同时测定三价铬和六价铬[J].环境化学.2012,31 (7) :1121-1122.
- [26] ShonaMcSheehy,Mart in Nash.高效液相色谱与电感耦合等离子体质谱联用测定矿泉水中的三价铬与六价铬[J].环境化学.28(4):618-620.

附

方法验证报告

方法名称：环境空气和废气 颗粒物中砷、硒、铋、锑的测定 原子荧光法

项目主编单位：中国环境监测总站

验证单位：辽宁省环境监测实验中心、太原市环境监测中心站、扬州市环境监测中心站、湛江市环境保护监测站、青海省环境监测中心站、内蒙古自治区环境监测中心站

项目负责人及职称：吕天峰 高级工程师

通讯地址：北京市朝阳区安外大羊坊 8 号院（乙） 电话：010-84943184

报告编写人及职称：吕天峰 高级工程师

报告日期：2017 年 10 月 30 日

1 原始测试数据和汇总数据

本方法的6家验证实验室分别为：1-太原市环境监测中心站、2-青海省环境监测中心站、3-扬州市环境监测中心站、4-湛江市环境保护监测站、5-辽宁省环境监测实验中心、6-内蒙古自治区环境监测中心站。对《环境空气和废气 颗粒物中砷、硒、铋、锑的测定 原子荧光法》进行方法验证的结果进行汇总及统计分析，其结果如下：

1.1 实验室基本情况

附表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	验证单位
姚清晨	男	45	高级工程师	环境学	22	太原市环境监测中心站
毛雨廷	男	36	工程师	环境工程	12	太原市环境监测中心站
王晓春	女	39	工程师	分析化学	12	太原市环境监测中心站
郑焘	男	28	助理工程师	环境工程	4	太原市环境监测中心站
徐强	男	33	工程师	环境工程	7	太原市环境监测中心站
马伟	男	34	工程师	环境工程	11	青海省环境监测中心站
丁梅梅	女	38	高级工程师	农业资源与环境	14	青海省环境监测中心站
李文瑞	男	29	工程师	环境工程	7	青海省环境监测中心站
文生仓	男	39	工程师	环境化学	11	青海省环境监测中心站
姜虹	女	27	助理工程师	化学工艺	1	青海省环境监测中心站
包金婷	女	30	工程师	有机化学	4	扬州市环境监测中心站
魏焕平	女	31	工程师	分析化学	4	扬州市环境监测中心站
吴俊	女	35	助理工程师	有机化工	16	扬州市环境监测中心站
张益民	女	49	高级工程师	环境工程	22	扬州市环境监测中心站
赵晓霞	女	34	科员	海洋生物学	4	湛江市环境保护监测站
蔡婕	女	38	科员	测控技术及仪器	7	湛江市环境保护监测站
吴锦雄	男	50	主任科员	化学	28	湛江市环境保护监测站
黄祥雨	男	32	科员	环境科学	11	湛江市环境保护监测站
王允	女	39	高级工程师	化学工程	16	辽宁省环境监测实验中心
李超	男	29	助理工程师	生物技术	7	辽宁省环境监测实验中心
孙仓	男	36	工程师	细胞生物学	10	辽宁省环境监测实验中心
刘茜	女	32	工程师	化学	8	辽宁省环境监测实验中心
朵莉娅	女	26	助理工程师	制药工程	2	内蒙古自治区环境监测中心站
周兴军	男	37	工程师	环境科学	8	内蒙古自治区环境监测中心站

附表2 参加验证单位仪器情况登记表

仪器名称	仪器出厂编号	性能状况（计量/校准状态、量程、灵敏度等）	备注
微波消解仪	128830	正常	太原市环境监测中心站
原子荧光计	9730/214032	正常	
微波消解仪	MD3616	正常	青海省环境监测中心站
原子荧光计	830-1006443	正常	
微波消解仪	907510	正常	扬州市环境监测中心站
原子荧光计	9700/211153	正常	
全自动石墨消解仪	031402Dm	正常	湛江市环境保护监测站

原子荧光计	9330-1505105	正常	辽宁省环境监测实验中心
电热板	GFH-1110002	正常	
电子天平	AUY220	正常	
电热板	130516G4637	正常	
原子荧光计	9330/1102011z9	正常	内蒙古自治区环境监测中心站
微波消解仪	907511	正常	
原子荧光计	9130/1011330Z9	正常	

附表3 参加验证单位试剂及溶剂情况登记表

名称	来源、规格	纯度	验证单位
盐酸	国药集团化学试剂有限公司	优级纯	太原市环境监测中心站
硝酸	Merck	优级纯	
硼氢化钾	天津市科密欧化学试剂有限公司	优级纯	
硫脲	天津市科密欧化学试剂有限公司	优级纯	
抗坏血酸	天津市光复精细化工研究所	优级纯	
盐酸	Amresco	优级纯	
硝酸	Merck	优级纯	
硼氢化钾	天津永晟精细化工有限公司	优级纯	
硫脲	天津永晟精细化工有限公司	优级纯	
抗坏血酸	上海中泰化学试剂有限公司	优级纯	
氢氧化钠	天津永晟精细化工有限公司	优级纯	扬州市环境监测中心站
盐酸	国药集团化学试剂有限公司	优级纯	
硝酸	国药集团化学试剂有限公司	优级纯	
硼氢化钾	南京先谱科技有限公司分装	优级纯	
硫脲	国药集团化学试剂有限公司	分析纯	
抗坏血酸	国药集团化学试剂有限公司	分析纯	
氢氧化钾	国药集团化学试剂有限公司	分析纯	
盐酸	默克股份两合公司	分析纯	
硝酸	广州化学试剂厂	优级纯	
硼氢化钾	国药集团化学试剂有限公司	优级纯	
硫脲	西陇化工股份有限公司	分析纯	辽宁省环境监测实验中心
抗坏血酸	天津科密欧化学试剂有限公司	优级纯	
氢氧化钾	天津科密欧化学试剂有限公司	优级纯	
盐酸	默克股份两合公司	分析纯	
硝酸	默克股份两合公司	分析纯	
硼氢化钾	成都市科隆化工试剂厂	分析纯	
硫脲	国药集团化学试剂有限公司	优级纯	
抗坏血酸	国药集团化学试剂有限公司	分析纯	
盐酸	北京化工厂	优级纯	
硝酸	北京化工厂	优级纯	
硼氢化钾	国药集团化学试剂有限公司	分析纯	
硫脲	国药集团化学试剂有限公司	分析纯	
抗坏血酸	国药集团化学试剂有限公司	分析纯	
氢氧化钠	国药集团化学试剂有限公司	分析纯	

1.2 方法检出限、测定下限测试数据

附表 1-1-1 方法检出限、测定下限测试数据表（滤膜）

验证单位：太原市环境监测中心站

平行样品编号	砷	硒	铋	锑	
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	0.053	0.125	0.299	0.750
	2	0.126	0.110	0.268	0.924
	3	0.068	0.116	0.264	0.758
	4	0.080	0.109	0.261	0.738
	5	0.073	0.114	0.252	0.823
	6	0.066	0.130	0.287	0.679
	7	0.072	0.130	0.280	0.743

平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{g/L}$)	0.069	0.119	0.273	0.774
标准偏差 S_i ($\mu\text{g/L}$)	0.0091	0.009	0.016	0.079
$t=3.143$	3.143	3.143	3.143	3.143
检出限 ($\mu\text{g/L}$)	0.031	0.029	0.052	0.25
测定下限 ($\mu\text{g/L}$)	0.12	0.12	0.21	0.99
注 1: i 为实验室编号。硒的检出限为测定浓度为 0.100 $\mu\text{g/L}$ 的空白加标样品而得; 铋的检出限为测定浓度为 0.300 $\mu\text{g/L}$ 的空白加标样品而得, 其余元素的检出限为测定实验室全程空白而得。注 2: As 2#测定数据经检验, 为离群值, 没有参加检出限计算。				

附表 4-1-2 方法检出限、测定下限测试数据表 (滤筒)

验证单位: 太原市环境监测中心站

平行样品编号		砷	硒	铋	锑
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	0.178	0.893	0.293	1.56
	2	0.103	0.562	0.320	1.39
	3	0.130	0.797	0.297	1.15
	4	0.128	0.565	0.291	1.23
	5	0.136	0.800	0.299	1.38
	6	0.156	0.829	0.287	1.47
	7	0.126	0.782	0.281	1.42
平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{g/L}$)		0.137	0.747	0.295	1.37
标准偏差 S_i ($\mu\text{g/L}$)		0.024	0.13	0.012	0.14
$t=3.143$		3.143	3.143	3.143	3.143
检出限 ($\mu\text{g/L}$)		0.075	0.41	0.039	0.44
测定下限 ($\mu\text{g/L}$)		0.30	1.6	0.16	1.8
注: i 为实验室编号。硒的检出限为测定浓度为 1.00 $\mu\text{g/L}$ 的空白加标样品而得, 铋的检出限为测定浓度为 0.300 $\mu\text{g/L}$ 的空白加标样品而得, 其余元素的检出限为测定实验室全程空白而得。					

附表 4-2-1 方法检出限、测定下限测试数据表 (滤膜)

验证单位: 青海省环境监测中心站

平行样品编号		砷	硒	铋	锑
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	0.623	0.983	0.528	0.471
	2	0.725	0.947	0.493	0.502
	3	0.762	0.962	0.495	0.486
	4	0.775	1.09	0.498	0.603
	5	0.720	1.11	0.499	0.648
	6	0.764	1.00	0.475	0.650
	7	0.664	0.961	0.521	0.565
平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{g/L}$)		0.719	1.01	0.501	0.561
标准偏差 S_i ($\mu\text{g/L}$)		0.057	0.066	0.018	0.076
$t=3.143$		3.143	3.143	3.143	3.143
检出限 ($\mu\text{g/L}$)		0.18	0.21	0.057	0.24
测定下限 ($\mu\text{g/L}$)		0.72	0.83	0.23	0.96
注: i 为实验室编号。锑元素的检出限为测定实验室全程空白; 砷、硒、铋元素的检出限分别为测定浓度为 0.800 $\mu\text{g/L}$ 、1.00 $\mu\text{g/L}$ 、0.500 $\mu\text{g/L}$ 的空白加标样品。					

附表 4-2-2 方法检出限、测定下限测试数据表 (滤筒)

验证单位: 青海省环境监测中心站

平行样品编号		砷	硒	铋	锑
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	0.646	0.986	0.525	0.473
	2	0.638	0.981	0.474	0.540
	3	0.670	0.928	0.530	0.624
	4	0.733	0.946	0.480	0.459
	5	0.738	1.08	0.493	0.519
	6	0.821	0.975	0.474	0.632
	7	0.843	1.08	0.458	0.433
平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{g/L}$)		0.727	0.997	0.491	0.526
标准偏差 S_i ($\mu\text{g/L}$)		0.082	0.061	0.027	0.079

$t=3.143$	3.143	3.143	3.143	3.143
检出限 ($\mu\text{g/L}$)	0.26	0.19	0.085	0.25
测定下限 ($\mu\text{g/L}$)	1.0	0.77	0.34	0.99
注: i 为实验室编号。锑元素的检出限为测定实验室全程空白; 砷、硒、铋元素的检出限分别为测定浓度为 $0.800 \mu\text{g/L}$ 、 $1.00 \mu\text{g/L}$ 、 $0.500 \mu\text{g/L}$ 的空白加标样品。				

附表 4-3-1 方法检出限、测定下限测试数据表 (滤膜)

验证单位: 扬州市环境监测中心站

平行样品编号	砷	硒	铋	锑	
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	0.016	0.017	0.380	0.200
	2	0.035	0.025	0.476	0.175
	3	0.041	0.0061	0.392	0.131
	4	0.021	0.027	0.380	0.216
	5	0.048	0.026	0.480	0.151
	6	0.027	0.014	0.423	0.134
	7	0.059	0.015	0.389	0.216
平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{g/L}$)	0.035	0.018	0.417	0.175	
标准偏差 S_i ($\mu\text{g/L}$)	0.015	0.008	0.044	0.037	
$t=3.143$	3.143	3.143	3.143	3.143	
检出限 ($\mu\text{g/L}$)	0.048	0.024	0.14	0.12	
测定下限 ($\mu\text{g/L}$)	0.19	0.096	0.55	0.46	
注: i 为实验室编号。铋的检出限为测定浓度为 $0.400 \mu\text{g/L}$ 的空白加标样品而得, 其余元素的检出限为测定实验室全程空白而得。					

附表 4-3-2 方法检出限、测定下限测试数据表 (滤筒)

验证单位: 扬州市环境监测中心站

平行样品编号	砷	硒	铋	锑	
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	0.074	0.069	0.356	0.103
	2	0.063	0.046	0.351	0.099
	3	0.054	0.078	0.379	0.104
	4	0.053	0.039	0.344	0.119
	5	0.053	0.059	0.370	0.092
	6	0.079	0.073	0.382	0.102
	7	0.080	0.055	0.385	0.095
平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{g/L}$)	0.065	0.060	0.367	0.102	
标准偏差 S_i ($\mu\text{g/L}$)	0.012	0.014	0.016	0.009	
$t=3.143$	3.143	3.143	3.143	3.143	
检出限 ($\mu\text{g/L}$)	0.039	0.044	0.051	0.028	
测定下限 ($\mu\text{g/L}$)	0.16	0.18	0.20	0.11	
注: i 为实验室编号。铋的检出限为测定浓度为 $0.400 \mu\text{g/L}$ 的空白加标样品而得, 其余元素的检出限为测定实验室全程空白而得。					

附表 4-4-1 方法检出限、测定下限测试数据表 (滤膜)

验证单位: 湛江市环境保护监测站

平行样品编号	砷	硒	铋	锑	
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	0.126	0.016	0.011	0.55
	2	0.114	0.025	0.007	0.502
	3	0.092	0.014	0.013	0.589
	4	0.092	0.037	0.003	0.532
	5	0.107	0.020	0.013	0.528
	6	0.100	0.024	0.003	0.540
	7	0.102	0.016	0.016	0.572
平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{g/L}$)	0.105	0.022	0.009	0.545	
标准偏差 S_i ($\mu\text{g/L}$)	0.012	0.0079	0.0051	0.029	
$t=3.143$	3.143	3.143	3.143	3.143	
检出限 ($\mu\text{g/L}$)	0.038	0.025	0.016	0.091	
测定下限 ($\mu\text{g/L}$)	0.15	0.10	0.06	0.36	
注: i 为实验室编号。所有元素的检出限为测定实验室全程空白而得。					

附表 4-4-2 方法检出限、测定下限测试数据表 (滤筒)

验证单位：湛江市环境保护监测站

平行样品编号	砷	硒	铋	锑	
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	0.144	0.022	0.006	0.149
	2	0.138	0.035	0.005	0.139
	3	0.116	0.031	0.008	0.124
	4	0.111	0.042	0.011	0.112
	5	0.127	0.046	0.006	0.124
	6	0.123	0.033	0.008	0.165
	7	0.131	0.036	0.003	0.159
平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{g/L}$)	0.127	0.035	0.007	0.139	
标准偏差 S_i ($\mu\text{g/L}$)	0.012	0.008	0.003	0.020	
$t=3.143$	3.143	3.143	3.143	3.143	
检出限 ($\mu\text{g/L}$)	0.038	0.024	0.008	0.063	
测定下限 ($\mu\text{g/L}$)	0.15	0.096	0.032	0.25	
注： i 为实验室编号。所有元素的检出限为测定实验室全程空白而得。					

附表 4-5-1 方法检出限、测定下限测试数据表（滤膜）

验证单位：辽宁省环境监测实验中心

平行样品编号	砷	硒	铋	锑	
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	0.107	1.05	0.428	4.52
	2	0.111	1.26	0.437	5.06
	3	0.070	0.928	0.506	4.16
	4	0.067	0.869	0.462	4.82
	5	0.124	1.25	0.492	5.24
	6	0.080	1.20	0.578	4.59
	7	0.009	0.967	0.522	4.72
平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{g/L}$)	0.070	1.08	0.490	4.70	
标准偏差 S_i ($\mu\text{g/L}$)	0.050	0.160	0.050	0.400	
$t=3.143$	3.143	3.143	3.143	3.143	
检出限 ($\mu\text{g/L}$)	0.16	0.51	0.16	1.1	
测定下限 ($\mu\text{g/L}$)	0.64	2.0	0.64	4.5	
注： i 为实验室编号。所有元素的检出限为测定实验室全程空白而得。					

附表 4-5-2 方法检出限、测定下限测试数据表（滤筒）

验证单位：辽宁省环境监测实验中心

平行样品编号	砷	硒	铋	锑	
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	0.010	1.14	0.563	4.90
	2	0.081	1.21	0.572	5.90
	3	0.002	0.865	0.526	5.85
	4	0.010	0.957	0.489	5.19
	5	0.020	1.11	0.472	5.61
	6	0.068	0.789	0.542	6.28
	7	0.001	0.826	0.462	6.15
平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{g/L}$)	0.020	0.980	0.520	5.70	
标准偏差 S_i ($\mu\text{g/L}$)	0.040	0.17	0.04	0.50	
$t=3.143$	3.143	3.143	3.143	3.143	
检出限 ($\mu\text{g/L}$)	0.11	0.53	0.14	1.6	
测定下限 ($\mu\text{g/L}$)	0.44	2.1	0.56	6.3	
注： i 为实验室编号。所有元素的检出限为测定实验室全程空白而得。					

附表 4-6-1 方法检出限、测定下限测试数据表（滤膜）

验证单位：内蒙古自治区环境监测中心站

平行样品编号	砷	硒	铋	锑	
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	0.048	0.027	0.393	0.743
	2	0.049	0.025	0.377	0.837
	3	0.054	0.009	0.362	0.807
	4	0.056	0.021	0.452	0.776
	5	0.029	0.019	0.386	0.805

	6	0.051	0.017	0.412	0.818
	7	0.044	0.031	0.391	0.750
平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{g/L}$)		0.050	0.021	0.396	0.791
标准偏差 S_i ($\mu\text{g/L}$)		0.009	0.007	0.029	0.035
$t=3.143$		3.143	3.143	3.143	3.143
检出限 ($\mu\text{g/L}$)		0.028	0.022	0.091	0.11
测定下限 ($\mu\text{g/L}$)		0.11	0.088	0.36	0.44
注: i 为实验室编号。铋检出限为测定 0.400 $\mu\text{g/L}$ 的空白样品加标所得。					

附表 4-6-2 方法检出限、测定下限测试数据表 (滤筒)

验证单位: 内蒙古自治区环境监测中心站

平行样品编号	砷	硒	铋	锑	
测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	0.192	0.053	0.384	0.726
	2	0.227	0.068	0.392	0.731
	3	0.209	0.072	0.402	0.715
	4	0.250	0.046	0.356	0.721
	5	0.206	0.088	0.379	0.718
	6	0.207	0.049	0.411	0.737
	7	0.229	0.057	0.437	0.801
平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{g/L}$)	0.217	0.062	0.394	0.736	
标准偏差 S_i ($\mu\text{g/L}$)	0.019	0.015	0.019	0.030	
$t=3.143$	3.143	3.143	3.143	3.143	
检出限 ($\mu\text{g/L}$)	0.060	0.047	0.061	0.094	
测定下限 ($\mu\text{g/L}$)	0.24	0.19	0.24	0.38	
注: i 为实验室编号。铋检出限为测定 0.400 $\mu\text{g/L}$ 的空白样品加标所得。					

1.3 方法精密度测试结果

1.3.1 环境空气颗粒物标准物质模拟样品测试结果

附表 5-1-1 精密度测试数据表 (滤膜)

验证单位: 太原市环境监测中心站

平行号	试样 1 (10 mg 标样)				备注
	砷	硒	铋	锑	
测定结果 ($\mu\text{g/g}$)	1	56.1	0.421	0.759	7.61
	2	54.2	0.442	0.945	6.57
	3	53.3	0.459	0.687	7.07
	4	56.9	0.539	0.789	7.89
	5	52.7	0.302	0.783	7.50
	6	51.7	0.515	0.676	7.65
平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{g/g}$)	54.2	0.446	0.773	7.38	
标准偏差 S_i ($\mu\text{g/g}$)	2.0	0.084	0.097	0.48	
相对标准偏差 RSD_i (%)	3.7	19	13	6.5	
注 1: i 为实验室编号。 注 2: 测定结果为扣除空白滤膜数据后的值。					

附表 5-1-2 精密度测试数据表 (滤膜)

验证单位: 太原市环境监测中心站

平行号	试样 2 (30 mg 标样)				备注
	砷	硒	铋	锑	
测定结果 ($\mu\text{g/g}$)	1	55.5	0.524	1.01	7.60
	2	51.4	0.661	0.963	7.62
	3	57.0	0.565	0.936	7.67
	4	58.2	0.533	1.01	6.93
	5	56.6	0.495	1.00	6.71
	6	56.3	0.555	0.986	6.45

平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{g/g}$)	55.8	0.556	0.984	7.16	
标准偏差 S_i ($\mu\text{g/g}$)	2.3	0.057	0.030	0.53	
相对标准偏差 RSD_i (%)	4.2	10	3.0	7.4	
注 1: i 为实验室编号。					
注 2: 测定结果为扣除空白滤膜数据后的值。					

附表 5-1-3 精密度测试数据表 (滤膜)

验证单位: 太原市环境监测中心站

平行号		试样 3 (60mg 标样)				备注
		砷	硒	铋	铈	
测定结果 ($\mu\text{g/g}$)	1	48.6	0.394	1.05	4.43	
	2	46.6	0.454	0.946	4.02	
	3	49.1	0.488	1.05	4.02	
	4	50.2	0.448	1.02	4.60	
	5	51.7	0.361	1.07	4.12	
	6	49.3	0.422	1.06	4.22	
平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{g/g}$)		0.714	49.2	0.428	1.03	
标准偏差 S_i ($\mu\text{g/g}$)		0.050	1.7	0.046	0.046	
相对标准偏差 RSD_i (%)		7.0	3.5	11	4.5	
注 1: i 为实验室编号。						
注 2: 测定结果为扣除空白滤膜数据后的值。						

附表 5-2-1 精密度测试数据表 (滤膜)

验证单位: 青海省环境监测中心站

平行号		试样 1 (10 mg 标样)				备注
		砷	硒	铋	铈	
测定结果 ($\mu\text{g/g}$)	1	54.9	0.388	1.08	7.63	
	2	55.8	0.360	1.09	7.96	
	3	58.6	0.407	0.889	8.43	
	4	56.4	0.277	0.927	8.60	
	5	56.2	0.308	0.986	7.79	
	6	58.6	0.390	1.02	8.25	
平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{g/g}$)		56.8	0.355	0.999	8.11	
标准偏差 S_i ($\mu\text{g/g}$)		1.5	0.052	0.081	0.38	
相对标准偏差 RSD_i (%)		2.7	15	8.1	4.7	
注 1: i 为实验室编号。						
注 2: 测定结果为扣除空白滤膜数据后的值。						

附表 5-2-2 精密度测试数据表 (滤膜)

验证单位: 青海省环境监测中心站

平行号		试样 2 (30 mg 标样)				备注
		砷	硒	铋	铈	
测定结果 ($\mu\text{g/g}$)	1	55.1	0.612	1.13	7.93	
	2	49.8	0.576	1.06	7.17	
	3	52.8	0.570	0.976	8.58	
	4	55.0	0.543	1.01	6.85	
	5	60.3	0.491	1.20	8.19	
	6	53.5	0.624	1.18	7.97	
平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{g/g}$)		0.604	54.4	0.569	1.09	
标准偏差 S_i ($\mu\text{g/g}$)		0.047	3.5	0.048	0.092	
相对标准偏差 RSD_i (%)		7.8	6.4	8.4	8.4	
注 1: i 为实验室编号。						
注 2: 测定结果为扣除空白滤膜数据后的值。						

附表 5-2-3 精密度测试数据表 (滤膜)

验证单位: 青海省环境监测中心站

平行号		试样 3 (60 mg 标样)				备注
		砷	硒	铋	锑	
测定结果 ($\mu\text{g/g}$)	1	53.7	0.440	1.16	5.97	
	2	57.8	0.381	1.16	6.39	
	3	51.1	0.518	1.08	6.62	
	4	57.4	0.469	1.17	6.67	
	5	55.8	0.434	1.11	6.47	
	6	51.6	0.416	1.17	6.47	
平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{g/g}$)		0.633	54.6	0.443	1.14	
标准偏差 S_i ($\mu\text{g/g}$)		0.059	2.9	0.047	0.038	
相对标准偏差 RSD_i (%)		9.3	5.3	11	3.3	
注 1: i 为实验室编号。						
注 2: 测定结果为扣除空白滤膜数据后的值。						

附表 5-3-1 精密度测试数据表 (滤膜)

验证单位: 扬州市环境监测中心站

平行号		试样 1 (10 mg 标样)				备注
		砷	硒	铋	锑	
测定结果 ($\mu\text{g/g}$)	1	53.2	0.765	0.990	5.24	
	2	49.1	0.769	1.01	5.85	
	3	51.4	0.689	1.00	5.44	
	4	50.8	0.750	0.926	5.50	
	5	54.5	0.876	0.924	5.81	
	6	53.0	0.780	0.965	5.63	
平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{g/g}$)		0.579	52.0	0.772	0.969	
标准偏差 S_i ($\mu\text{g/g}$)		0.058	1.9	0.061	0.037	
相对标准偏差 RSD_i (%)		10	3.7	7.8	3.9	
注 1: i 为实验室编号。						
注 2: 测定结果为扣除空白滤膜数据后的值。						

附表 5-3-2 精密度测试数据表 (滤膜)

验证单位: 扬州市环境监测中心站

平行号		试样 2 (30 mg 标样)				备注
		砷	硒	铋	锑	
测定结果 ($\mu\text{g/g}$)	1	49.7	0.549	0.902	5.06	
	2	55.9	0.502	1.01	5.29	
	3	49.3	0.526	1.00	5.30	
	4	51.7	0.502	0.966	5.42	
	5	53.4	0.549	1.06	5.13	
	6	52.4	0.538	0.953	5.58	
平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{g/g}$)		0.747	52.1	0.528	0.982	
标准偏差 S_i ($\mu\text{g/g}$)		0.095	2.5	0.022	0.054	
相对标准偏差 RSD_i (%)		13	4.7	4.2	5.5	
注 1: i 为实验室编号。						
注 2: 测定结果为扣除空白滤膜数据后的值。						

附表 5-3-3 精密度测试数据表 (滤膜)

验证单位: 扬州市环境监测中心站

平行号		试样 3 (60 mg 标样)				备注
		砷	硒	铋	锑	
测定结果 ($\mu\text{g/g}$)	1	47.3	0.516	0.962	5.10	
	2	52.0	0.493	0.997	5.28	
	3	48.9	0.519	0.928	5.28	
	4	53.6	0.518	0.907	5.15	
	5	52.8	0.515	0.937	5.15	
	6	50.3	0.496	0.972	5.21	
平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{g/g}$)		50.8	0.510	0.951	5.20	
标准偏差 S_i ($\mu\text{g/g}$)		2.4	0.012	0.033	0.074	
相对标准偏差 RSD_i (%)		4.8	2.3	3.4	1.4	

注 1: i 为实验室编号。
 注 2: 测定结果为扣除空白滤膜数据后的值。

附表 5-4-1 精密度测试数据表 (滤膜)

验证单位: 湛江市环境保护监测站

平行号		试样 1 (10 mg 标样)				备注
		砷	硒	铋	锑	
测定结果 ($\mu\text{g/g}$)	1	56.1	0.653	0.870	5.69	
	2	57.7	0.503	1.03	7.01	
	3	58.7	0.713	1.04	6.12	
	4	54.5	0.663	0.980	6.35	
	5	59.1	0.533	1.05	5.17	
	6	55.5	0.583	0.900	5.58	
平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{g/g}$)		56.9	0.608	0.978	5.99	
标准偏差 S_i ($\mu\text{g/g}$)		1.8	0.082	0.077	0.65	
相对标准偏差 RSD_i (%)		3.2	13	7.9	11	
注 1: i 为实验室编号。 注 2: 测定结果为扣除空白滤膜数据后的值。						

附表 5-4-2 精密度测试数据表 (滤膜)

验证单位: 湛江市环境保护监测站

平行号		试样 2 (30 mg 标样)				备注
		砷	硒	铋	锑	
测定结果 ($\mu\text{g/g}$)	1	54.1	0.481	0.863	5.40	
	2	53.1	0.618	0.927	5.68	
	3	57.3	0.481	0.967	5.19	
	4	53.0	0.541	0.863	5.34	
	5	53.8	0.498	0.910	5.15	
	6	57.0	0.588	0.993	5.45	
平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{g/g}$)		54.7	0.534	0.921	5.37	
标准偏差 S_i ($\mu\text{g/g}$)		1.9	0.058	0.053	0.19	
相对标准偏差 RSD_i (%)		3.5	11	5.8	3.6	
注 1: i 为实验室编号。 注 2: 测定结果为扣除空白滤膜数据后的值。						

附表 5-4-3 精密度测试数据表 (滤膜)

验证单位: 湛江市环境保护监测站

平行号		试样 3 (60 mg 标样)				备注
		砷	硒	铋	锑	
测定结果 ($\mu\text{g/g}$)	1	51.8	0.540	0.910	5.27	
	2	53.6	0.487	0.932	5.06	
	3	53.1	0.510	0.947	5.31	
	4	53.2	0.502	0.952	5.16	
	5	51.7	0.570	0.918	5.34	
	6	52.2	0.554	0.902	5.24	
平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{g/g}$)		52.6	0.527	0.927	5.23	
标准偏差 S_i ($\mu\text{g/g}$)		0.80	0.032	0.020	0.10	
相对标准偏差 RSD_i (%)		1.5	6.1	2.2	2.0	
注 1: i 为实验室编号。 注 2: 测定结果为扣除空白滤膜数据后的值。						

附表 5-5-1 精密度测试数据表 (滤膜)

验证单位: 辽宁省环境监测实验中心

平行号	试样 1 (10 mg 标样)				备注
	砷	硒	铋	锑	

测定结果 ($\mu\text{g/g}$)	1	58.0	0.570	1.00	5.70	
	2	53.0	0.630	1.07	6.60	
	3	60.0	0.590	1.03	6.80	
	4	62.0	0.650	0.980	6.30	
	5	61.0	0.670	1.04	5.90	
	6	61.0	0.690	1.11	6.40	
平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{g/g}$)		59.0	0.630	1.04	6.30	
标准偏差 S_i ($\mu\text{g/g}$)		3.3	0.050	0.050	0.42	
相对标准偏差 RSD_i (%)		5.6	7.3	4.5	6.6	
注 1: i 为实验室编号。						
注 2: 测定结果为扣除空白滤膜数据后的值。						

附表 5-5-2 精密度测试数据表 (滤膜)

验证单位: 辽宁省环境监测实验中心

平行号		试样 2 (30 mg 标样)				备注
		砷	硒	铊	铈	
测定结果 ($\mu\text{g/g}$)	1	60.0	0.680	0.990	6.40	
	2	62.0	0.670	1.03	7.00	
	3	57.0	0.690	1.07	5.90	
	4	56.0	0.710	0.960	5.40	
	5	59.0	0.650	1.11	6.50	
	6	57.0	0.580	0.980	6.80	
平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{g/g}$)		59.0	0.660	1.02	6.30	
标准偏差 S_i ($\mu\text{g/g}$)		2.3	0.050	0.060	0.59	
相对标准偏差 RSD_i (%)		3.9	6.9	5.7	9.4	
注 1: i 为实验室编号。						
注 2: 测定结果为扣除空白滤膜数据后的值。						

附表 5-5-3 精密度测试数据表 (滤膜)

验证单位: 辽宁省环境监测实验中心

平行号		试样 3 (60 mg 标样)				备注
		砷	硒	铊	铈	
测定结果 ($\mu\text{g/g}$)	1	52.0	0.500	1.04	5.80	
	2	61.0	0.580	1.11	6.20	
	3	59.0	0.540	1.02	6.00	
	4	55.0	0.550	0.950	5.70	
	5	58.0	0.530	0.990	5.90	
	6	59.0	0.540	1.08	6.80	
平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{g/g}$)		57.0	0.540	1.03	6.10	
标准偏差 S_i ($\mu\text{g/g}$)		3.3	0.030	0.06	0.40	
相对标准偏差 RSD_i (%)		5.7	4.8	5.7	6.6	
注 1: i 为实验室编号。						
注 2: 测定结果为扣除空白滤膜数据后的值。						

附表 5-6-1 精密度测试数据表 (滤膜)

验证单位: 内蒙古自治区环境监测中心站

平行号		试样 1 (10 mg 标样)				备注
		砷	硒	铊	铈	
测定结果 ($\mu\text{g/g}$)	1	55.1	0.585	0.936	5.59	
	2	55.7	0.531	0.989	6.93	
	3	58.3	0.651	0.969	6.30	
	4	55.7	0.693	1.02	5.89	
	5	58.9	0.555	0.993	5.42	
	6	53.8	0.587	0.945	5.97	
平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{g/g}$)		56.2	0.600	0.975	6.02	
标准偏差 S_i ($\mu\text{g/g}$)		2.0	0.061	0.032	0.54	
相对标准偏差 RSD_i (%)		3.5	10	3.3	9.0	
注 1: i 为实验室编号。						

注 2: 测定结果为扣除空白滤膜数据后的值。

附表 5-6-2 精密度测试数据表 (滤膜)

验证单位: 内蒙古自治区环境监测中心站

平行号		试样 2 (30 mg 标样)				备注
		砷	硒	铋	锑	
测定结果 ($\mu\text{g/g}$)	1	54.3	0.534	1.01	5.44	
	2	55.1	0.627	1.03	5.22	
	3	54.1	0.577	0.998	5.34	
	4	53.9	0.506	0.935	5.28	
	5	56.2	0.565	1.06	5.30	
	6	55.7	0.521	0.957	5.53	
平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{g/g}$)		54.9	0.555	0.998	5.35	
标准偏差 S_i ($\mu\text{g/g}$)		0.94	0.044	0.046	0.11	
相对标准偏差 RSD_i (%)		1.7	7.9	4.6	2.1	
注 1: i 为实验室编号。						
注 2: 测定结果为扣除空白滤膜数据后的值。						

附表 5-6-3 精密度测试数据表 (滤膜)

验证单位: 内蒙古自治区环境监测中心站

平行号		试样 3 (60 mg 标样)				备注
		砷	硒	铋	锑	
测定结果 ($\mu\text{g/g}$)	1	51.9	0.502	1.03	5.12	
	2	52.0	0.489	1.06	5.13	
	3	52.9	0.516	1.05	5.12	
	4	52.2	0.512	0.986	5.02	
	5	52.2	0.500	1.01	5.10	
	6	50.9	0.487	1.07	5.23	
平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{g/g}$)		52.0	0.501	1.03	5.12	
标准偏差 S_i ($\mu\text{g/g}$)		0.65	0.012	0.032	0.067	
相对标准偏差 RSD_i (%)		1.2	2.4	3.1	1.3	
注 1: i 为实验室编号。						
注 2: 测定结果为扣除空白滤膜数据后的值。						

1.3.2 废气颗粒物标准物质模拟样品测试结果

附表 6-1-1 精密度测试数据表 (滤筒)

验证单位: 太原市环境监测中心站

平行号		试样 1 (10 mg 标样)				备注
		砷	硒	铋	锑	
测定结果 ($\mu\text{g/g}$)	1	49.1	0.405	0.836	4.62	
	2	48.7	0.361	0.958	4.55	
	3	50.1	0.228	0.690	5.01	
	4	50.5	0.238	0.818	5.64	
	5	45.7	0.355	0.651	5.02	
	6	48.4	0.272	0.838	5.09	
平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{g/g}$)		48.8	0.310	0.799	4.99	
标准偏差 S_i ($\mu\text{g/g}$)		1.	0.073	0.11	0.39	
相对标准偏差 RSD_i (%)		3.4	24	13.9	7.8	
注 1: i 为实验室编号。						
注 2: 测定结果为扣除空白滤筒数据后的值。						

附表 6-1-2 精密度测试数据表 (滤筒)

验证单位: 太原市环境监测中心站

平行号	试样 2 (30 mg 标样)				备注
-----	-----------------	--	--	--	----

		砷	硒	铋	锑	
测定结果 ($\mu\text{g/g}$)	1	49.5	0.615	0.987	6.84	
	2	54.9	0.581	1.07	7.34	
	3	51.5	0.672	0.957	6.93	
	4	51.8	0.501	0.978	6.77	
	5	48.1	0.679	0.967	6.41	
	6	52.0	0.838	1.02	6.88	
平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{g/g}$)		51.3	0.648	0.996	6.86	
标准偏差 S_i ($\mu\text{g/g}$)		2.4	0.11	0.041	0.30	
相对标准偏差 RSD_i (%)		4.6	17.6	4.1	4.4	
注 1: i 为实验室编号。						
注 2: 测定结果为扣除空白滤筒数据后的值。						

附表 6-1-3 精密度测试数据表 (滤筒)

验证单位: 太原市环境监测中心站

平行号		试样 3 (60 mg 标样)				备注
		砷	硒	铋	锑	
测定结果 ($\mu\text{g/g}$)	1	49.6	0.825	1.02	5.48	
	2	50.7	0.772	1.02	4.30	
	3	50.4	0.774	0.983	4.52	
	4	49.0	0.930	0.963	4.04	
	5	51.7	0.878	1.03	4.26	
	6	51.4	0.814	1.02	4.22	
平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{g/g}$)		50.5	0.832	1.01	4.47	
标准偏差 S_i ($\mu\text{g/g}$)		1.0	0.062	0.028	0.52	
相对标准偏差 RSD_i (%)		2.1	7.4	2.8	12	
注 1: i 为实验室编号。						
注 2: 测定结果为扣除空白滤筒数据后的值。						

附表 6-2-1 精密度测试数据表 (滤筒)

验证单位: 青海省环境监测中心站

平行号		试样 1 (10 mg 标样)				备注
		砷	硒	铋	锑	
测定结果 ($\mu\text{g/g}$)	1	45.9	0.316	0.840	4.81	
	2	59.4	0.279	0.916	4.83	
	3	66.6	0.281	0.870	3.84	
	4	47.6	0.340	0.906	4.33	
	5	59.8	0.407	0.934	4.49	
	6	65.5	0.386	0.796	5.00	
平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{g/g}$)		57.5	0.335	0.877	4.55	
标准偏差 S_i ($\mu\text{g/g}$)		8.8	0.053	0.052	0.42	
相对标准偏差 RSD_i (%)		16	16	5.9	9.3	
注 1: i 为实验室编号。						
注 2: 测定结果为扣除空白滤筒数据后的值。						

附表 6-2-2 精密度测试数据表 (滤筒)

验证单位: 青海省环境监测中心站

平行号		试样 2 (30 mg 标样)				备注
		砷	硒	铋	锑	
测定结果 ($\mu\text{g/g}$)	1	51.9	0.499	0.852	5.44	
	2	50.0	0.506	0.977	5.79	
	3	42.9	0.429	0.952	5.38	
	4	53.5	0.560	0.905	5.80	
	5	49.9	0.557	0.955	5.89	
	6	41.8	0.604	0.989	5.35	
平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{g/g}$)		48.3	0.526	0.938	5.61	
标准偏差 S_i ($\mu\text{g/g}$)		4.8	0.061	0.051	0.24	
相对标准偏差 RSD_i (%)		10	12	5.4	4.3	
注 1: i 为实验室编号。						

注 2: 测定结果为扣除空白滤膜数据后的值。

附表 6-2-3 精密度测试数据表 (滤筒)

验证单位: 青海省环境监测中心站

平行号		试样 3 (60 mg 标样)				备注
		砷	硒	铋	锑	
测定结果 ($\mu\text{g/g}$)	1	46.8	0.650	0.935	6.53	
	2	44.2	0.597	0.980	6.29	
	3	40.7	0.562	0.935	6.49	
	4	53.6	0.547	0.939	5.22	
	5	46.4	0.619	1.00	6.18	
	6	48.7	0.532	1.03	5.26	
平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{g/g}$)		46.7	0.584	0.970	6.00	
标准偏差 S_i ($\mu\text{g/g}$)		4.3	0.045	0.040	0.60	
相对标准偏差 RSD_i (%)		9.3	7.7	4.1	10	
注 1: i 为实验室编号。						
注 2: 测定结果为扣除空白滤筒数据后的值。						

附表 6-3-1 精密度测试数据表 (滤筒)

验证单位: 扬州市环境监测中心站

平行号		试样 1 (10 mg 标样)				备注
		砷	硒	铋	锑	
测定结果 ($\mu\text{g/g}$)	1	49.6	0.594	0.889	6.53	
	2	45.2	0.667	1.28	6.65	
	3	44.7	0.653	1.39	6.82	
	4	47.4	0.664	0.808	6.62	
	5	44.4	0.634	1.37	6.10	
	6	43.7	0.629	1.14	5.59	
平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{g/g}$)		45.8	0.640	1.15	6.38	
标准偏差 S_i ($\mu\text{g/g}$)		2.2	0.027	0.25	0.46	
相对标准偏差 RSD_i (%)		4.9	4.2	22	7.2	
注 1: i 为实验室编号。						
注 2: 测定结果为扣除空白滤筒数据后的值。						

附表 6-3-2 精密度测试数据表 (滤筒)

验证单位: 扬州市环境监测中心站

平行号		试样 2 (30 mg 标样)				备注
		砷	硒	铋	锑	
测定结果 ($\mu\text{g/g}$)	1	50.4	0.606	0.981	5.23	
	2	54.0	0.536	0.977	5.11	
	3	53.7	0.578	1.12	4.99	
	4	52.2	0.557	1.13	4.98	
	5	49.3	0.552	1.05	4.92	
	6	52.4	0.504	1.06	5.07	
平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{g/g}$)		52.0	0.556	1.05	5.05	
标准偏差 S_i ($\mu\text{g/g}$)		1.8	0.035	0.065	0.11	
相对标准偏差 RSD_i (%)		3.5	6.3	6.2	2.2	
注 1: i 为实验室编号。						
注 2: 测定结果为扣除空白滤筒数据后的值。						

附表 6-3-3 精密度测试数据表 (滤筒)

验证单位: 扬州市环境监测中心站

平行号		试样 3 (60 mg 标样)				备注
		砷	硒	铋	锑	

测定结果 ($\mu\text{g/g}$)	1	52.1	0.583	1.03	5.24	
	2	52.3	0.515	0.911	5.08	
	3	56.0	0.532	1.02	5.40	
	4	57.2	0.575	0.948	5.18	
	5	52.1	0.613	0.958	5.43	
	6	57.1	0.536	0.918	5.25	
平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{g/g}$)		54.5	0.559	0.964	5.26	
标准偏差 S_i ($\mu\text{g/g}$)		2.6	0.037	0.050	0.13	
相对标准偏差 RSD_i (%)		4.7	6.6	5.2	2.5	
注 1: i 为实验室编号。						
注 2: 测定结果为扣除空白滤筒数据后的值。						

附表 6-4-1 精密度测试数据表 (滤筒)

验证单位: 湛江市环境保护监测站

平行号		试样 1 (10 mg 标样)				备注
		砷	硒	铋	锑	
测定结果 ($\mu\text{g/g}$)	1	58.1	0.700	0.860	5.82	
	2	57.0	0.450	1.10	6.44	
	3	56.6	0.580	1.16	6.36	
	4	54.1	0.680	1.24	7.12	
	5	53.4	0.680	0.680	6.04	
	6	52.9	0.460	1.00	6.46	
平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{g/g}$)		55.3	0.592	1.01	6.37	
标准偏差 S_i ($\mu\text{g/g}$)		2.1	0.11	0.21	0.44	
相对标准偏差 RSD_i (%)		3.9	19	20	7.0	
注 1: i 为实验室编号。						
注 2: 测定结果为扣除空白滤筒数据后的值。						

附表 6-4-2 精密度测试数据表 (滤筒)

验证单位: 湛江市环境保护监测站

平行号		试样 2 (30 mg 标样)				备注
		砷	硒	铋	锑	
测定结果 ($\mu\text{g/g}$)	1	53.5	0.483	1.01	5.51	
	2	53.0	0.550	0.907	5.41	
	3	56.3	0.537	1.04	5.97	
	4	52.5	0.600	0.940	5.70	
	5	54.9	0.603	1.05	5.41	
	6	56.2	0.590	0.927	6.16	
平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{g/g}$)		54.4	0.561	0.979	5.70	
标准偏差 S_i ($\mu\text{g/g}$)		1.6	0.047	0.062	0.31	
相对标准偏差 RSD_i (%)		3.0	8.4	6.3	5.5	
注 1: i 为实验室编号。						
注 2: 测定结果为扣除空白滤筒数据后的值。						

附表 6-4-3 精密度测试数据表 (滤筒)

验证单位: 湛江市环境保护监测站

平行号		试样 3 (60 mg 标样)				备注
		砷	硒	铋	锑	
测定结果 ($\mu\text{g/g}$)	1	52.9	0.540	0.900	5.55	
	2	52.4	0.493	1.04	5.80	
	3	56.4	0.542	0.857	5.55	
	4	54.7	0.538	1.04	5.74	
	5	54.2	0.500	0.903	6.06	
	6	52.0	0.490	0.980	5.56	
平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{g/g}$)		53.8	0.517	0.954	5.71	
标准偏差 S_i ($\mu\text{g/g}$)		1.7	0.025	0.079	0.20	
相对标准偏差 RSD_i (%)		3.1	4.8	8.3	3.6	
注 1: i 为实验室编号。						
注 2: 测定结果为扣除空白滤膜数据后的值。						

附表 6-5-1 精密度测试数据表 (滤筒)

验证单位: 辽宁省环境监测实验中心

平行号		试样 1 (10 mg 标样)				备注
		砷	硒	铋	锑	
测定结果 ($\mu\text{g/g}$)	1	59.0	0.550	1.04	6.70	
	2	53.0	0.530	0.970	5.30	
	3	54.0	0.510	0.950	5.80	
	4	55.0	0.540	0.980	6.20	
	5	56.0	0.530	1.02	5.70	
	6	57.0	0.550	0.940	6.40	
平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{g/g}$)		56.0	0.540	0.980	6.00	
标准偏差 S_i ($\mu\text{g/g}$)		2.2	0.020	0.040	0.51	
相对标准偏差 RSD_i (%)		3.9	2.8	4.0	8.5	
注 1: i 为实验室编号。 注 2: 测定结果为扣除空白滤筒数据后的值。						

附表 6-5-2 精密度测试数据表 (滤筒)

验证单位: 辽宁省环境监测实验中心

平行号		试样 2 (30 mg 标样)				备注
		砷	硒	铋	锑	
测定结果 ($\mu\text{g/g}$)	1	55.0	0.530	0.930	7.10	
	2	53.0	0.540	0.980	5.80	
	3	52.0	0.510	1.02	6.70	
	4	54.0	0.580	0.970	6.80	
	5	53.0	0.570	0.950	5.80	
	6	56.0	0.550	0.920	6.40	
平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{g/g}$)		54.0	0.550	0.960	6.40	
标准偏差 S_i ($\mu\text{g/g}$)		1.5	0.030	0.040	0.54	
相对标准偏差 RSD_i (%)		2.7	4.7	3.8	8.4	
注 1: i 为实验室编号。 注 2: 测定结果为扣除空白滤膜数据后的值。						

附表 6-5-3 精密度测试数据表 (滤筒)

验证单位: 辽宁省环境监测实验中心

平行号		试样 3 (60 mg 标样)				备注
		砷	硒	铋	锑	
测定结果 ($\mu\text{g/g}$)	1	54.0	0.510	0.980	6.30	
	2	53.0	0.530	0.970	6.10	
	3	53.0	0.540	0.950	5.90	
	4	52.0	0.550	0.930	6.40	
	5	55.0	0.540	0.930	6.70	
	6	53.0	0.530	0.940	6.90	
平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{g/g}$)		53.3	0.530	0.950	6.40	
标准偏差 S_i ($\mu\text{g/g}$)		1.0	0.010	0.020	0.37	
相对标准偏差 RSD_i (%)		1.9	2.6	2.2	5.8	
注 1: i 为实验室编号。 注 2: 测定结果为扣除空白滤筒数据后的值。						

附表 6-6-1 精密度测试数据表 (滤筒)

验证单位: 内蒙古自治区环境监测中心站

平行号		试样 1 (10 mg 标样)				备注
		砷	硒	铋	锑	
测定结果 ($\mu\text{g/g}$)	1	53.6	0.601	1.10	6.34	
	2	53.2	0.564	1.12	6.42	
	3	51.3	0.634	1.20	6.52	
	4	52.7	0.557	0.896	5.83	
	5	55.1	0.561	0.905	6.08	
	6	52.0	0.576	1.24	6.44	
平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{g/g}$)		53.0	0.582	1.08	6.27	

标准偏差 S_i ($\mu\text{g/g}$)	1.3	0.030	0.15	0.26	
相对标准偏差 RSD_i (%)	2.5	5.2	13	4.2	
注 1: i 为实验室编号。					
注 2: 测定结果为扣除空白滤筒数据后的值。					

附表 6-6-2 精密度测试数据表 (滤筒)

验证单位: 内蒙古自治区环境监测中心站

平行号		试样 2 (30 mg 标样)				备注
		砷	硒	铋	锑	
测定结果 ($\mu\text{g/g}$)	1	50.8	0.529	0.973	5.95	
	2	51.5	0.601	1.003	5.83	
	3	50.2	0.557	0.955	5.77	
	4	51.8	0.525	0.997	5.49	
	5	53.4	0.605	0.961	5.47	
	6	53.2	0.587	1.057	5.30	
平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{g/g}$)		51.8	0.567	0.991	5.64	
标准偏差 S_i ($\mu\text{g/g}$)		1.3	0.036	0.038	0.25	
相对标准偏差 RSD_i (%)		2.5	6.3	3.8	4.5	
注 1: i 为实验室编号。						
注 2: 测定结果为扣除空白滤筒数据后的值。						

附表 6-6-3 精密度测试数据表 (滤筒)

验证单位: 内蒙古自治区环境监测中心站

平行号		试样 3 (60 mg 标样)				备注
		砷	硒	铋	锑	
测定结果 ($\mu\text{g/g}$)	1	51.3	0.535	0.979	5.51	
	2	50.8	0.547	0.982	5.32	
	3	49.6	0.541	0.997	5.53	
	4	49.1	0.530	0.863	5.42	
	5	50.2	0.519	1.01	5.47	
	6	48.6	0.543	0.993	5.24	
平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{g/g}$)		49.9	0.536	0.971	5.42	
标准偏差 S_i ($\mu\text{g/g}$)		1.0	0.010	0.054	0.11	
相对标准偏差 RSD_i (%)		2.1	1.9	5.6	2.1	
注 1: i 为实验室编号。						
注 2: 测定结果为扣除空白滤筒数据后的值。						

1.3.3 环境空气实际样品精密度测试结果

附表 7-1 精密度测试数据表 (实际滤膜样品)

验证单位: 太原市环境监测中心站

平行号	实际滤膜样品				备注
	砷	硒	铋	锑	
测定结果 (μg)	0.898	0.488	0.165	0.969	
测定结果 (μg) (平行样)	0.972	0.547	0.169	1.05	
平均值 \bar{x}_i (μg)	0.935	0.518	0.167	1.01	
标准偏差 S_i (μg)	0.052	0.041	0.002	0.059	
相对标准偏差 RSD_i (%)	5.6	8.0	1.3	5.8	
注 1: i 为实验室编号。					
注 2: 测定结果为扣除空白滤膜数据后的值。					

附表 7-2 精密度测试数据表 (实际滤膜样品)

验证单位: 青海省环境监测中心站

平行号	实际滤膜样品				备注
	砷	硒	铋	锑	
测定结果 (μg)	0.952	0.529	0.185	1.14	
测定结果 (μg) (平行样)	0.970	0.552	0.175	1.11	
平均值 \bar{x}_i (μg)	0.961	0.540	0.180	1.12	

标准偏差 S_i (μg)	0.013	0.016	0.007	0.021	
相对标准偏差 RSD_i (%)	1.4	3.0	3.9	1.9	
注 1: i 为实验室编号。					
注 2: 测定结果为扣除空白滤膜数据后的值。					

附表 7-3 精密度测试数据表 (实际滤膜样品)

验证单位: 扬州市环境监测中心站

平行号	实际滤膜样品				备注
	砷	硒	铋	锑	
测定结果 (μg)	0.892	0.433	0.192	1.09	
测定结果 (μg) (平行样)	0.866	0.421	0.176	1.04	
平均值 \bar{x}_i (μg)	0.879	0.427	0.184	1.06	
标准偏差 S_i (μg)	0.018	0.008	0.011	0.035	
相对标准偏差 RSD_i (%)	2.0	2.0	5.9	3.3	
注 1: i 为实验室编号。					
注 2: 测定结果为扣除空白滤膜数据后的值。					

附表 7-4 精密度测试数据表 (实际滤膜样品)

验证单位: 湛江市环境保护监测站

平行号	实际滤膜样品				备注
	砷	硒	铋	锑	
测定结果 (μg)	0.888	0.313	0.159	0.872	
测定结果 (μg) (平行样)	0.935	0.327	0.168	0.917	
平均值 \bar{x}_i (μg)	0.912	0.320	0.163	0.895	
标准偏差 S_i (μg)	0.033	0.010	0.0066	0.032	
相对标准偏差 RSD_i (%)	3.6	3.12	4.0	3.6	
注 1: i 为实验室编号。					
注 2: 测定结果为扣除空白滤膜数据后的值。					

附表 7-5 精密度测试数据表 (实际滤膜样品)

验证单位: 辽宁省环境监测实验中心

平行号	实际滤膜样品				备注
	砷	硒	铋	锑	
测定结果 (μg)	0.540	0.180	0.073	1.70	
测定结果 (μg) (平行样)	0.560	0.170	0.077	1.82	
平均值 \bar{x}_i (μg)	0.550	0.175	0.075	1.76	
标准偏差 S_i (μg)	0.014	0.007	0.003	0.080	
相对标准偏差 RSD_i (%)	2.6	4.0	3.8	4.8	
注 1: i 为实验室编号。					
注 2: 测定结果为扣除空白滤膜数据后的值。					

附表 7-6 精密度测试数据表 (实际滤膜样品)

验证单位: 内蒙古自治区环境监测中心站

平行号	实际滤膜样品				备注
	砷	硒	铋	锑	
测定结果 (μg)	0.933	0.497	0.174	1.050	
测定结果 (μg) (平行样)	0.957	0.512	0.167	1.020	
平均值 \bar{x}_i (μg)	0.945	0.504	0.170	1.040	
标准偏差 S_i (μg)	0.017	0.011	0.005	0.021	
相对标准偏差 RSD_i (%)	1.8	2.2	2.9	2.0	
注 1: i 为实验室编号。					
注 2: 测定结果为扣除空白滤膜数据后的值。					

1.3.4 废气模拟实际样品精密度测试结果

附表 8-1 精密度测试数据表 (实际滤筒样品)

验证单位：太原市环境监测中心站

平行号		实际滤筒样品 (30mg 飞灰)				备注
		砷	硒	铋	锑	
测定结果 ($\mu\text{g/g}$)	1	14.0	2.46	94.6	215	
	2	12.8	3.08	88.1	188	
	3	14.6	2.60	98.3	218	
	4	13.4	2.94	92.6	201	
	5	14.3	3.24	96.9	223	
	6	13.2	3.05	90.4	199	
平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{g/g}$)		13.7	2.89	93.5	207	
标准偏差 S_i ($\mu\text{g/g}$)		0.70	0.30	3.9	13	
相对标准偏差 RSD_i (%)		5.1	10	4.2	6.5	
注 1: i 为实验室编号。						
注 2: 测定结果为扣除空白滤筒数据后的值。						

附表 8-2 精密度测试数据表 (实际滤筒样品)

验证单位：青海省环境监测中心站

平行号		实际滤筒样品 (30mg 飞灰)				备注
		砷	硒	铋	锑	
测定结果 ($\mu\text{g/g}$)	1	12.9	1.72	106	229	
	2	11.5	1.97	109	247	
	3	12.6	2.04	104	222	
	4	11.9	2.57	107	210	
	5	12.3	2.85	105	249	
	6	12.3	1.97	104	231	
平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{g/g}$)		12.2	2.19	106	231	
标准偏差 S_i ($\mu\text{g/g}$)		0.50	0.43	1.9	15	
相对标准偏差 RSD_i (%)		4.1	20	1.8	6.5	
注 1: i 为实验室编号。						
注 2: 测定结果为扣除空白滤筒数据后的值。						

附表 8-3 精密度测试数据表 (实际滤筒样品)

验证单位：扬州市环境监测中心站

平行号		实际滤筒样品 (30mg 飞灰)				备注
		砷	硒	铋	锑	
测定结果 ($\mu\text{g/g}$)	1	11.7	2.40	107	132	
	2	10.6	2.66	107	142	
	3	10.9	2.38	107	144	
	4	10.8	2.33	108	130	
	5	10.9	2.18	110	142	
	6	10.7	2.17	99	145	
平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{g/g}$)		10.9	2.35	106	139	
标准偏差 S_i ($\mu\text{g/g}$)		0.39	0.18	3.8	6.5	
相对标准偏差 RSD_i (%)		3.6	7.7	3.6	4.6	
注 1: i 为实验室编号。						
注 2: 测定结果为扣除空白滤筒数据后的值。						

附表 8-4 精密度测试数据表 (实际滤筒样品)

验证单位：湛江市环境保护监测站

平行号		实际滤筒样品 (30mg 飞灰)				备注
		砷	硒	铋	锑	
测定结果 ($\mu\text{g/g}$)	1	17.1	3.27	120	184	
	2	16.6	3.23	125	184	
	3	16.9	2.97	124	178	
	4	17.6	3.57	123	187	
	5	17.5	3.39	127	186	
	6	16.6	3.33	124	178	
平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{g/g}$)		17.0	3.29	124	183	
标准偏差 S_i ($\mu\text{g/g}$)		0.40	0.20	3.0	4.0	

相对标准偏差 RSD_i (%)	2.4	6.1	2.4	2.2	
注 1: i 为实验室编号。					
注 2: 测定结果为扣除空白滤筒数据后的值。					

附表 8-5 精密度测试数据表 (实际滤筒样品)

验证单位: 辽宁省环境监测实验中心

平行号		实际滤筒样品 (30mg 飞灰)				备注
		砷	硒	铋	锑	
测定结果 ($\mu\text{g/g}$)	1	14.7	2.86	113	247	
	2	15.3	2.73	117	227	
	3	14.2	2.95	120	259	
	4	14.8	3.14	115	208	
	5	15.6	3.03	119	187	
	6	15.8	2.81	121	194	
平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{g/g}$)		15.1	2.92	118	220	
标准偏差 S_i ($\mu\text{g/g}$)		0.61	0.15	3.1	29	
相对标准偏差 RSD_i (%)		4.0	5.2	2.6	13.2	
注 1: i 为实验室编号。						
注 2: 测定结果为扣除空白滤筒数据后的值。						

附表 8-6 精密度测试数据表 (实际滤筒样品)

验证单位: 内蒙古自治区环境监测中心站

平行号		实际滤筒样品 (30mg 飞灰)				备注
		砷	硒	铋	锑	
测定结果 ($\mu\text{g/g}$)	1	11.3	2.78	100	174	
	2	10.5	2.45	102	176	
	3	10.3	2.47	102	176	
	4	10.7	2.34	106	170	
	5	10.3	2.51	102	172	
	6	11.1	2.31	98	174	
平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{g/g}$)		10.7	2.48	102	174	
标准偏差 S_i ($\mu\text{g/g}$)		0.42	0.17	2.7	2.3	
相对标准偏差 RSD_i (%)		3.9	6.8	2.6	1.4	
注 1: i 为实验室编号。						
注 2: 测定结果为扣除空白滤筒数据后的值。						

1.4 方法准确度测试结果

1.4.1 环境空气颗粒物标准物质模拟样品测试结果

附表 9-1 准确度测试数据表 (滤膜)

验证单位: 太原市环境监测中心站

平行号		标准样品 (30mg 标样)				备注
		砷	硒	铋	锑	
测定结果 ($\mu\text{g/g}$)	1	55.5	0.524	1.01	7.60	
	2	51.4	0.661	0.963	7.62	
	3	57.0	0.565	0.936	7.67	
	4	58.2	0.533	1.01	6.93	
	5	56.6	0.495	1.00	6.71	
	6	56.3	0.555	0.986	6.45	
平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{g/g}$)		55.8	0.556	0.984	7.16	
标准样品含量 μ ($\mu\text{g/g}$)		58 \pm 6	0.64 \pm 0.14	1.04 \pm 0.13	6.3 \pm 1.1	
相对误差 RE_i (%)		3.8	13	5.4	14	
注 1: i 为实验室编号。						
注 2: 测定结果为扣除空白滤膜数据后的值。						

附表 9-2 准确度测试数据表 (滤膜)

验证单位: 青海省环境监测中心站

平行号	标准样品 (30mg 标样)				备注
-----	----------------	--	--	--	----

		砷	硒	铋	锑	
测定结果 ($\mu\text{g/g}$)	1	55.1	0.612	1.13	7.93	
	2	49.8	0.576	1.06	7.17	
	3	52.8	0.570	0.976	8.58	
	4	55.0	0.543	1.01	6.85	
	5	60.3	0.491	1.20	8.19	
	6	53.5	0.624	1.18	7.97	
平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{g/g}$)		54.4	0.569	1.09	7.78	
标准样品含量 μ ($\mu\text{g/g}$)		58 \pm 6	0.64 \pm 0.14	1.04 \pm 0.13	6.3 \pm 1.1	
相对误差 RE_i (%)		6.2	11	4.8	23	
注 1: i 为实验室编号。						
注 2: 测定结果为扣除空白滤膜数据后的值。						

附表 9-3 准确度测试数据表 (滤膜)

验证单位: 扬州市环境监测中心站

平行号		标准样品 (30mg 标样)				备注
		砷	硒	铋	锑	
测定结果 ($\mu\text{g/g}$)	1	51.6	0.684	0.981	5.11	
	2	49.9	0.684	1.09	5.38	
	3	56.3	0.637	1.03	5.10	
	4	53.7	0.705	0.986	5.18	
	5	55.2	0.589	0.941	5.52	
	6	51.4	0.579	0.902	5.48	
平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{g/g}$)		53.0	0.646	0.988	5.30	
标准样品含量 μ ($\mu\text{g/g}$)		58 \pm 6	0.64 \pm 0.14	1.04 \pm 0.13	6.3 \pm 1.1	
相对误差 RE_i (%)		8.6	0.9	5.0	16	
注 1: i 为实验室编号。						
注 2: 测定结果为扣除空白滤膜数据后的值。						

附表 9-4 准确度测试数据表 (滤膜)

验证单位: 湛江市环境保护监测站

平行号		标准样品 (30mg 标样)				备注
		砷	硒	铋	锑	
测定结果 ($\mu\text{g/g}$)	1	54.1	0.481	0.863	5.40	
	2	53.1	0.618	0.927	5.68	
	3	57.3	0.481	0.967	5.19	
	4	53.0	0.541	0.863	5.34	
	5	53.8	0.498	0.910	5.15	
	6	57.0	0.588	0.993	5.45	
平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{g/g}$)		54.7	0.534	0.921	5.37	
标准样品含量 μ ($\mu\text{g/g}$)		58 \pm 6	0.64 \pm 0.14	1.04 \pm 0.13	6.3 \pm 1.1	
相对误差 RE_i (%)		-5.7	-17	-11	-15	
注 1: i 为实验室编号。						
注 2: 测定结果为扣除空白滤膜数据后的值。						

附表 9-5 准确度测试数据表 (滤膜)

验证单位: 辽宁省环境监测实验中心

平行号		标准样品 (30mg 标样)				备注
		砷	硒	铋	锑	
测定结果 ($\mu\text{g/g}$)	1	60.0	0.680	0.990	6.40	
	2	62.0	0.670	1.03	7.00	
	3	57.0	0.690	1.07	5.90	
	4	56.0	0.710	0.960	5.40	
	5	59.0	0.650	1.11	6.50	
	6	57.0	0.580	0.980	6.80	
平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{g/g}$)		59.0	0.660	1.02	6.30	
标准样品含量 μ ($\mu\text{g/g}$)		58 \pm 6	0.64 \pm 0.14	1.04 \pm 0.13	6.3 \pm 1.1	
相对误差 RE_i (%)		1.7	3.1	1.9	0	
注 1: i 为实验室编号。						

注 2: 测定结果为扣除空白滤膜数据后的值。

附表 9-6 准确度测试数据表 (滤膜)

验证单位: 内蒙古自治区环境监测中心站

平行号		标准样品 (30mg 标样)				备注
		砷	硒	铋	锑	
测定结果 ($\mu\text{g/g}$)	1	55.1	0.627	1.03	5.22	
	2	54.1	0.577	0.998	5.34	
	3	53.9	0.506	0.935	5.28	
	4	56.2	0.565	1.06	5.30	
	5	55.7	0.521	0.957	5.53	
	6	54.8	0.555	0.998	5.35	
平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{g/g}$)		54.8	0.555	0.998	5.35	
标准样品含量 μ ($\mu\text{g/g}$)		58 \pm 6	0.64 \pm 0.14	1.04 \pm 0.13	6.3 \pm 1.1	
相对误差 RE _i (%)		5.5	13	4.0	15	
注 1: i 为实验室编号。						
注 2: 测定结果为扣除空白滤膜数据后的值。						

1.4.2 废气颗粒物标准物质模拟样品测试结果

附表 10-1 准确度测试数据表 (滤筒)

验证单位: 太原市环境监测中心站

平行号		标准样品 (30mg 标样)				备注
		砷	硒	铋	锑	
测定结果 ($\mu\text{g/g}$)	1	49.5	0.615	0.987	6.84	
	2	54.9	0.581	1.07	7.34	
	3	51.5	0.672	0.957	6.93	
	4	51.8	0.501	0.978	6.77	
	5	48.1	0.679	0.967	6.41	
	6	52.0	0.838	1.02	6.88	
平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{g/g}$)		51.3	0.648	0.996	6.86	
标准样品含量 μ ($\mu\text{g/g}$)		58 \pm 6	0.64 \pm 0.14	1.04 \pm 0.13	6.3 \pm 1.1	
相对误差 RE _i (%)		12	1.2	4.2	8.9	
注 1: i 为实验室编号。						
注 2: 测定结果为扣除空白滤筒数据后的值。						

附表 10-2 准确度测试数据表 (滤筒)

验证单位: 青海省环境监测中心站

平行号		标准样品 (30mg 标样)				备注
		砷	硒	铋	锑	
测定结果 ($\mu\text{g/g}$)	1	51.9	0.499	0.852	5.44	
	2	50.0	0.506	0.977	5.79	
	3	42.9	0.429	0.952	5.38	
	4	53.5	0.560	0.905	5.80	
	5	49.9	0.557	0.955	5.89	
	6	41.8	0.604	0.989	5.35	
平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{g/g}$)		48.3	0.526	0.938	5.61	
标准样品含量 μ ($\mu\text{g/g}$)		58 \pm 6	0.64 \pm 0.14	1.04 \pm 0.13	6.3 \pm 1.1	
相对误差 RE _i (%)		17	18	9.8	11	
注 1: i 为实验室编号。						
注 2: 测定结果为扣除空白滤筒数据后的值。						

附表 10-3 准确度测试数据表 (滤筒)

验证单位: 扬州市环境监测中心站

平行号		标准样品 (30mg 标样)				备注
		砷	硒	铋	锑	

测定结果 ($\mu\text{g/g}$)	1	53.8	0.602	0.996	5.24	
	2	53.4	0.619	0.964	5.15	
	3	49.8	0.668	1.13	5.18	
	4	51.5	0.586	1.05	5.22	
	5	52.4	0.580	0.972	5.27	
	6	51.0	0.608	0.923	5.12	
平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{g/g}$)		52.0	0.611	1.01	5.20	
标准样品含量 μ ($\mu\text{g/g}$)		58 \pm 6	0.64 \pm 0.14	1.04 \pm 0.13	6.3 \pm 1.1	
相对误差 RE_i (%)		10	4.5	2.9	18	
注 1: i 为实验室编号。						
注 2: 测定结果为扣除空白滤筒数据后的值。						

附表 10-4 准确度测试数据表 (滤筒)

验证单位: 湛江市环境保护监测站

平行号		标准样品 (30mg 标样)				备注
		砷	硒	铋	锑	
测定结果 ($\mu\text{g/g}$)	1	53.5	0.483	1.01	5.51	
	2	53.0	0.550	0.907	5.41	
	3	56.3	0.537	1.04	5.97	
	4	52.5	0.600	0.940	5.70	
	5	54.9	0.603	1.05	5.41	
	6	56.2	0.590	0.927	6.16	
平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{g/g}$)		54.4	0.561	0.979	5.70	
标准样品含量 μ ($\mu\text{g/g}$)		58 \pm 6	0.64 \pm 0.14	1.04 \pm 0.13	6.3 \pm 1.1	
相对误差 RE_i (%)		-6.2	-12	-5.9	-9.5	
注 1: i 为实验室编号。						
注 2: 测定结果为扣除空白滤筒数据后的值。						

附表 10-5 准确度测试数据表 (滤筒)

验证单位: 辽宁省环境监测实验中心

平行号		标准样品 (30mg 标样)				备注
		砷	硒	铋	锑	
测定结果 ($\mu\text{g/g}$)	1	55.0	0.530	0.930	7.10	
	2	53.0	0.540	0.980	5.80	
	3	52.0	0.510	1.02	6.70	
	4	54.0	0.580	0.970	6.80	
	5	53.0	0.570	0.950	5.80	
	6	56.0	0.550	0.920	6.40	
平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{g/g}$)		54.0	0.550	0.960	6.40	
标准样品含量 μ ($\mu\text{g/g}$)		58 \pm 6	0.64 \pm 0.14	1.04 \pm 0.13	6.3 \pm 1.1	
相对误差 RE_i (%)		6.9	14	7.7	1.6	
注 1: i 为实验室编号。						
注 2: 测定结果为扣除空白滤筒数据后的值。						

附表 10-6 准确度测试数据表 (滤筒)

验证单位: 内蒙古自治区环境监测中心站

平行号		标准样品 (30mg 标样)				备注
		砷	硒	铋	锑	
测定结果 ($\mu\text{g/g}$)	1	50.8	0.529	0.973	5.95	
	2	51.5	0.601	1.00	5.83	
	3	50.2	0.557	0.955	5.77	
	4	51.8	0.525	0.997	5.49	
	5	53.4	0.605	0.961	5.47	
	6	53.2	0.587	1.06	5.30	
平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{g/g}$)		51.8	0.567	0.991	5.64	
标准样品含量 μ ($\mu\text{g/g}$)		58 \pm 6	0.64 \pm 0.14	1.04 \pm 0.13	6.3 \pm 1.1	
相对误差 RE_i (%)		11	11	4.7	10	
注 1: i 为实验室编号。						
注 2: 测定结果为扣除空白滤筒数据后的值。						

2 方法验证数据汇总

2.1 检出限、测定下限汇总

各验证实验室按照本方法中样品分析的全部步骤,经预处理后测定其中金属元素的含量。平行测定 7 次,计算各金属元素的检出限和测定下限,结果见表 11-1、11-2。实验室编号:1-太原市环境监测中心站(微波消解法)、2-青海省环境监测中心站(微波消解法)、3-扬州市环境监测中心站(微波消解法)、4-湛江市环境保护监测站(电热板法)、5-辽宁省环境监测实验中心(电热板法)、6-内蒙古自治区环境监测中心站(电热板法),下同。

附表 11-1 各实验室检出限和测定下限数据汇总表(滤膜) 单位: $\mu\text{g/L}$

实验室号	砷		硒		铋		锑	
	检出限	测定下限	检出限	测定下限	检出限	测定下限	检出限	测定下限
实验室 1	0.03	0.12	0.03	0.12	0.05	0.21	0.25	0.99
实验室 2	0.18	0.72	0.21	0.83	0.06	0.23	0.24	0.96
实验室 3	0.05	0.19	0.02	0.10	0.14	0.55	0.12	0.46
实验室 4	0.04	0.15	0.02	0.10	0.02	0.06	0.09	0.37
实验室 5	0.16	0.64	0.51	2.0	0.16	0.64	1.13	4.52
实验室 6	0.03	0.11	0.02	0.09	0.09	0.36	0.11	0.44

附表 11-2 各实验室检出限和测定下限数据汇总表(滤筒) 单位: $\mu\text{g/L}$

实验室号	砷		硒		铋		锑	
	检出限	测定下限	检出限	测定下限	检出限	测定下限	检出限	测定下限
实验室 1	0.08	0.30	0.41	1.6	0.04	0.16	0.44	1.8
实验室 2	0.26	1.03	0.19	0.77	0.09	0.34	0.25	0.99
实验室 3	0.04	0.16	0.04	0.18	0.05	0.20	0.03	0.11
实验室 4	0.04	0.15	0.02	0.10	0.01	0.03	0.06	0.25
实验室 5	0.11	0.44	0.53	2.1	0.14	0.56	1.6	6.3
实验室 6	0.06	0.24	0.05	0.19	0.06	0.24	0.09	0.38

2.2 方法精密度数据汇总

各实验室分别对空气颗粒物标准物质模拟样品(3个)、废气滤筒标准物质模拟样品(3个)、实际滤膜样品、实际滤筒样品进行了测定,精密度验证结果见表12-1~表12-15。

附表 12-1 实验室间方法精密度验证数据汇总表-砷(滤膜) 单位: ($\mu\text{g/g}$)

实验室号	试样 1 (10mg 标样)			试样 2 (30mg 标样)			试样 3 (60mg 标样)		
	\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	54.2	2.02	3.7	55.8	2.34	4.2	49.2	1.70	3.5
实验室 2	56.8	1.52	2.7	54.4	3.47	6.4	54.6	2.88	5.3
实验室 3	52.0	1.94	3.7	52.1	2.45	4.7	50.8	2.42	4.8
实验室 4	56.9	1.82	3.2	54.7	1.90	3.5	54.7	1.90	3.5
实验室 5	59.0	3.31	5.6	59.0	2.26	3.9	57.0	3.27	5.7
实验室 6	56.2	1.96	3.5	54.9	0.935	1.7	52.0	0.649	1.2
$\bar{\bar{X}}$	55.8			55.1			53.0		
S'	2.4			2.3			2.9		
RSD' (%)	4.4			4.1			5.4		
重复性限 r	6.1			6.6			6.4		
再现性限 R	8.8			8.7			10		

附表 12-2 实验室间方法精密度验证数据汇总表-硒（滤膜） 单位：μg/g

实验室号	试样 1 (10mg 标样)			试样 2 (30mg 标样)			试样 3 (60mg 标样)		
	\bar{x}_i	Si	RSDi (%)	\bar{x}_i	Si	RSDi (%)	\bar{x}_i	Si	RSDi (%)
实验室 1	0.446	0.084	19	0.556	0.057	10	0.428	0.046	11
实验室 2	0.355	0.052	15	0.569	0.048	8.4	0.443	0.047	11
实验室 3	0.772	0.061	7.8	0.528	0.022	4.2	0.510	0.012	2.3
实验室 4	0.608	0.082	13	0.534	0.058	11	0.527	0.032	6.1
实验室 5	0.630	0.050	7.3	0.660	0.050	6.9	0.540	0.030	4.8
实验室 6	0.600	0.061	10	0.555	0.044	7.9	0.501	0.012	2.4
$\bar{\bar{X}}$	0.569			0.567			0.492		
S'	0.15			0.048			0.046		
RSD' (%)	26			8.5			9.3		
重复性限 r	0.19			0.13			0.092		
再现性限 R	0.45			0.18			0.15		

附表 12-3 实验室间方法精密度验证数据汇总表-铋（滤膜） 单位：μg/g

实验室号	试样 1 (10mg 标样)			试样 2 (30mg 标样)			试样 3 (60mg 标样)		
	\bar{x}_i	Si	RSDi (%)	\bar{x}_i	Si	RSDi (%)	\bar{x}_i	Si	RSDi (%)
实验室 1	0.773	0.097	13	0.984	0.030	3.0	1.03	0.046	4.5
实验室 2	0.999	0.081	8.1	1.09	0.092	8.4	1.14	0.038	3.3
实验室 3	0.969	0.037	3.9	0.982	0.054	5.5	0.951	0.033	3.4
实验室 4	0.978	0.077	7.9	0.921	0.053	5.8	0.927	0.020	2.2
实验室 5	1.04	0.050	4.5	1.02	0.060	5.7	1.03	0.060	5.7
实验室 6	0.975	0.032	3.3	0.998	0.046	4.6	1.03	0.032	3.1
$\bar{\bar{X}}$	0.956			0.999			1.02		
S'	0.093			0.055			0.075		
RSD' (%)	9.7			5.5			7.4		
重复性限 r	0.19			0.17			0.11		
再现性限 R	0.31			0.22			0.23		

附表 12-4 实验室间方法精密度验证数据汇总表-铈（滤膜） 单位：μg/g

实验室号	试样 1 (10mg 标样)			试样 2 (30mg 标样)			试样 3 (60mg 标样)		
	\bar{x}_i	Si	RSDi (%)	\bar{x}_i	Si	RSDi (%)	\bar{x}_i	Si	RSDi (%)
实验室 1	7.38	0.48	6.5	7.16	0.53	7.4	4.24	0.24	5.5
实验室 2	8.11	0.38	4.7	7.78	0.65	8.3	6.43	0.25	3.9
实验室 3	5.58	0.23	4.2	5.30	0.19	3.6	5.20	0.074	1.4
实验室 4	5.99	0.65	11	5.37	0.19	3.6	5.23	0.10	2.0
实验室 5	6.30	0.42	6.6	6.30	0.59	9.4	6.10	0.40	6.6
实验室 6	6.02	0.54	9.0	5.35	0.11	2.1	5.12	0.067	1.3
$\bar{\bar{X}}$	6.56			6.21			5.39		
S'	0.97			1.1			0.78		
RSD' (%)	15			17			14		
重复性限 r	1.3			1.2			0.62		
再现性限 R	3.0			3.2			2.3		

附表 12-5 实验室间方法精密度验证数据汇总表-砷 (滤筒) 单位: $\mu\text{g/g}$

实验室号	试样 1 (10mg 标样)			试样 2 (30mg 标样)			试样 3 (60mg 标样)		
	\bar{x}_i	Si	RSDi (%)	\bar{x}_i	Si	RSDi (%)	\bar{x}_i	Si	RSDi (%)
实验室 1	48.8	1.7	3.4	51.3	2.4	4.6	50.5	1.0	2.1
实验室 2	57.5	8.8	15	48.3	4.8	10	46.7	4.3	9.3
实验室 3	45.8	2.2	4.9	52.0	1.8	3.5	54.5	2.6	4.7
实验室 4	55.3	2.1	3.9	54.4	1.6	3.0	53.8	1.7	3.1
实验室 5	56.0	2.2	3.9	54.0	1.5	2.7	53.3	1.0	1.9
实验室 6	53.0	1.3	2.5	51.8	1.3	2.5	49.9	1.0	2.1
$\bar{\bar{X}}$	52.7			52.0			51.4		
S'	4.6			2.2			3.0		
RSD' (%)	8.6			4.2			5.8		
重复性限 r	11			7.1			6.4		
再现性限 R	16			8.9			10		

附表 12-6 实验室间方法精密度验证数据汇总表-硒 (滤筒) 单位: $\mu\text{g/g}$

实验室号	试样 1 (10mg 标样)			试样 2 (30mg 标样)			试样 3 (60mg 标样)		
	\bar{x}_i	Si	RSDi (%)	\bar{x}_i	Si	RSDi (%)	\bar{x}_i	Si	RSDi (%)
实验室 1	0.310	0.073	24	0.648	0.11	18	0.832	0.062	7.4
实验室 2	0.335	0.053	16	0.526	0.061	12	0.584	0.045	7.7
实验室 3	0.640	0.027	4.2	0.556	0.035	6.3	0.559	0.037	6.6
实验室 4	0.592	0.11	19	0.561	0.047	8.4	0.517	0.025	4.8
实验室 5	0.540	0.020	2.8	0.550	0.030	4.7	0.530	0.010	2.6
实验室 6	0.582	0.030	5.2	0.567	0.036	6.3	0.536	0.010	1.9
$\bar{\bar{X}}$	0.500			0.568			0.593		
S'	0.14			0.042			0.12		
RSD' (%)	28			7.3			20		
重复性限 r	0.17			0.17			0.10		
再现性限 R	0.43			0.20			0.35		

附表 12-7 实验室间方法精密度验证数据汇总表-铋（滤筒） 单位：μg/g

实验室号	试样 1 (10mg 标样)			试样 2 (30mg 标样)			试样 3 (60mg 标样)		
	\bar{x}_i	Si	RSDi (%)	\bar{x}_i	Si	RSDi (%)	\bar{x}_i	Si	RSDi (%)
实验室 1	0.799	0.111	14	0.996	0.041	4.1	1.01	0.028	2.8
实验室 2	0.877	0.052	5.9	0.938	0.051	5.4	0.970	0.040	4.1
实验室 3	1.15	0.248	22	1.05	0.065	6.2	0.964	0.050	5.2
实验室 4	1.01	0.207	21	0.979	0.062	6.3	0.954	0.079	8.3
实验室 5	0.980	0.040	4.0	0.960	0.04	3.8	0.950	0.020	2.2
实验室 6	1.08	0.146	13	0.991	0.038	3.8	0.971	0.054	5.6
$\bar{\bar{X}}$	0.983			0.986			0.970		
S'	0.129			0.038			0.021		
RSD' (%)	13			3.9			2.2		
重复性限 r	0.431			0.142			0.137		
再现性限 R	0.534			0.168			0.139		

附表 12-8 实验室间方法精密度验证数据汇总表-铋（滤筒） 单位：μg/g

实验室号	试样 1 (10mg 标样)			试样 2 (30mg 标样)			试样 3 (60mg 标样)		
	\bar{x}_i	Si	RSDi (%)	\bar{x}_i	Si	RSDi (%)	\bar{x}_i	Si	RSDi (%)
实验室 1	4.99	0.390	7.8	6.86	0.299	4.4	4.47	0.518	12
实验室 2	4.55	0.425	9.3	5.61	0.243	4.3	6.00	0.599	10
实验室 3	6.38	0.458	7.2	5.05	0.111	2.2	5.26	0.132	2.5
实验室 4	6.37	0.444	7.0	5.70	0.312	5.5	5.71	0.203	3.6
实验室 5	6.00	0.510	8.5	6.40	0.540	8.4	6.40	0.370	5.8
实验室 6	6.27	0.264	4.2	5.64	0.251	4.5	5.42	0.114	2.1
$\bar{\bar{X}}$	5.76			5.88			5.54		
S'	0.791			0.645			0.666		
RSD' (%)	14			11			12		
重复性限 r	1.18			0.895			1.04		
再现性限 R	2.46			1.98			2.09		

附表 12-9 实验室间方法精密度验证数据汇总表-砷（实际样品）

	实际滤膜样品 (μg)			实际滤筒样品 (μg/g)		
	\bar{x}_i	Si	RSDi (%)	\bar{x}_i	Si	RSDi (%)
实验室 1	0.935	0.052	5.6	13.7	0.704	5.1
实验室 2	0.961	0.013	1.4	12.2	0.497	4.1
实验室 3	0.879	0.018	2.0	10.9	0.393	3.6
实验室 4	0.912	0.033	3.6	17.0	0.400	2.4
实验室 5	0.550	0.014	2.6	13.3	0.540	17
实验室 6	0.945	0.017	1.8	10.7	0.420	3.9
$\bar{\bar{X}}$	0.864			13.0		
S'	0.16			2.3		
RSD' (%)	18			18		
重复性限 r	0.079			1.4		

再现性限 R	0.44	6.6
--------	------	-----

附表 12-10 实验室间方法精密度验证数据汇总表-硒（实际样品）

	实际滤膜样品 (μg)			实际滤筒样品 (μg/g)		
	\bar{x}_i	Si	RSDi (%)	\bar{x}_i	Si	RSDi (%)
实验室 1	0.518	0.041	8.0	2.89	0.302	10
实验室 2	0.540	0.016	3.0	2.19	0.429	20
实验室 3	0.427	0.008	2.0	2.35	0.18	7.7
实验室 4	0.320	0.010	3.1	3.29	0.20	6.1
实验室 5	0.475	0.007	4.0	2.52	0.05	10
实验室 6	0.504	0.011	2.2	2.48	0.168	6.8
$\bar{\bar{X}}$	0.464			2.62		
S'	0.081			0.402		
RSD' (%)	17			15		
重复性限 r	0.054			0.703		
再现性限 R	0.231			1.30		

附表 12-11 实验室间方法精密度验证数据汇总表-铊（实际样品）

	实际滤膜样品 (μg)			实际滤筒样品 (μg/g)		
	\bar{x}_i	Si	RSDi (%)	\bar{x}_i	Si	RSDi (%)
实验室 1	0.167	0.002	1.3	93.5	3.90	4.2
实验室 2	0.180	0.007	3.9	106	1.94	1.8
实验室 3	0.184	0.011	5.9	106	3.78	3.6
实验室 4	0.163	0.007	4.0	124	3.00	2.4
实验室 5	0.175	0.003	3.8	144	3.64	8.2
实验室 6	0.170	0.005	2.9	102	2.66	2.6
$\bar{\bar{X}}$	0.173			113		
S'	0.008			18.4		
RSD' (%)	4.6			16		
重复性限 r	0.018			9.04		
再现性限 R	0.028			52.3		

附表 12-12 实验室间方法精密度验证数据汇总表-锑（实际样品）

	实际滤膜样品 (μg)			实际滤筒样品 (μg/g)		
	\bar{x}_i	Si	RSDi (%)	\bar{x}_i	Si	RSDi (%)
实验室 1	1.01	0.059	5.8	207	13	6.5
实验室 2	1.12	0.021	1.9	231	15	6.5
实验室 3	1.06	0.035	3.3	139	6.5	4.6
实验室 4	0.895	0.032	3.6	183	4.0	2.2
实验室 5	1.76	0.080	4.8	220	29	13
实验室 6	1.04	0.021	2.0	174	2.3	1.4
$\bar{\bar{X}}$	1.15			192		
S'	0.31			34		
RSD' (%)	27			18		

重复性限 r	0.13	41
再现性限 R	0.87	102

2.3 方法准确度数据汇总

各实验室分别对空气颗粒物滤膜标准物质模拟样品、废气颗粒物滤筒标准物质模拟样品进行了测定，准确度验证结果见表13-1~表13-5。

附表 13-1 实验室间准确度验证数据汇总表-砷

实验室号	空气颗粒物滤膜标准物			废气颗粒物滤筒标准物质		
	\bar{x}_i ($\mu\text{g/g}$)	标准样品 含量 ($\mu\text{g/g}$)	相对误差 RE_i (%)	\bar{x}_i ($\mu\text{g/g}$)	标准样品 含量 ($\mu\text{g/g}$)	相对误差 RE_i (%)
实验室 1	55.8	58.0	-3.8	51.3	58.0	-12
实验室 2	54.4	58.0	-6.2	48.3	58.0	-17
实验室 3	53.0	58.0	-8.6	52.0	58.0	-10
实验室 4	54.7	58.0	-5.7	54.4	58.0	-6.2
实验室 5	59.0	58.0	1.7	54.0	58.0	-6.9
实验室 6	54.8	58.0	-5.5	51.8	58.0	-11
平均值 \bar{x} ($\mu\text{g/g}$)	55.3			52.0		
相对误差均值 \overline{RE} (%)	-4.7			-10		
相对误差标准偏差 $S_{\overline{RE}}$ (%)	3.5			3.8		

附表 13-2 实验室间准确度验证数据汇总表-硒

实验室号	空气颗粒物滤膜标准物			废气颗粒物滤筒标准物质		
	\bar{x}_i ($\mu\text{g/g}$)	标准样品 含量 ($\mu\text{g/g}$)	相对误差 RE_i (%)	\bar{x}_i ($\mu\text{g/g}$)	标准样品 含量 ($\mu\text{g/g}$)	相对误差 RE_i (%)
实验室 1	0.556	0.640	-13	0.648	0.640	1.2
实验室 2	0.569	0.640	-11	0.526	0.640	-18
实验室 3	0.646	0.640	0.9	0.611	0.640	4.5
实验室 4	0.534	0.640	-17	0.561	0.640	-13
实验室 5	0.660	0.640	3.1	0.55	0.640	-14
实验室 6	0.555	0.640	-13	0.567	0.640	-11
平均值 \bar{x} ($\mu\text{g/g}$)	0.587			0.577		
相对误差均值 \overline{RE} (%)	-8.3			-8.3		
相对误差标准偏差 $S_{\overline{RE}}$ (%)	8.2			9.0		

附表 13-3 实验室间准确度验证数据汇总表-铋

实验室号	空气颗粒物滤膜标准物	废气颗粒物滤筒标准物质
------	------------	-------------

	\bar{x}_i ($\mu\text{g/g}$)	标准样品 含量 ($\mu\text{g/g}$)	相对误差 RE_i (%)	\bar{x}_i ($\mu\text{g/g}$)	标准样品 含量 ($\mu\text{g/g}$)	相对误差 RE_i (%)
实验室 1	0.984	1.04	-5.4	0.996	1.04	-4.2
实验室 2	1.09	1.04	4.8	0.938	1.04	-9.8
实验室 3	0.988	1.04	-5.0	1.01	1.04	-2.9
实验室 4	0.921	1.04	-11	0.979	1.04	-5.9
实验室 5	1.020	1.04	-1.9	0.96	1.04	-7.7
实验室 6	0.998	1.04	-4.0	0.991	1.04	-4.7
平均值 \bar{x} ($\mu\text{g/g}$)	1.00			0.979		
相对误差均值 \overline{RE} (%)	-3.8			-5.9		
相对误差标准偏差 $S_{\overline{RE}}$ (%)	5.3			2.5		

附表 13-4 实验室间准确度验证数据汇总表-铈

实验室号	空气颗粒物滤膜标准物			废气滤颗粒物筒标准物质		
	\bar{x}_i ($\mu\text{g/g}$)	标准样品 含量 ($\mu\text{g/g}$)	相对误差 RE_i (%)	\bar{x}_i ($\mu\text{g/g}$)	标准样品 含量 ($\mu\text{g/g}$)	相对误差 RE_i (%)
实验室 1	7.16	6.30	14	6.86	6.30	8.9
实验室 2	7.78	6.30	23	5.61	6.30	-11
实验室 3	5.30	6.30	-16	5.20	6.30	-17
实验室 4	5.37	6.30	-15	5.70	6.30	-9.5
实验室 5	6.30	6.30	0	6.4	6.30	1.6
实验室 6	5.35	6.30	15	5.64	6.30	-10
平均值 \bar{x} ($\mu\text{g/g}$)	6.21			5.90		
相对误差均值 \overline{RE} (%)	3.6			-6.3		
相对误差标准偏差 $S_{\overline{RE}}$ (%)	16			9.7		

3 方法验证结论

(1) 方法的检出限：各金属元素均以所测数据的最高值确定为检出限，当环境空气采样量为 144 m^3 ，无组织排放监控点空气采样体积为 48 m^3 ，有组织废气采样体积为 0.600 m^3 ，滤膜预处理定容体积为 50.0 ml 时，滤筒预处理定容体积为 100.0 ml 时，各金属元素的检出限见表 14。

附表 14 各金属元素的方法检出限和测定下限

元素	环境空气		无组织排放监控点空气		有组织废气	
	方法检出限 (ng/m^3)	测定下限 (ng/m^3)	方法检出限 (ng/m^3)	测定下限 (ng/m^3)	方法检出限 ($\mu\text{g/m}^3$)	测定下限 ($\mu\text{g/m}^3$)

砷	0.1	0.5	0.4	1.5	0.1	0.4
硒	0.4	1.4	1.1	4.2	0.2	0.7
铋	0.1	0.4	0.3	1.3	0.1	0.2
锑	0.8	3.1	2.4	9.4	0.5	2.1

注：环境空气采样体积为 144 m³，无组织排放监控点空气采样体积为 48 m³，有组织废气采样体积为 0.600 m³，滤膜消解液定容体积为 50 ml，滤筒消解液定容体积为 100 ml，分取消溶液体积 5.0 ml，定容体积 10.0 ml。

(2) 方法的精密度：各实验室分别对空气颗粒物标准物质模拟样品、废气滤筒模拟样品和实际滤膜样品进行了测定，实验室间相对标准偏差、重复性限r、再现性限R见表15。空气颗粒物标准物质模拟样品1、2、3为分别称取10 mg、30 mg、60 mg土壤标准物质置于空白滤膜中，废气颗粒物标准物质模拟样品4、5、6为分别称取10 mg、30 mg、60 mg土壤标准物质置于空白滤筒中，废气颗粒物模拟样品为称取30 mg飞灰置于空白滤筒中。环境空气采样体积为10 m³，有组织废气采样体积为0.600 m³。

附表15 方法的精密度数据

元素名称		砷	硒	铋	锑
空气颗粒物标准物质模拟样品1#	\bar{X} (ng/m ³)	11.6	/	0.2	1.4
	RSD _i (%)	2.7~5.6	/	3.3~13	4.2~11
	RSD [*] (%)	4.4	/	9.7	15
	r(ng/m ³)	1.3	/	0.1	0.3
	R(ng/m ³)	1.8	/	0.1	0.6
空气颗粒物标准物质模拟样品2#	\bar{X} (ng/m ³)	34.5	0.4	0.6	3.9
	RSD _i (%)	3.5~6.4	4.2~11	3.0~8.4	2.1~9.4
	RSD [*] (%)	4.1	8.5	5.5	17
	r(ng/m ³)	4.1	0.1	0.1	0.8
	R(ng/m ³)	5.4	0.1	0.2	2.0
空气颗粒物标准物质模拟样品3#	\bar{X} (ng/m ³)	66.4	0.6	1.3	6.7
	RSD _i (%)	1.2~5.7	2.3~11	2.2~5.7	1.4~6.6
	RSD [*] (%)	5.4	9.3	7.4	15
	r(ng/m ³)	8.1	0.1	0.1	0.8
	R(ng/m ³)	12.5	0.2	0.3	2.8
废气颗粒物标准物质模拟样品1#	\bar{X} (μg/m ³)	0.88	/	/	/
	RSD _i (%)	2.5~15	/	/	/
	RSD [*] (%)	8.6	/	/	/
	r(μg/m ³)	0.19	/	/	/
	R(μg/m ³)	0.27	/	/	/
废气颗粒物标准物质模拟样品2#	\bar{X} (μg/m ³)	2.60	/	0.1	/
	RSD _i (%)	2.5~10	/	3.8~6.3	/
	RSD [*] (%)	4.2	/	3.9	/
	r(μg/m ³)	0.36	/	0.01	/
	R(μg/m ³)	0.45	/	0.01	/
废气颗粒物标准物质模拟样品3#	\bar{X} (μg/m ³)	5.15	/	0.10	0.55
	RSD _i (%)	1.9~9.3	/	2.2~8.3	2.1~12
	RSD [*] (%)	5.8	/	2.2	12
	r(μg/m ³)	0.64	/	0.01	0.10
	R(μg/m ³)	1.02	/	0.01	0.21

实际滤膜样品	\bar{X} (ng/m ³)	18.0	9.7	3.6	24.0
	RSD _i (%)	1.4~5.6	2.0~8.0	1.3~5.9	1.9~5.8
	RSD _r (%)	18	17	4.6	27
	r(ng/m ³)	1.7	1.1	0.4	2.7
	R(ng/m ³)	9.3	4.8	0.6	18.2

(3) 方法的准确度：6 个实验室分别对空气颗粒物标准物质模拟样品、废气颗粒物标准物质模拟样品进行了测定，其中 4 个实验室采用了微波消解法处理样品，2 个实验室采用了电热板消解法处理样品。标准物质标准值、测定平均值、相对误差 (RE_i) 和相对误差最终值 ($\overline{RE} \pm 2S_{\overline{RE}}$) 见附表 16。

附表16 方法的准确度数据

元素名称		砷	硒	铋	锑
空气颗粒物标准物质模拟样品	标准值 (μg/g)	58.0	0.640	1.04	6.30
	测定平均值 (μg/g)	55.3	0.587	1.00	6.21
	RE _i (%)	-8.6~1.7	-17~3.1	-11~4.8	-16~24
	$\overline{RE} \pm 2S_{\overline{RE}}$	-4.7±7.0	-8.3±16	-3.8±10	3.6±33
废气颗粒物标准物质模拟样品	标准值 (μg/g)	58.0	0.640	1.04	6.30
	测定平均值 (μg/g)	52.0	0.577	0.979	5.90
	RE _i (%)	-16~-6.2	-18~4.5	-9.8~-2.9	-18~8.9
	$\overline{RE} \pm 2S_{\overline{RE}}$	-10±7.6	-8.3±18	-5.9±5.0	-6.3±19

(4) 方法具有较好的重复性和再现性，方法各项特性达到预期要求。