

DB37

山 东 省 地 方 标 准

DB 37/T 3461—2018

山东省固定污染源废气颗粒物中铜、锌的测定 火焰原子吸收分光光度法

Stationary source emission of Shandong- Determination of copper and zinc in ambient particulate matter- Flame atomic absorption spectrophotometric method

2018 - 12 - 29 发布

2019 - 01 - 29 实施

山东省市场监督管理局 发 布

目 次

前言..... III

1 范围..... 1

2 规范性引用文件..... 1

3 方法原理..... 1

4 干扰和消除..... 1

5 试剂和材料..... 2

6 仪器和设备..... 2

 6.1 火焰原子吸收分光光度计..... 2

 6.2 光源..... 2

 6.3 无组织排放废气采样设备..... 2

 6.4 烟尘采样器..... 3

 6.5 微波消解仪..... 3

 6.6 可调温电热板..... 3

 6.7 全自动消解仪..... 3

 6.8 剪刀..... 3

 6.9 镊子..... 3

 6.10 其他..... 3

7 样品..... 3

 7.1 样品的采集..... 3

 7.2 现场空白..... 3

 7.3 样品的保存..... 3

 7.4 试样的制备..... 3

 7.5 实验室样品空白的制备..... 5

8 分析步骤..... 5

 8.1 仪器参考测量条件..... 5

 8.2 校准曲线绘制..... 5

 8.3 样品测定..... 6

 8.4 空白试验..... 6

9 结果计算与表示..... 6

 9.1 结果计算..... 6

 9.2 结果表示..... 6

10 精密度和准确度..... 6

 10.1 精密度..... 6

 10.2 准确度..... 6

11 质量保证和质量控制.....6

 11.1 仪器.....7

 11.2 校准曲线.....7

 11.3 空白试验.....7

 11.4 平行样.....7

 11.5 质控样品分析.....7

12 注意事项.....7

13 废弃物的处置.....7

附 录 A （资料性附录） 方法检出限和测定下限..... 8

附 录 B （资料性附录） 方法精密度.....1

附 录 C （资料性附录） 方法准确度、加标回收率..... 3

前 言

本标准按照GB/T 1.1—2009给出的规则起草。

本标准由山东省生态环境厅提出并监督实施。

本标准由山东省环保标准化技术委员会归口。

本标准起草单位：山东省环境监测中心站、山东大学。

本标准主要起草人：岳太星、金玲仁、赵燕芳、王梅、谷树茂、侯晨晓、翟振国、崔兆杰、朱丽、刘伟。

山东省固定污染源废气颗粒物中铜、锌的测定 火焰原子吸收分光光度法

警告：实验中使用的硝酸、盐酸、氢氟酸具有挥发性和腐蚀性，操作时应按要求佩戴防护用品，整个实验过程必须在通风橱中进行操作。

1 范围

本标准规定了测定山东省固定污染源无组织排放和有组织排放废气颗粒物中铜、锌的火焰原子吸收分光光度法。

本标准适用于固定污染源无组织排放和有组织排放废气颗粒物中铜、锌的测定。

当无组织排放废气采样量为 10 m^3 （标准状态），有组织排放废气采样量为 2.0 m^3 （标准状态干烟气）时，本标准采用不同前处理方法的检出限和测定下限见附录A。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅所注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

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/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 194 环境空气质量手工监测技术规范

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

3 方法原理

用石英纤维滤膜采集固定污染源无组织排放废气中的颗粒物，用石英纤维滤筒采集有组织排放废气中的颗粒物，采用硝酸-盐酸溶液浸提或硝酸-氢氟酸-（过氧化氢）-高氯酸全量消解体系，经微波消解或电热板消解制备成溶液。溶液中的铜、锌在空气-乙炔火焰中原子化，基态铜和锌原子分别对铜、锌空心阴极灯发射的 324.7 nm 和 213.8 nm 特征谱线产生吸收。在一定范围内，其吸光度值与质量浓度呈线性关系。

4 干扰和消除

$1\ 000\text{ mg/L}$ 的氯离子、硫酸根离子， 500 mg/L 的钾、钠、钙、镁、铁， 50 mg/L 的钼、钴、铍、硼、锑、镍、钡、钒、钛和铊对铜的测定没有明显干扰； $1\ 000\text{ mg/L}$ 的硫酸根离子， 800 mg/L 的氯离子， 500 mg/L 的钾、钠、镁、铁， 400 mg/L 的钙， 50 mg/L 的钼、钴、铍、硼、锑、镍、钡、钒、钛和铊对锌的测定没有明显干扰。

背景吸收：可用连续光源背景校正法、塞曼效应校正法、自吸收校正法、邻近非特征吸收线校正法进行校正。

基体干扰：可采用标准加入法消除。

5 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准的优级纯或更高纯度级别的试剂，实验用水应符合GB/T 6682一级水的相关要求。

5.1 硝酸： $\rho(\text{HNO}_3)=1.42\text{ g/ml}$ 。

5.2 盐酸： $\rho(\text{HCl})=1.19\text{ g/ml}$ 。

5.3 过氧化氢： $w(\text{H}_2\text{O}_2)=30\%$ 。

5.4 氢氟酸： $\rho(\text{HF})=1.16\text{ g/ml}$ 。

5.5 高氯酸： $\rho(\text{HClO}_4)=1.67\text{ g/ml}$ 。

5.6 硝酸-盐酸混合溶液：于约500 ml水中加入55.5 ml硝酸(5.1)和167.5 ml盐酸(5.2)，用水稀释至1 L。

5.7 硝酸溶液(1+1)：于400 ml水中加入500 ml硝酸(5.1)，用水稀释至1 L。

5.8 硝酸溶液(1+99)：于400 ml水中加入10.0 ml硝酸(5.1)，用水稀释至1 L。

5.9 铜标准储备液： $\rho(\text{Cu})=1\,000\text{ mg/L}$ ，准确称取1.0000 g光谱纯金属铜，用硝酸(5.1)溶解，定容至1 000 ml。也可购买市售有证标准溶液。

5.10 铜标准使用液： $\rho(\text{Cu})=50\text{ mg/L}$ ，准确吸取铜标准储备液(5.9)5.00 ml至100 ml容量瓶中，用硝酸溶液(5.8)稀释至标线，混匀。

5.11 锌标准储备液： $\rho(\text{Zn})=1\,000\text{ mg/L}$ ，准确称取1.0000 g光谱纯金属锌，用硝酸(5.1)溶解，定容至1 000 ml。也可购买市售有证标准溶液。

5.12 锌标准使用液： $\rho(\text{Zn})=10\text{ mg/L}$ ，准确吸取锌标准储备液(5.11)10.00 ml至1 000 ml容量瓶中，用硝酸溶液(5.8)稀释至标线，混匀。

5.13 乙炔：纯度不低于99.6%。

5.14 石英纤维滤膜：对粒径大于0.3 μm 的颗粒物阻隔效率不低于99%，本底浓度值应满足测定要求。

5.15 石英纤维滤筒：对粒径大于0.3 μm 的颗粒物阻隔效率不低于99%，本底浓度值应满足测定要求。

6 仪器和设备

6.1 火焰原子吸收分光光度计

具有背景校正功能。

6.2 光源

铜、锌空心阴极灯。

6.3 无组织排放废气采样设备

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100 L/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的要求。

6.4 烟尘采样器

采样流量为5 L/min~80 L/min, 其他性能和技术指标符合HJ/T 48的规定。

6.5 微波消解仪

具有程序化功率设定功能, 配备PFA、Teflon或同级材质的50.0 ml~100.0 ml微波消解罐。

6.6 可调温电热板

温度控制40 °C~250 °C, 控温精度优于±5 °C。

6.7 全自动消解仪

具有自动添加试剂、精确程序控温、加热、消解、振荡混匀、赶酸和定容功能, 配备PFA、Teflon或同级材质的50.0 ml消解管。

6.8 剪刀

陶瓷材质。

6.9 镊子

聚四氟乙烯或竹子材质。

6.10 其他

一般实验室常用仪器和装备。

7 样品

7.1 样品的采集

7.1.1 无组织排放废气颗粒物样品采集按照HJ/T 55中相关要求设置监测点位。采样过程按照HJ/T 194中颗粒物采样的要求执行, 滤膜样品废气采集量至少10 m³ (标准状态)。当铜或锌浓度较低时, 可适当增加采样体积, 采样时应详细记录采样环境条件。

7.1.2 有组织排放废气样品按照GB/T 16157和HJ/T 397中颗粒物采样的要求执行。滤筒样品废气采集量至少1.0 m³ (标准状态干烟气)。当铜或锌浓度较低时, 可适当增加采样体积。当管道内烟气温度高于铜或锌的熔点时, 应采取降温措施, 使进入滤筒前的烟气温度低于铜或锌的熔点。

7.2 现场空白

每次采样至少取同批号滤膜两张或滤筒两个, 带到采样现场作为现场空白样品。

7.3 样品的保存

滤膜样品采集后将有颗粒物面两次向内对折, 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或样品专用容器中密闭保存。

分析前样品保存在15 °C~30 °C的环境下, 保存最长期限为180天。

7.4 试样的制备

7.4.1 硝酸-盐酸浸提

7.4.1.1 微波消解

滤膜样品：取适量滤膜（小张滤膜取整张或1/2，大张滤膜取1/8~1/4），用陶瓷剪刀剪成小块置于消解罐中，加入10.0 ml硝酸-盐酸混合溶液（5.6），使滤膜碎片浸没其中，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℃、消解持续时间为15 min。消解结束后，取出消解罐组件，冷却，以10 ml水淋洗内壁，摇匀，静置0.5 h进行浸提，过滤，定容至50.0 ml，摇匀待测。也可先定容至50.0 ml，经离心分离后取上清液进行测定。

滤筒样品：取整个滤筒，用陶瓷剪刀剪成小块置于消解罐中，加入25.0 ml硝酸-盐酸混合溶液（5.6），使滤筒碎片浸没其中，其它操作同滤膜样品消解，最终定容至100.0 ml。

7.4.1.2 电热板（全自动消解仪）消解

滤膜样品：取适量滤膜（小张滤膜取整张或1/2，大张滤膜取1/8~1/4），用陶瓷剪刀剪成小块置于消解容器中，加入10.0 ml硝酸-盐酸混合溶液（5.6），使滤膜碎片浸没其中，插入回流漏斗或盖上表面皿，在100±5℃加热回流2.0 h，然后冷却。以10 ml水淋洗内壁，摇匀，静置0.5 h进行浸提，过滤，定容至50.0 ml，摇匀待测。

滤筒样品：取整个滤筒，用陶瓷剪刀剪成小块置于消解罐中，加入25.0 ml硝酸-盐酸混合溶液（5.6），使滤筒碎片浸没其中，其它操作同滤膜样品消解，最终定容至100.0 ml。

7.4.2 全量消解

7.4.2.1 硝酸-氢氟酸-过氧化氢-高氯酸微波消解

滤膜样品：取适量滤膜（小张滤膜取整张或1/2，大张滤膜取1/8~1/4），用陶瓷剪刀剪成小块置于消解罐中，加入1.5 ml氢氟酸（5.4），使滤膜溶解完全，再加入5.0 ml硝酸（5.1），1.0 ml过氧化氢（5.3），摇动消解罐，待反应不再剧烈后加盖旋紧，放到微波转盘架上。设定消解温度为180℃、消解持续时间为15 min。消解结束后，取出消解罐，冷却后置于配套电热板上或转移入Teflon烧杯中，加入0.5 ml高氯酸（5.5），在电热板上赶酸至近干，取下冷却，加入2.0 ml硝酸（5.7），加热溶解残渣，冷却后以水定容至50.0 ml，摇匀后待测。

7.4.2.2 硝酸-氢氟酸-高氯酸电热板消解

滤膜样品：取适量滤膜（小张滤膜取整张或1/2，大张滤膜取1/8~1/4），用陶瓷剪刀剪成小块置于Teflon烧杯中，加入2.0 ml氢氟酸（5.4），使滤膜溶解完全，加入10.0 ml硝酸（5.1），插入回流漏斗或盖上表面皿，低温加热并保持微沸1.0 h，然后取下冷却，取下回流漏斗或表面皿，加入1.0 ml高氯酸（5.5），升高温度消解，赶酸至近干，取下冷却，加入2.0 ml硝酸（5.7），加热溶解残渣，冷却后以水定容至50.0 ml，摇匀后待测。

滤筒样品：取整个滤筒，用陶瓷剪刀剪成小块置于Teflon烧杯中，加入10.0 ml氢氟酸（5.4），使滤筒体积减小，摇动烧杯，使滤筒碎片浸没其中，静置5 min后，加入10.0 ml硝酸（5.1），插入回流漏斗或盖上表面皿，低温加热并保持微沸1.0 h，加热过程中不时摇动烧杯，使滤筒消解彻底。若仍有滤筒碎片，再加入1.0 ml氢氟酸（5.4），直至消解彻底。然后取下冷却，取下回流漏斗或表面皿，加入1.0 ml高氯酸（5.5），升高温度消解，赶酸至近干，取下冷却，加入2.0 ml硝酸（5.7），加热溶解残渣，冷却后以水定容至50.0 ml，摇匀后待测。

注：若有机物含量较多，可适当增加高氯酸用量。

7.4.2.3 硝酸-氢氟酸-高氯酸全自动消解仪消解

滤膜样品：取适量滤膜（小张滤膜取整张或1/2，大张滤膜取1/8~1/4），用陶瓷剪刀剪成小块置于消解罐中，加入1.5 ml氢氟酸（5.4），使滤膜溶解完全，加入6.0 ml硝酸溶液（5.1），插入回流漏斗，加热至120 ℃并保持0.5 h，再加热至140 ℃并保持1.0 h，取下回流漏斗，冷却2 min后加入1.0 ml高氯酸（5.5），加热至160 ℃并保持1.0 h，升温至180 ℃赶酸至近干（约0.5 h），取下冷却2 min，加入2.0 ml硝酸（5.7），加热溶解残渣，冷却后以水定容至50.0 ml，摇匀后待测。

滤筒样品：取整个滤筒，用陶瓷剪刀剪成小块置于消解罐中，加入10.0 ml氢氟酸（5.4），使滤筒体积减小，摇动消解罐，使滤筒碎片浸没，静置5 min后，加入7.0 ml硝酸溶液（5.1），插入回流漏斗，从室温加热至120 ℃并保持0.5 h，再加热至140 ℃并保持1.0 h，加热过程中不时振荡或摇动消解罐，使滤筒消解彻底。若仍有滤筒碎片，再加入1.0 ml氢氟酸（5.4），直至消解彻底。取下回流漏斗，冷却2 min后加入1.0 ml高氯酸（5.5），加热至160 ℃并保持1.0 h，升温至180 ℃赶酸至近干（约1.0 h），取下冷却2 min，加入2.0 ml硝酸（5.7），加热溶解残渣，冷却后以水定容至50.0 ml，摇匀后待测。

7.5 实验室样品空白的制备

取同批号的空白滤膜、滤筒两份，参照7.4方法制备实验室空白样品。

8 分析步骤

8.1 仪器参考测量条件

铜、锌测定的仪器参考条件见表1。

表 1 火焰原子吸收分光光度计参考工作条件

元素	波长(nm)	灯电流(mA)	光谱带宽(nm)	火焰类型
铜	324.7	4	0.4	空气-乙炔，氧化型
锌	213.8	5	0.4	空气-乙炔，氧化型

8.2 校准曲线绘制

各取7个100 ml容量瓶，分别加入一定量铜标准使用溶液（5.10）和锌标准使用溶液（5.12），用硝酸溶液（5.8）定容，配制铜和锌的标准系列溶液。按仪器说明书的操作步骤调试仪器并选择仪器参数，测定标准系列的吸光度，分别对铜、锌质量浓度（mg/L）绘制校准曲线。标准系列溶液的配制见表2，适用浓度范围见表3。

表 2 标准曲线系列溶液配制表

V(ml)	0.00	0.50	1.00	2.00	4.00	8.00	10.00
ρ (Cu), mg/L	0.00	0.25	0.50	1.00	2.00	4.00	5.00
ρ (Zn), mg/L	0.00	0.05	0.10	0.20	0.40	0.80	1.00

表 3 适用浓度范围

元素	适用浓度范围(mg/L)
铜	0.10~5.00
锌	0.05~1.00

8.3 样品测定

按校准曲线绘制时的仪器工作条件测定并计算试样的浓度（ ρ ）。当试样响应值处于校准曲线上限范围以外时，应使用硝酸溶液（5.8）稀释适当倍数（ f ），使其响应值处于校准曲线的线性范围内。

8.4 空白试验

按校准曲线绘制时的仪器工作条件测定并计算实验室空白试样的浓度（ ρ_0 ）。

9 结果计算与表示

9.1 结果计算

颗粒物中铜、锌的浓度按下式计算：

$$\rho' = (\rho \times f - \rho_0) \times v_s \times \frac{n}{V_{std}} \dots\dots\dots (1)$$

式中：
 ρ' ——颗粒物中铜或锌的质量浓度， $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ；
 ρ ——试液中铜或锌的浓度， $\mu\text{g}/\text{ml}$ ；
 ρ_0 ——与消解时截取颗粒物样品同样面积空白滤膜（滤筒）的铜或锌含量， $\mu\text{g}/\text{ml}$ ；
 V_s ——试样消解后定容体积， ml ；
 f ——试样的稀释倍数；
 n ——滤膜（滤筒）切割的份数（或采样滤膜面积与消解时截取的面积之比）；
 V_{std} ——标准状态下（273 K，101.325 Pa）采样体积， m^3 。对污染源废气样品， V_{std} 为标准状态下干气的采样体积， m^3 。

9.2 结果表示

测定结果小数位数与方法检出限保持一致，最多保留三位有效数字。

10 精密度和准确度

10.1 精密度

6家实验室采用编制组统一提供的两个颗粒物样品制备滤膜、滤筒模拟样品，并分别对滤膜、滤筒模拟样品和实际无组织排放废气样品采用四种前处理方法进行精密度测定，样品中铜、锌的含量均值（ $\overline{x_i}$ ）、实验室间标准偏差（ S' ）、实验室间相对标准偏差（ RSD' ）、重复性限（ r ）、再现性限（ R ）见附录B。

10.2 准确度

6家实验室采用编制组统一提供的两个颗粒物样品制备滤膜、滤筒模拟样品，并分别对质控滤膜和模拟样品加标回收率采用四种消解方法进行准确度测定，相对误差均值（ $\overline{RE}$ ）、相对误差的标准偏差（ $S_{\overline{RE}}$ ）、加标回收率均值（ $\overline{p}$ ）、加标回收率标准偏差（ S_n ）见附录C。

11 质量保证和质量控制

11.1 仪器

采样器和火焰原子吸收分光光度计应定期检定或校准，并在有效期内使用。

11.2 校准曲线

每次分析样品应绘制校准曲线。通常情况下，校准曲线的相关系数应达到0.999以上。在测定过程中，每测定10个样品应复测一次校准曲线浓度中间点的标准溶液。测定结果与校准曲线上该点浓度值相对偏差应不超过±10 %。否则，应查找原因，并重新测定前10个样品。

11.3 空白试验

每次采样应至少做两个现场空白样品，空白样品的浓度测定值应低于方法测定下限，空白平行双样测定值的相对偏差不大于50 %。

11.4 平行样

每批样品应尽可能测定10 %的平行双样。平行样测定结果的相对标准偏差视含量不同一般应小于10 %~20 %。

11.5 质控样品分析

每批样品应尽可能通过分析有证标准物质或基体加标样品进行验证。测量值应在有证标准物质要求的浓度范围内，加标回收率应在70 %~130 %之间。

12 注意事项

12.1 本标准中铜、锌，系指铜及其化合物、锌及其化合物。

12.2 实验用的玻璃和塑料器皿用洗涤剂洗净后，在硝酸溶液（1+1）中浸泡≥6 h，使用前用水冲洗干净。

12.3 实验过程中处理滤膜或滤筒样品时，须保证剪刀、镊子等物品的洁净，并戴一次性乳胶手套进行操作，避免交叉污染。

12.4 实验前须进行空白试验。若石英纤维滤膜、滤筒空白值较高，使用前可先用 1+1 热硝酸溶液浸泡约 3 h（不能煮沸，以免破坏滤筒）后，在纯水中浸泡 10 min，取出用水淋洗至近中性，烘干后即可使用。

12.5 玻璃纤维、聚丙烯、混合纤维素、聚四氟乙烯等滤膜，玻璃纤维滤筒若经充分验证，能够达到本标准规定的检出限、精密度、准确度等要求，也可用于本标准。

12.6 采用硝酸-盐酸混合溶液浸提法对滤筒样品进行处理时，可采用抽滤或普通漏斗过滤。若采用普通漏斗过滤，应在每次滤液流尽后用玻璃棒挤压滤筒残渣，使滤筒残渣内液体流出。

12.7 硝酸-盐酸浸提体系适用于以环境健康评价为目的采集的源样品中金属元素的测定；全量消解（硝酸-氢氟酸）体系适用于以大气颗粒物来源解析为目的采集的源样品中金属元素的测定。

13 废弃物的处置

实验中产生的废液应集中收集，并清楚地做好标记贴上标签，如“有毒废液（重金属）”委托有资质的单位进行处理。

附 录 A
(资料性附录)
方法检出限和测定下限

本方法的检出限和测定下限见表A. 1。

表 A. 1 方法检出限和测定下限

元素	消解体系	消解方式	固定污染源 排放类型	采样介 质	检出限		测定下限	
					mg/L (试样)	mg/m ³ (颗粒物)	mg/L (试样)	mg/m ³ (颗粒物)
铜	硝酸-盐酸	微波消解	无组织	滤膜	0.019	1×10 ⁻⁴	0.076	4×10 ⁻⁴
			有组织	滤筒	0.026	2×10 ⁻³	0.104	6×10 ⁻³
		电热板消 解	无组织	滤膜	0.025	2×10 ⁻⁴	0.100	5×10 ⁻⁴
			有组织	滤筒	0.024	2×10 ⁻³	0.097	5×10 ⁻³
	硝酸-氢氟酸- (过氧化氢)- 高氯酸	微波消解	无组织	滤膜	0.014	7×10 ⁻⁵	0.056	3×10 ⁻⁴
		电热板消 解	无组织	滤膜	0.020	1×10 ⁻⁴	0.080	4×10 ⁻⁴
			有组织	滤筒	0.057	2×10 ⁻³	0.228	6×10 ⁻³
锌	硝酸-盐酸	微波消解	无组织	滤膜	0.025	2×10 ⁻³	0.100	5×10 ⁻³
			有组织	滤筒	0.030	2×10 ⁻³	0.120	6×10 ⁻³
		电热板消 解	无组织	滤膜	0.021	2×10 ⁻⁴	0.084	5×10 ⁻⁴
			有组织	滤筒	0.025	2×10 ⁻³	0.100	5×10 ⁻³
	硝酸-氢氟酸- (过氧化氢)- 高氯酸	微波消解	无组织	滤膜	0.026	2×10 ⁻⁴	0.104	6×10 ⁻⁴
		电热板消 解	无组织	滤膜	0.027	2×10 ⁻⁴	0.108	6×10 ⁻⁴
			有组织	滤筒	0.045	2×10 ⁻³	0.180	5×10 ⁻³
注：无组织排放废气采样量为10 m ³ （标准状态），有组织排放废气采样量为2.0 m ³ （标准状态干烟气）								

附 录 B
(资料性附录)
方法精密度

本方法列出方法精密度模拟样品见表B. 1、方法精密度实际样品见表B. 2。

表 B. 1 精密度模拟样品测试数据汇总表

样 品	统计 参数(mg/Kg)	铜							锌						
		硝酸-盐酸				硝酸-氢氟酸- (过氧化氢)-高氯酸			硝酸-盐酸				硝酸-氢氟酸- (过氧化氢)-高氯酸		
		微波消解		电热板消解		微波消解	电热板消解		微波消解		电热板消解		微波消解	电热板消解	
		无组织	有组织	无组织	有组织	无组织	无组织	有组织	无组织	有组织	无组织	有组织	无组织	无组织	有组织
		滤膜	滤筒	滤膜	滤筒	滤膜	滤膜	滤筒	滤膜	滤筒	滤膜	滤筒	滤膜	滤膜	滤筒
1# 尘 样	$\bar{x}$	3474	3398	3477	3402	3693	3695	3570	7225	7239	7271	7251	7398	7382	7202
	S'	268.1	311.2	289.6	419.3	291.4	161.0	250.8	361.7	611.1	161.3	408.9	266.9	283.6	479.3
	RSD (%)	7.7	9.2	8.3	12.3	7.9	4.4	7.0	5.0	8.4	2.2	5.6	3.6	3.8	6.7
	重复性限 r	393.7	302.2	590.6	277.3	368.0	406.7	593.8	706.7	599.7	573.8	590.1	804.2	475.4	770.0
	再现性限 R	769.5	1092	1020	1451	882.5	560.6	892.4	1024	1727	515.8	1161	769.7	831.4	1351

表 B.1 精密度模拟样品测试数据汇总表（续）

样品	统计 参数(mg/Kg)	铜							锌						
		硝酸-盐酸				硝酸-氢氟酸- (过氧化氢)-高氯酸			硝酸-盐酸				硝酸-氢氟酸- (过氧化氢)-高氯酸		
		微波消解		电热板消解		微波消解		电热板消解	微波消解		电热板消解		微波消解	电热板消解	
		无组织	有组织	无组织	有组织	无组织	无组织	有组织	无组织	有组织	无组织	有组织	无组织	无组织	有组织
		滤膜	滤筒	滤膜	滤筒	滤膜	滤膜	滤筒	滤膜	滤筒	滤膜	滤筒	滤膜	滤膜	滤筒
2# 尘 样	$\bar{x}$	1567	1444	1545	1424	1540	1560	1556	1358	1361	1445	1342	1403	1444	1362
	S'	158.4	117.5	130.6	127.4	93.5	206.1	170.1	125.7	151.0	143.5	111.8	157.4	136.7	171.8
	RSD (%)	10.1	8.1	8.5	8.9	6.1	13.2	10.9	9.3	11.1	9.9	8.3	11.2	9.5	12.6
	重复性限 r	188.8	260.6	263.1	217.1	92.7	109.9	265.7	162.2	257.2	272.6	208.9	202.6	269.6	172.2
	再现性限 R	566.3	485.1	692.7	502.5	459.6	794.9	788.8	734.9	691.7	660.2	623.0	856.2	578.7	851.8

表 B.2 精密度实际样品测试数据汇总表

统计 参数 (μg)	铜								锌							
	硝酸-盐酸				硝酸-氢氟酸-(过氧化氢)-高氯酸				硝酸-盐酸				硝酸-氢氟酸-(过氧化氢)-高氯酸			
	微波消解		电热板消解		微波消解		电热板消解		微波消解		电热板消解		微波消解		电热板消解	
	A1	B1	A2	B5	A3	B3	A4	B4	A1	B1	A2	B5	A3	B3	A4	B4
$\bar{x}$	34.53	26.14	60.42	26.23	1048	32.41	941.8	29.44	40.53	578.7	71.39	714.6	871.8	621.6	694.6	671.6
S'	2.8	12.4	23.1	5.5	343.2	11.7	158.9	14.9	19.0	137.8	15.3	78.4	106.3	15.0	155.8	87.8

附 录 C
(资料性附录)
方法准确度、加标回收率

本方法质控数据准确度见表C.1，方法准确度加标回收率数据测试汇总表见表C.2。

表 C.1 方法准确度质控测试数据汇总表

统计参数(μg)	铜 (质控滤膜编号 ZK034-2)				锌 (质控滤膜编号 GBW(E)080212)			
	硝酸-盐酸		硝酸-氢氟酸- (过氧化氢)-高氯酸		硝酸-盐酸		硝酸-氢氟酸- (过氧化氢)-高氯酸	
	微波消解	电热板消解	微波消解	电热板消解	微波消解	电热板消解	微波消解	电热板消解
$\overline{RE}$	0.5	1.3	0.5	2.8	-1.8	1.4	-2.8	1.7
$S_{\overline{RE}}$	8.06	5.54	14.95	7.21	10.68	5.78	6.19	6.38

表 C.2 方法准确度加标回收率测试数据汇总表

样品	元素	统计参数 (%)	硝酸-盐酸				硝酸-氢氟酸-(过氧化氢)-高氯酸		
			微波消解		电热板消解		微波消解	电热板消解	
			无组织	有组织	无组织	有组织	无组织	无组织	有组织
			滤膜	滤筒	滤膜	滤筒	滤膜	滤膜	滤筒
1#尘样	铜	$\bar{p}$	93.97	87.42	95.22	90.31	91.61	97.75	100.3
		S_p	8.7	9.2	5.8	7.5	3.0	9.5	7.4
	锌	$\bar{p}$	94.36	96.97	92.08	87.85	93.71	97.81	96.00
		S_p	14.4	13.0	9.2	12.3	6.6	11.9	13.8
2#尘样	铜	$\bar{p}$	99.44	89.91	104.4	93.19	99.47	97.58	98.65
		S_p	8.0	6.8	2.3	6.5	9.3	12.3	5.7
	锌	$\bar{p}$	100.3	91.73	101.4	89.46	98.54	95.11	95.22
		S_p	6.5	14.5	11.8	11.7	9.0	11.3	3.0