标准制修订编制说明

（征求意见稿）

文件名称：《黄金行业氰渣化学分析方法 银、砷、钡、镉、铬、铜、铁、汞、锰、镍、铅、锌含量的测定 电感耦合等离子体发射光谱法》

文件编号：T/CGA ×××—202×

文件类别：团体标准

制定或修订：制定

计划号：2019-T-120303

起止时间：2019年12月—

牵头起草单位：长春黄金研究院有限公司

**一、工作简况**

**1.1 任务来源**

2019年12月3日，中国黄金协会下达2019年第三批团体标准制修订计划，立项《黄金行业氰渣化学分析方法 银、砷、钡、镉、铬、铜、铁、汞、锰、镍、铅、锌含量的测定 电感耦合等离子体发射光谱法》团体标准项目，计划号2019-T-120303。

2019年12月，全国黄金标准化技术委员会组织长春黄金研究院有限公司牵头成立《黄金行业氰渣化学分析方法 银、砷、钡、镉、铬、铜、铁、汞、锰、镍、铅、锌含量的测定 电感耦合等离子体发射光谱法》团体标准项目起草工作组，工作组对项目工作进行计划安排。起草单位、主要起草人及主要工作见表1。

**表1 任务安排**

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 项目 | 单位名称 | 主要起草人 | 主要工作 |
| 主起草单位 | 长春黄金研究院有限公司 | 陈永红、张灵芝、王菊、芦新根、孟宪伟、贾国宁、张悦 | 负责标准验证单位的协调、标准方案的审定，与标委会的沟通 |
| 负责试验方案的设计、文本的编写、审核 |
| 负责试验工作、报告编写、数理统计、标准文本的编制 |
| 第一验证单位 | 河南中原冶炼厂有限责任公司 |  | 负责标准第一验证工作、一验报告的编写 |
| 第二验证单位 | 长春国检（济源）检测科技有限公司、深圳市金质金银珠宝检验研究中心有限公司、山东黄金冶炼有限公司、云南黄金矿业集团贵金属检测有限公司 | 钟英楠、穆岩、杜媛媛、单召勇、朱宗波 | 负责精密度试验的验证工作、提交试验报告及精密度结果 |

**1.2 工作过程**

**1.2.1 起草阶段**

**1.2.1.1 成立工作组**

工作组由公司测试中心具有多年从事金属样品前处理、并熟悉操作电感耦合等离子体发射光谱分析的人员承担本课题工作。

**1.2.1.2 国内外相关标准、文****献资料的查阅**

2020年3月4月，工作组检索和收集国内外相关标准和文献资料，并进行了整理分析，根据金属在氰渣中的含量和氰渣的毒性，参考目前正在实施的国内外相关标准，确定本标准中金属的测定方法。本标准参考生态环境部标准方法HJ 781—2016和相关文献资料，初步确定方法的前处理过程和测试设备。

**1.2.1.3 前期实验工作**

2020年6月～12月，工作组开展了相关实验的探索，包括电感耦合等离子体发射光谱分析条件的摸索与优化，确定了以硝酸、氢氟酸和高氯酸为主要前处理试剂，采用电感耦合等离子体发射光谱仪测定Ag、Ba、Cd、Cr、Cu、Fe、Mn、Ni、Pb、Zn、As；以逆王水为前处理试剂，采用电感耦合等离子体发射光谱仪测定Hg。并对氰渣进行基质加标回收率实验。基于以上工作，工作组确立了建立新标准的指导思想，并制定了建立新标准的技术路线和实验方案，完成部分方法探索实验，形成了实验方案和标准草案。

**1.2.1.4 后期实验工作**

2021年2月～4月，根据标准制定的技术路线，完成前处理条件及仪器参数的优化，确定最佳实验条件，并进行了方法精密度和回收率的实验，最终确定了本方法分析流程及各项参数指标。

**1.2.1.5 方法验证**

2021年4月～6月，组织了6家实验室进行方法验证，于2021年6月收回了全部的验证报告，在此基础上进行了数据的汇总和分析整理工作，并编写完成了《黄金行业氰渣化学分析方法 银、砷、钡、镉、铬、铜、铁、汞、锰、镍、铅、锌含量的测定 电感耦合等离子体发射光谱法》验证汇总报告。

**1.2.1.6 数据统计**

2021年5月～8月，完成数据统计工作，形成了标准初稿和编制说明报送全国黄金标准化技术委员会秘书处初审，根据返回的意见和建议对初稿进行修改完善，形成标准征求意见稿。

**1.2.2 征求意见阶段**

2021年9月，全国黄金标准化技术委员会发送标准征求意见稿草案和征求意见稿编制说明至行业相关单位征求意见，公示期30天。

**二、标准制定的基本原则和技术路线**

**2.1 标准制定的基本原则**

1） 本标准的编制原则是既参考国内应用最广的技术方法，又考虑国内现有检测机构的检测能力和实际情况，方法的检出限和测定范围满足氰渣中金属测定的工作要求。

2） 制定的方法准确可靠，各项方法特性指标满足或严于HJ 781—2016方法要求。

3） 方法具有一定普遍适用性，所用试剂价格合理，相关仪器设备国内运用较广泛，验证仪器覆盖市面上主流仪器设备，易于推广使用。

**2.2 标准制定的技术路线**

本项目是新制定标准，主要根据国内外黄金氰化企业对氰渣中金属的检测要求，结合我国仪器设备现状和检测能力现状，建立电感耦合等离子体发射光谱法测定氰渣中金属元素的测定。

目前土壤和固体废物检测标准中，同时测定多种金属元素通常使用电感耦合等离子体发射光谱法和电感耦合等离子体质谱法进行。本项目结合国内外对固体废物和土壤中金属检测的特点，采用硝酸、氢氟酸、高氯酸进行消解预处理，电感耦合等离子体发射光谱法测定氰渣中银、砷、钡、镉、铬、铜、铁、锰、镍、铅、锌含量；采用逆王水消解预处理电感耦合等离子体发射光谱法测定氰渣中汞含量。

本标准制定技术路线图，见图1：

波长的选择

仪器检出限

标准工作曲线县

干扰元素的加入

加热温度实验

定容酸度

项目任务下达

标准工作组

方法的选择，初步试验方案制定

国内外文献报道资料查阅

国内外相关标准方法查询

方法优缺点对比

仪器相关测试条件优化

加酸种类和加酸量实验

前处理方法

回收率

形成报批稿

形成实验报告

标准验证

数据统计

征求意见

提交终审稿

精密度

检出限

**图1 技术路线图**

**2.3 方法研究报告**

**2.3.1 方法研究的目标**

通过本标准的制定，使标准方法的检出限、测定下限、精密度、准确度等满足黄金行业对氰渣中金属含量的测定要求。

本标准制定对氰渣中金属采用电感耦合等离子体发射光谱仪进行测定。介绍了实验仪器、试验试剂和溶液、仪器分析条件等情况，阐述了分析测定程序以及结果计算公式。

**2.3.2 方法原理**

试液经硝酸、氢氟酸、高氯酸消解，测定Ag、Ba、Cd、Cr、Cu、Fe、Mn、Ni、Pb、Zn、As；经逆王水消解测定Hg。经消解后的试液注入电感耦合等离子发射光谱仪后，目标元素在等离子体火炬中被气化、电离、激发并辐射出特征谱线，在一定浓度范围内，其特征谱线的强度与元素的浓度成正比。

**2.3.3 试剂和材料**

为了尽量减少试剂带来的杂质影响，降低试剂空白，标准中均采用至少分析纯的盐酸、氢氟酸、高氯酸、硝酸和硫酸。

2.3.3.1 浓硝酸（HNO3），*ρ*=1.42 g/mL。

2.3.3.2 浓盐酸（HCl），*ρ*=1.19 g/mL。

2.3.3.3 氢氟酸（HF），*ρ*=1.49 g/mL。

2.3.3.4 高氯酸（HClO4），*ρ*=1.76 g/mL。

2.3.3.5 标准溶液：本方法标准储备液均为市售国产或进口标准溶液。

2.3.3.6 混酸：3体积硝酸（3.2）、1体积盐酸（3.3）与4体积水混匀。

2.3.3.7 超纯水：电阻率大于18.0 MΩ/cm。

**2.3.4 仪器和设备**

2.3.4.1 纯水制备仪。

2.3.4.2 电热板。

2.3.4.3 电感耦合等离子体发射光谱仪。

2.3.4.4 聚四氟乙烯坩埚：150 mL。

**2.3.5 实验部分**

**2.3.5.1 样品预处理**

考虑到不同实验室样品预处理设施条件的不同，本标准制定过程中前处理部分采用国内实验室常规使用的电热板消解法，采用电感耦合等离子体发射光谱法进行金属元素的测定。

**2.3.5.2 实验方案设计及条件实验**

实验采用编号为1#～7#和Hg-1～Hg-6的13个氰渣样品进行条件实验和干扰实验。其中1#～7#氰渣样品进行除汞外其他金属的实验，Hg-1～Hg-6的氰渣样品进行汞测定的实验。具体含量范围见表2。（具体含量视样品获取难易程度可能会有一定变化）。

**表2 样品成分含量**

单位为毫克每千克

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 项目 | 1# | 2# | 3# | 4# | 5# | 6# | 7# |
| 铜 | 1.45×103 | 432 | 1.26×103 | 674 | 676 | 527 | 163 |
| 铅 | 5.20×104 | 1.29×103 | 4.00×104 | 1.40×104 | 6.89×103 | 238 | 909 |
| 锌 | 8.44×104 | 1.16×103 | 6.30×104 | 2.20×104 | 1.01×104 | 338 | 701 |
| 镉 | 450 | 1.92 | 332 | 117 | 60.2 | - | - |
| 铬 | 34.9 | 63.9 | 25.8 | 57.0 | 42.2 | 25.3 | 90.8 |
| 钡 | 88.9 | 595 | 70.5 | 118 | 981 | 73.9 | 1.08×103 |
| 镍 | 14.4 | 38.9 | 6.29 | 25.7 | 25.4 | 2.78 | 37.6 |
| 锰 | 1.44×103 | 322 | 1.72×103 | 897 | 529 | 1.69×103 | 355 |
| 铁 | 1.50×105 | 7.59×104 | 1.51×105 | 1.18×105 | 6.17×104 | 1.20×105 | 6.10×104 |
| 砷 | 1.68×103 | 2.48×103 | 679 | 2.74×103 | 155 | 523 | 1.75×103 |
| 银 | 1.41×103 | 10.9 | 1.13×103 | 366 | 206 | - | - |
| 项目 | Hg-1 | Hg-2 | Hg-3 | Hg-4 | Hg-5 | Hg-6 | - |
| 汞 | 51.3 | 103 | 203 | 409 | 608 | 743 | - |

**2.3.5.3 仪器参数的确定**

**1） 谱线干扰**

分别选择银、砷、钡、镉、铬、铜、铁、锰、镍、铅、锌、汞单标绘制标准曲线。向其中加入不同的干扰成分，查看不同波长下的谱线的干扰情况见表3。

**表3 元素间干扰情况**

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 测定元素 | 测定波长 | 干扰元素 | 测定元素 | 测定波长 | 干扰元素 |
| 银 | 328.086  338.289 | 钛、锰  锑、铬 | 铁 | 239.924  240.488  259.940  261.762  238.204 | 铬  钼、钴、镍  钼、钨  镁、钙、铍、锰 |
| 砷 | 189.042  193.696  193.759  197.262 | 铬  铝  铝、铁、镍、钒  铅、钴 | 锰 | 257.610  293.306 | 铁、镁、铝  铝、铁 |
| 钡 | 233.53  455.403  493.409 | 铁、钒  铁  钪 | 镍 | 231.604  232.003 | 铁、钴  汞 |
| 镉 | 214.440  226.502  228.802  361.051 | 铁  铁、镍、钾  砷  镍 | 铅 | 220.353  283.306 | 铁、铝、铜、镍 |
| 铬 | 205.552  267.716  283.563  357.869 | 铍、钼、镍  锰、镁  铁、钼  铁 | 锌 | 202.548  206.200  213.857 | 镁  镍  镍、铜、铁 |
| 铜 | 324.7  327.396 | 铁、铝、钛、钼 |  |  |  |

从以上干扰情况，根据样品中元素的大致含量，可以合理选择合适的测定波长。

**2） 工作曲线线性考察**

初步计划采用高低浓度两套标准系列，低标为0.00 mg/L，0.50 mg/L，1.00 mg/L，2.00 mg/L，3.00 mg/L，5.00 mg/L，高标为0.00 mg/L，0.50 mg/L，2.00 mg/L，5.00 mg/L，10.0 mg/L，20.0 mg/L。

银的曲线配制浓度0.00 mg/L，0.10 mg/L，0.25 mg/L，0.50 mg/L，1.00 mg/L，1.50 mg/L，3.00 mg/L。

汞的曲线配制浓度：0.00 mg/L，0.10 mg/L，0.20 mg/L，0.50 mg/L，1.00 mg/L，1.50 mg/L，2.00 mg/L，结果见表4。

**表4 工作曲线线性考察结果**

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 元素（谱线） | 相关系数（低标） | 相关系数（高标） |
| Cu（324.752） | 0.999 9 | 0.999 9 |
| Pb（220.353） | 0.999 4 | 0.999 7 |
| Zn（213.857） | 0.999 4 | 0.999 3 |
| Cd（214.440） | 0.999 1 | 0.999 5 |
| Cr（267.716） | 0.999 7 | 0.999 9 |
| Ni（231.604） | 0.999 3 | 0.999 8 |
| Ba（233.527） | 0.999 6 | 0.999 9 |
| Mn（257.610） | 0.999 6 | 0.999 4 |
| Fe（238.204） | 0.999 9 | 0.999 9 |
| As（193.696） | 0.999 8 | 0.999 9 |
| Ag（328.068） | 0.999 992 | — |
| Hg（194.168） | 0.999 8 | — |

**2.3.5.4 条件实验**

**2.3.5.4.1 试剂种类及用量的选择实验**

称取氰渣样品，至聚四氟乙烯烧杯中，按照表5中的方案进行消解，每组实验做4个平行样品。

**表5 试剂用量的选择实验**

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 方案 | 盐酸mL | 硝酸mL | 高氯酸mL | 氢氟酸mL | 1+1逆王水 |
| 1 | 5 | 5 | 5 | 3 | - |
| 2 | 5 | 5 | 3 | 2 | - |
| 3 | 10 | 5 | 5 | 5 | - |
| 4 | 5 | 5 | 5 | 5 | - |
| 5 | - | 5 | 5 | 5 | - |
| 6 | - | 5 | 3 | 5 |  |
| 7 | - | 5 | 3 | 2 | - |
| 8 | - | - | - | - | 10 |
| 9 | - | - | - | - | 5 |

注：方案1、2、3、4均为加入盐酸后加热至约2 mL-3 mL左右后，取下在依次加入硝酸、氢氟酸、高氯酸继续加热消解，加热至冒浓白烟时，加盖使黑色有机碳化物分解，至消解完全后，开盖赶酸至溶解物呈粘稠状不易移动时，取下，依次加硝酸和去离子水，并加热溶解残渣至溶液澄清，以2％硝酸定容；方案5、6、7中均为加入硝酸后加热至约2 mL左右后，依次加入氢氟酸、高氯酸，当加热至冒浓白烟时，加盖使黑色有机碳化物分解，至消解完全后，开盖赶酸至溶解物呈粘稠状不易移动时，取下，依次加硝酸和去离子水，并加热溶解残渣至溶液澄清，以2％硝酸定容；方案8和9加入王水至反应停止后，至于电热板上加热，保持1 h，取下表面皿，用水定容。

**1） 元素消解试剂种类及用量的选择实验（不包括汞）**

测定除汞以外的其他金属元素时，选择1#、5#样，消解方案按照表5中的方案3、方案4、方案5、方案6、方案7进行，消解温度为240 ℃，每组实样做4个平行样品，测定结果见表6-表10。

**表6 方案3实验结果**

单位为毫克每千克

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 测定元素 | 结果 | | | | 平均值 | RSD  （％） |
| 1 | 2 | 3 | 4 |
| 1# | Cu | 1.49×103 | 1.46×103 | 1.47×103 | 1.48×103 | 1.48×103 | 0.88 |
| Pb | 5.20×104 | 5.23×104 | 5.21×104 | 5.14×104 | 5.20×104 | 0.75 |
| Zn | 8.51×104 | 8.58×104 | 8.30×104 | 8.37×104 | 8.44×104 | 1.51 |
| Cd | 449 | 434 | 441 | 455 | 445 | 2.06 |
| Cr | 35.8 | 40.8 | 36.3 | 38.4 | 39.1 | 6.03 |
| Ba | 86.1 | 87.5 | 88.1 | 88.6 | 87.6 | 1.23 |
| Ni | 13.8 | 16.1 | 15.4 | 14.9 | 15.1 | 6.43 |
| Mn | 1.53×103 | 1.45×103 | 1.49×103 | 1.50×103 | 1.49×103 | 2.21 |
| Fe | 1.51×105 | 1.50×105 | 1.43×105 | 1.53×105 | 1.49×105 | 2.91 |
| As | 1.68×103 | 1.44×103 | 1.48×103 | 1.46×103 | 1.52×103 | 7.34 |
| Ag | 1.53×103 | 1.55×103 | 1.35×103 | 1.53×103 | 1.49×103 | 6.30 |
| 5# | Cu | 644 | 649 | 644 | 648 | 646 | 0.41 |
| Pb | 6.75×103 | 6.89×103 | 6.56×103 | 6.46×103 | 6.66×103 | 2.88 |
| Zn | 1.03×104 | 1.05×104 | 1.01×104 | 9.89×103 | 1.02×104 | 2.57 |
| Cd | 68.1 | 66.3 | 65.8 | 63.8 | 66.0 | 2.68 |
| Cr | 48.5 | 43.2 | 43.0 | 43.5 | 45.3 | 5.93 |
| Ba | 980 | 989 | 978 | 989 | 984 | 0.59 |
| Ni | 27.0 | 25.7 | 26.2 | 26.3 | 26.3 | 2.04 |
| Mn | 538 | 536 | 528 | 538 | 535 | 0.89 |
| Fe | 6.14×104 | 6.10×104 | 5.96×104 | 5.78×104 | 6.00×104 | 2.72 |
| As | 180 | 177 | 178 | 169 | 176 | 2.74 |
| Ag | 210 | 209 | 205 | 209 | 208 | 1.06 |

**表7 方案4实验结果**

单位为毫克每千克

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 测定元素 | 结果 | | | | 平均值 | RSD  （％） |
| 1 | 2 | 3 | 4 |
| 1# | Cu | 1.50×103 | 1.49×103 | 1.50×103 | 1.49×103 | 1.50×103 | 0.39 |
| Pb | 5.20×104 | 5.28×104 | 5.23×104 | 5.21×104 | 5.23×104 | 0.68 |
| Zn | 8.40×104 | 8.58×104 | 8.61×104 | 8.60×104 | 8.55×104 | 1.16 |
| Cd | 450 | 443 | 439 | 438 | 443 | 1.23 |
| Cr | 30.1 | 32.0 | 35.7 | 33.9 | 32.9 | 7.33 |
| Ba | 88.4 | 88.1 | 86.5 | 87.3 | 87.6 | 0.98 |
| Ni | 14.8 | 15.0 | 14.9 | 14.7 | 14.9 | 0.87 |
| Mn | 1.52×103 | 1.47×103 | 1.47×103 | 1.51×103 | 1.49×103 | 1.76 |
| Fe | 1.47×105 | 1.53×105 | 1.51×105 | 1.50×105 | 1.50×105 | 1.66 |
| As | 1.47×103 | 1.47×103 | 1.49×103 | 1.71×103 | 1.54×103 | 7.63 |
| Ag | 1.56×103 | 1.54×103 | 1.56×103 | 1.51×103 | 1.54×103 | 1.53 |
| 5# | Cu | 622 | 625 | 642 | 640 | 632 | 1.61 |
| Pb | 6.52×103 | 6.43×103 | 6.60×103 | 6.67×103 | 6.56×103 | 1.58 |
| Zn | 1.00×104 | 9.90×103 | 1.02×104 | 1.03×104 | 1.01×104 | 1.81 |
| Cd | 64.4 | 63.5 | 66.2 | 66.3 | 65.1 | 2.12 |
| Cr | 49.8 | 41.5 | 41.4 | 43.9 | 44.2 | 8.92 |
| Ba | 954 | 958 | 974 | 983 | 967 | 1.41 |
| Ni | 25.8 | 24.8 | 26.0 | 25.6 | 25.6 | 2.06 |
| Mn | 516 | 521 | 531 | 532 | 525 | 1.48 |
| Fe | 5.87×104 | 5.67×104 | 5.87×104 | 5.85×104 | 5.82×104 | 1.67 |
| As | 182 | 162 | 187 | 171 | 176 | 6.39 |
| Ag | 199 | 200 | 207 | 205 | 203 | 1.90 |

**表8 方案5实验结果**

单位为毫克每千克

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 测定元素 | 结果 | | | | 平均值 | RSD  （％） |
| 1 | 2 | 3 | 4 |
| 1# | Cu | 1.49×103 | 1.44×103 | 1.47×103 | 1.50×103 | 1.48×103 | 1.79 |
| Pb | 5.09×104 | 4.95×104 | 5.09×104 | 5.17×104 | 5.08×104 | 1.80 |
| Zn | 8.41×104 | 8.28×104 | 8.38×104 | 8.20×104 | 8.32×104 | 1.15 |
| Cd | 446 | 425 | 426 | 436 | 433.25 | 2.27 |
| Cr | 34.7 | 36.4 | 35.1 | 31.7 | 34.23 | 5.76 |
| Ba | 74.0 | 80.1 | 83.5 | 83.3 | 77.73 | 5.53 |
| Ni | 14.4 | 14.0 | 13.8 | 14.6 | 14.20 | 2.57 |
| Mn | 1.51×103 | 1.47×103 | 1.46×103 | 1.38×103 | 1.46×103 | 3.74 |
| Fe | 1.52×105 | 1.48×105 | 1.49×105 | 1.39×105 | 1.47×105 | 3.81 |
| As | 1.81×103 | 1.79×103 | 1.80×103 | 1.81×103 | 1.80×103 | 0.53 |
| Ag | 1.54×103 | 1.46×103 | 1.48×103 | 1.57×103 | 1.51×103 | 3.39 |
| 5# | Cu | 648 | 623 | 654 | 640 | 641 | 2.10 |
| Pb | 6.74×103 | 6.47×103 | 6.68×103 | 6.60×103 | 6.62×103 | 1.76 |
| Zn | 1.04×104 | 9.96×103 | 1.03×104 | 1.02×104 | 1.02×104 | 1.85 |
| Cd | 64.8 | 64.1 | 66.2 | 63.6 | 64.7 | 1.75 |
| Cr | 38.4 | 36.1 | 39.5 | 38.9 | 38.2 | 3.89 |
| Ba | 976 | 949 | 998 | 975 | 974 | 2.06 |
| Ni | 25.0 | 25.0 | 25.7 | 24.9 | 25.2 | 1.47 |
| Mn | 529 | 506 | 538 | 530 | 526 | 2.62 |
| Fe | 5.86×104 | 6.10×104 | 5.94×104 | 5.96×104 | 5.96×104 | 1.67 |
| As | 170 | 179 | 183 | 169 | 175 | 3.91 |
| Ag | 207 | 201 | 209 | 206 | 206 | 1.65 |

**表9 方案6实验结果**

单位为毫克每千克

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 测定元素 | 结果 | | | | 平均值 | RSD  （％） |
| 1 | 2 | 3 | 4 |
| 1# | Cu | 1.49×103 | 1.48×103 | 1.52×103 | 1.47×103 | 1.49×103 | 1.45 |
| Pb | 5.03×104 | 5.09×104 | 5.20×104 | 5.16×104 | 5.12×104 | 1.47 |
| Zn | 8.26×104 | 8.39×104 | 8.43×104 | 8.65×104 | 8.43×104 | 1.92 |
| Cd | 423 | 424 | 432 | 428 | 427 | 0.96 |
| Cr | 30.7 | 33.8 | 37.6 | 33.0 | 31.8 | 8.49 |
| Ba | 83.2 | 82.7 | 79.7 | 83.7 | 82.3 | 2.18 |
| Ni | 13.4 | 13.3 | 14.2 | 13.6 | 13.6 | 2.96 |
| Mn | 1.48×103 | 1.39×103 | 1.39×103 | 1.46×103 | 1.43×103 | 3.28 |
| Fe | 1.50×105 | 1.52×105 | 1.35×105 | 1.50×105 | 1.47×105 | 5.38 |
| As | 1.79×103 | 1.73×103 | 1.74×103 | 1.76×103 | 1.76×103 | 1.51 |
| Ag | 1.50×103 | 1.50×103 | 1.54×103 | 1.53×103 | 1.52×103 | 1.36 |
| 5# | Cu | 652 | 638 | 646 | 647 | 646 | 0.90 |
| Pb | 6.64×103 | 6.54×103 | 6.60×103 | 6.55×103 | 6.58×103 | 0.71 |
| Zn | 1.02×104 | 1.00×104 | 1.02×104 | 1.01×104 | 1.01×104 | 0.95 |
| Cd | 64.6 | 66 | 65.8 | 64.7 | 65.3 | 1.11 |
| Cr | 42.2 | 38.3 | 39.9 | 35.9 | 40.6 | 6.79 |
| Ba | 984 | 976 | 986 | 980 | 982 | 0.45 |
| Ni | 25.4 | 25.9 | 25.9 | 25.2 | 25.6 | 1.39 |
| Mn | 538 | 528 | 533 | 526 | 531 | 1.01 |
| Fe | 5.92×104 | 5.87×104 | 5.87×104 | 5.95×104 | 5.90×104 | 0.67 |
| As | 178 | 181 | 175 | 181 | 179 | 1.61 |
| Ag | 209 | 206 | 206 | 221 | 210 | 3.39 |

**表10 方案7实验结果**

单位为毫克每千克

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 测定元素 | 结果 | | | | 平均值 | RSD  （％） |
| 1 | 2 | 3 | 4 |
| 1# | Cu | 1.51×103 | 1.49×103 | 1.51×103 | 1.48×103 | 1.50×103 | 1.00 |
| Pb | 5.17×104 | 5.13×104 | 5.21×104 | 4.95×104 | 5.12×104 | 2.24 |
| Zn | 8.44×104 | 8.35×104 | 8.55×104 | 7.97×104 | 8.33×104 | 3.03 |
| Cd | 417 | 422 | 424 | 421 | 421 | 0.70 |
| Cr | 21.2 | 22.9 | 25.1 | 25.7 | 26.2 | 8.72 |
| Ba | 84.7 | 82.9 | 84.6 | 81.7 | 83.5 | 1.73 |
| Ni | 13.7 | 13.3 | 14.0 | 14.1 | 13.8 | 2.61 |
| Mn | 1.43×103 | 1.41×103 | 1.45×103 | 1.42×103 | 1.43×103 | 1.20 |
| Fe | 1.53×105 | 1.48×105 | 1.50×105 | 1.47×105 | 1.50×105 | 1.77 |
| As | 1.76×103 | 1.75×103 | 1.78×103 | 1.75×103 | 1.76×103 | 0.80 |
| Ag | 1.51×103 | 1.49×103 | 1.52×103 | 1.58×103 | 1.52×103 | 2.54 |
| 5# | Cu | 673 | 663 | 656 | 656 | 662 | 1.21 |
| Pb | 6.71×103 | 6.83×103 | 6.30×103 | 6.68×103 | 6.63×103 | 3.46 |
| Zn | 1.02×104 | 1.03×104 | 9.75×103 | 1.02×104 | 1.01×104 | 2.43 |
| Cd | 67.7 | 68.7 | 65.2 | 65.4 | 66.8 | 2.58 |
| Cr | 28.2 | 28.6 | 30.9 | 25.1 | 28.2 | 8.46 |
| Ba | 1.02×103 | 1.02×103 | 993 | 989 | 1.01×103 | 1.67 |
| Ni | 26.6 | 25.8 | 25.4 | 25.9 | 25.9 | 1.93 |
| Mn | 561 | 545 | 535 | 538 | 545 | 2.13 |
| Fe | 5.97×104 | 5.93×104 | 5.86×104 | 5.78×104 | 5.89×104 | 1.42 |
| As | 179 | 174 | 174 | 175 | 176 | 1.36 |
| Ag | 222 | 221 | 209 | 211 | 216 | 3.11 |

从表可以看出，采用方案3和方案4消解，1#样品测定时，砷的测定结果较其他三个方案的测定结果有明显降低；采用方案5消解，结果精密度较好，且样品消解定容后不浑浊；采用方案6消解，结果精密度一般；采用方案7消解，5#样品消解定容后全部浑浊，因此，最终选择方案5的三酸组合作为消解溶剂。

**2） 汞消解试剂种类及用量的选择实验**

测定汞时，选择Hg-3样，消解方案按照表5中的方案1、方案2、方案8、方案9进行，消解温度为180 ℃，消解时间为1 h，并且每组实样做4个平行样品，测定结果见表11。

**表11 汞测定时的试剂选择实验**

单位为毫克每千克

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 方案 | 测定元素 | 结果 | | | | 平均值 | RSD  （％） |
| 1 | 2 | 3 | 4 |
| 方案1 | Hg | 148 | 148 | 154 | 146 | 149 | 2.32 |
| 方案2 | Hg | 151 | 146 | 157 | 140 | 149 | 4.87 |
| 方案8 | Hg | 206 | 205 | 197 | 203 | 203 | 1.99 |
| 方案9 | Hg | 197 | 204 | 193 | 202 | 199 | 2.50 |

由表11可以看出，采用1+1的逆王水10 mL，电炉盘消解1h，其测定结果精密度好，相对偏差最小。

**2.3.5.4.2 消解温度的选择实验**

**1） 元素消解温度的选择（不含汞）**

称取1#氰渣样品各4份至聚四氟烧杯中，因聚四氟材料熔点在250 ℃～260 ℃，所以分别选择200 ℃、220 ℃、240 ℃，进行温度消解实验。结果见表12-表14。

**表12 温度选择实验**

单位为毫克每千克

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 方案 | 测定元素 | 结果（2d） | | | | 平均值 | RSD  （％） |
| 1 | 2 | 3 | 4 |
| 200℃ | Cu | 1.47×103 | 1.46×103 | 1.47×103 | 1.51×103 | 1.48×103 | 1.50 |
| Pb | 5.05×104 | 4.98×104 | 5.09×104 | 5.17×104 | 5.08×104 | 1.56 |
| Zn | 8.21×104 | 8.28×104 | 8.38×104 | 8.20×104 | 8.32×104 | 1.00 |
| Cd | 436 | 435 | 426 | 436 | 433.25 | 1.12 |
| Cr | 30.7 | 36.4 | 34.1 | 32.7 | 34.23 | 7.16 |
| Ba | 75.0 | 81.1 | 82.5 | 83.3 | 77.73 | 4.67 |
| Ni | 14.4 | 14.5 | 13.8 | 14.2 | 14.20 | 2.18 |
| Mn | 1.52×103 | 1.49×103 | 1.46×103 | 1.40×103 | 1.46×103 | 3.49 |
| Fe | 1.50×105 | 1.48×105 | 1.49×105 | 1.40×105 | 1.47×105 | 3.12 |
| As | 1.80×103 | 1.79×103 | 1.78×103 | 1.81×103 | 1.80×103 | 0.72 |
| Ag | 1.50×103 | 1.46×103 | 1.48×103 | 1.53×103 | 1.51×103 | 2.00 |

**表13 温度选择实验**

单位为毫克每千克

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 方案 | 测定元素 | 结果（1d） | | | | 平均值 | RSD  （％） |
| 1 | 2 | 3 | 4 |
| 220℃ | Cu | 1.44×103 | 1.49×103 | 1.48×103 | 1.50×103 | 1.48×103 | 1.78 |
| Pb | 5.03×104 | 4.97×104 | 5.09×104 | 5.07×104 | 5.08×104 | 1.05 |
| Zn | 8.31×104 | 8.29×104 | 8.35×104 | 8.21×104 | 8.32×104 | 0.71 |
| Cd | 447 | 425 | 436 | 429 | 433.25 | 2.22 |
| Cr | 36.7 | 34.4 | 32.1 | 31.8 | 34.23 | 6.77 |
| Ba | 84.0 | 81.1 | 82.5 | 83.5 | 77.73 | 1.55 |
| Ni | 14.6 | 14.8 | 13.9 | 14.2 | 14.20 | 2.80 |
| Mn | 1.49×103 | 1.45×103 | 1.46×103 | 1.52×103 | 1.46×103 | 2.14 |
| Fe | 1.48×105 | 1.40×105 | 1.50×105 | 1.45×105 | 1.47×105 | 2.98 |
| As | 1.78×103 | 1.80×103 | 1.81×103 | 1.77×103 | 1.80×103 | 1.02 |
| Ag | 1.47×103 | 1.49×103 | 1.50×103 | 1.52×103 | 1.51×103 | 1.39 |

**表14 温度选择实验**

单位为毫克每千克

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 方案 | 测定元素 | 结果（0.5d） | | | | 平均值 | RSD  （％） |
| 1 | 2 | 3 | 4 |
| 240℃ | Cu | 1.49×103 | 1.44×103 | 1.49×103 | 1.52×103 | 1.48×103 | 2.23 |
| Pb | 5.06×104 | 5.09×104 | 5.07×104 | 5.10×104 | 5.08×104 | 0.36 |
| Zn | 8.39×104 | 8.30×104 | 8.34×104 | 8.26×104 | 8.32×104 | 0.67 |
| Cd | 429 | 436 | 430 | 432 | 433.25 | 0.72 |
| Cr | 32.7 | 35.4 | 33.1 | 30.6 | 34.23 | 5.97 |
| Ba | 84.0 | 80.1 | 81.5 | 83.5 | 77.73 | 2.20 |
| Ni | 14.2 | 14.0 | 14.6 | 13.9 | 14.20 | 2.18 |
| Mn | 1.50×103 | 1.52×103 | 1.51×103 | 1.49×103 | 1.46×103 | 0.86 |
| Fe | 1.49×105 | 1.50×105 | 1.48×105 | 1.40×105 | 1.47×105 | 3.12 |
| As | 1.79×103 | 1.83×103 | 1.79×103 | 1.82×103 | 1.80×103 | 1.14 |
| Ag | 1.64×103 | 1.63×103 | 1.58×103 | 1.57×103 | 1.51×103 | 2.19 |

上述测量结果表明：选择200 ℃、220 ℃、240 ℃消解，其测定结果没有明显差异，其中240 ℃消解所用时间短，可提高工作效率。因此，最终选择240 ℃作为消解温度。

**2） 汞元素消解温度的选择**

称取编号为Hg-3的氰渣样品若干份，测定Hg，加入10 mL的逆王水（1+1），分别选择150 ℃、180 ℃、220 ℃、240 ℃进行消解（于波长194.168 nm测定），结果见表15。

**表15 汞测定的温度选择实验**

单位为毫克每千克

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 温度  （℃） | 测定元素 | 结果 | | | | 平均值 | RSD  （％） |
| 1 | 2 | 3 | 4 |
| Hg-3 | 150 | Hg | 195 | 193 | 196 | 197 | 195 | 0.87 |
| 180 | Hg | 206 | 205 | 197 | 203 | 203 | 1.99 |
| 220 | Hg | 199 | 201 | 203 | 199 | 201 | 0.96 |
| 240 | Hg | 202 | 196 | 204 | 204 | 202 | 1.88 |

由表15可以看出，加入逆王水（1+1）10 mL，电炉盘消解温度在150 ℃～240 ℃之间，其精密度和准确度均较好，考虑到消解效率及汞挥发的可能性，选择消解温度为180 ℃。

**2.3.5.4.3 铜铅锌等元素酸效应实验**

文献报道，无机酸对元素发射强度有一定的影响，当基体酸浓度太高时,待测元素的发射信号显著降低。如用无机酸制备标准和样品，无机酸是基体的主要成分，相关研究人员分别采用2％（V+V）HNO3、2％（V+V）HCl和4％（V+V）王水作为介质配制相同浓度的混合标准溶液，考察了不同无机酸对测定的影响，结果显示硝酸介质配制的标准溶液元素的发射信号稳定且发射强度最大。改变混合标准溶液介质浓度为1％、2％和5％（V+V）HNO3，观察不同浓度的硝酸介质对元素发射信号的彩响，结果显示2％介质配制的大部分标准溶液的发射信号稳定且最大。结果见表16。

**表16 铜等元素在不同酸度介质中的发射强度**

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 元素 | Cu | Pb | Zn | Cd |
| 1％HNO3 | 351 795.3 | 6 827.3 | 36 793.8 | 55 851.1 |
| 2％ HNO3 | 369 847.5 | 6 991.8 | 38 174.3 | 58 102.9 |
| 5％HNO3 | 365 788.8 | 7 050.3 | 36 745.7 | 56 306.1 |
| 元素 | Cr | Ba | Ni | Mn |
| 1％HNO3 | 84 879.3 | 103 731.5 | 43 893.4 | 507 744.2 |
| 2％ HNO3 | 89 217.3 | 108 420.4 | 46 034.1 | 532 399.2 |
| 5％HNO3 | 88 656.8 | 107 483.2 | 44 782.2 | 525 798.2 |
| 元素 | Fe | As | Ag | — |
| 1％HNO3 | 103 312.7 | 1 107.2 | 100 607.5 | — |
| 2％ HNO3 | 104 430.5 | 1 123.1 | 107 326.8 | — |
| 5％HNO3 | 108 397.5 | 1 136.1 | 101 955.8 | — |

**2.3.5.4.4 方法检出限、测定下限实验**

分别配置Ag、Ba、Cd、Cr、Cu、Fe、Mn、Ni、Pb、Zn、As浓度约为0.10 mg/L的其混合溶液和Hg浓度约0.12 mg/L的溶液。分别取11个150 mL聚四氟烧杯，按照按照Ag、Ba、Cd、Cr、Cu、Fe、Mn、Ni、Pb、Zn、As测定及Hg测定的不同消解方法进行消解，测定其浓度值，结果换算为mg/kg，按公式（1）计算方法检出限，以检出限4倍为测定下限，结果见表17。

DL**=t（n-1，0.99）×S**  （1）

式中：

DL——方法检出限；

*n*——样品的平行测定次数；

*t（n-1,0.99）*——自由度为n-1，置信度为99％时的正态分布（单侧）

*S*——n次平行测定的标准偏差

**表17 方法检出限**

单位为毫克每千克

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **元素** | 银 | 砷 | 钡 | 镉 | 铬 | 铜 | 铁 | 锰 | 镍 | 铅 | 锌 | 汞 |
| 1 | 10.0 | 7.80 | 11.4 | 10.4 | 8.40 | 11.4 | 29.4 | 10.4 | 10.4 | 14.2 | 21.0 | 15.0 |
| 2 | 11.4 | 11.0 | 11.2 | 10.2 | 18.2 | 9.80 | 27.8 | 9.80 | 10.2 | 11.2 | 16.0 | 15.2 |
| 3 | 11.0 | 9.2 | 11.2 | 10.0 | 18.8 | 11.4 | 30.2 | 10.8 | 10.2 | 10.6 | 18.0 | 12.5 |
| 4 | 10.2 | 10.4 | 11.6 | 10.8 | 21.8 | 12.2 | 39.2 | 10.2 | 10.4 | 11.6 | 20.6 | 12.8 |
| 5 | 10.6 | 10.2 | 11.0 | 10.0 | 11.0 | 10.6 | 39.8 | 9.60 | 10.0 | 9.80 | 15.6 | 12.5 |
| 6 | 9.80 | 9.60 | 11.4 | 10.2 | 13.0 | 9.60 | 37.2 | 8.20 | 10.6 | 11.4 | 17.6 | 14.0 |
| 7 | 10.4 | 9.00 | 11.4 | 11.6 | 11.6 | 15.0 | 40.6 | 10.8 | 10.4 | 11.8 | 24.0 | 14.0 |
| 8 | 11.0 | 10.2 | 11.6 | 10.4 | 11.8 | 8.20 | 28.6 | 12.0 | 10.6 | 10.8 | 19.8 | 14.0 |
| 9 | 10.0 | 10.0 | 11.8 | 10.2 | 8.60 | 12.0 | 40.2 | 10.4 | 10.6 | 11.0 | 20.6 | 13.8 |
| 10 | 9.20 | 11.8 | 12.0 | 11.0 | 10.8 | 13.0 | 41.0 | 10.6 | 10.6 | 11.8 | 21.4 | 14.2 |
| 11 | 11.2 | 10.6 | 11.2 | 10.4 | 11.4 | 11.8 | 38.8 | 11.2 | 10.4 | 10.8 | 21.6 | 10.2 |
| 平均值 | 10.44 | 9.98 | 11.44 | 10.47 | 13.22 | 11.36 | 35.71 | 10.36 | 10.40 | 11.36 | 19.65 | 13.6 |
| 标准偏差 | 0.67 | 1.07 | 0.29 | 0.48 | 4.39 | 1.83 | 5.44 | 0.97 | 0.20 | 1.11 | 2.57 | 1.41 |
| 检出限 | 1.9 | 3.0 | 0.8 | 1.3 | 12.1 | 5.0 | 15.0 | 2.7 | 0.6 | 3.1 | 7.1 | 3.9 |
| 测定下限 | 7.5 | 11.8 | 3.3 | 5.4 | 48.6 | 20.2 | 60.2 | 10.7 | 2.2 | 12.3 | 28.4 | 15.6 |

**2.3.5.4.5 精密度实验**

**1） Ag、Ba、Cd、Cr、Cu、Fe、Mn、Ni、Pb、Zn、As精密度实验**

对7个梯度的样品分别平行测定4次，计算标准偏差，测定结果见表18。

**表18 精密度实验1**

单位为毫克每千克

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品 编号 | 测定元素 | 结果 | | | | 平均值 | RSD  （％） |
| 1 | 2 | 3 | 4 |
| 1# | Cu（×103） | 1.46 | 1.44 | 1.45 | 1.44 | 1.45 | 0.66 |
| Pb（×104） | 5.17 | 5.19 | 5.25 | 5.21 | 5.21 | 0.66 |
| Zn（×104） | 8.46 | 8.4 | 8.41 | 8.45 | 8.44 | 0.38 |
| Cd | 451 | 448 | 453 | 445 | 449 | 0.78 |
| Cr | 34.2 | 35.5 | 36.9 | 33.7 | 35.1 | 4.09 |
| Ba | 89 | 88.8 | 87.5 | 90.1 | 88.9 | 1.20 |
| Ni | 14.8 | 14.1 | 14.5 | 14.3 | 14.4 | 2.07 |
| Mn（×103） | 1.43 | 1.45 | 1.44 | 1.46 | 1.45 | 0.69 |
| Fe（×105） | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.51 | 1.50 | 0.33 |
| As（×103） | 1.73 | 1.63 | 1.66 | 1.68 | 1.68 | 2.51 |
| Ag（×103） | 1.74 | 1.73 | 1.73 | 1.72 | 1.73 | 0.47 |
| 2# | Cu | 427 | 429 | 437 | 436 | 432 | 1.15 |
| Pb（×103） | 1.28 | 1.29 | 1.30 | 1.30 | 1.29 | 0.74 |
| Zn（×103） | 1.16 | 1.15 | 1.16 | 1.15 | 1.16 | 0.50 |
| Cd | 2 | 1.78 | 1.98 | 1.99 | 1.94 | 5.44 |
| Cr | 67.9 | 63.6 | 63.6 | 64.6 | 64.9 | 3.14 |
| Ba | 590 | 593 | 602 | 599 | 596 | 0.92 |
| Ni | 38.8 | 37.7 | 39.4 | 39.1 | 38.8 | 1.91 |
| Mn | 318 | 321 | 325 | 323 | 322 | 0.93 |
| Fe（×104） | 7.55 | 7.52 | 7.61 | 7.68 | 7.59 | 0.93 |
| As（×103） | 2.44 | 2.51 | 2.45 | 2.50 | 2.48 | 1.42 |
| Ag | 11.7 | 9.88 | 11.1 | 10.8 | 10.87 | 6.98 |
| 3# | Cu（×103） | 1.27 | 1.26 | 1.23 | 1.26 | 1.26 | 1.38 |
| Pb（×104） | 4 | 3.95 | 4.02 | 4.02 | 4.00 | 0.83 |
| Zn（×104） | 6.21 | 6.33 | 6.30 | 6.3 | 6.29 | 0.83 |
| Cd | 331 | 329 | 333 | 332 | 331 | 0.52 |
| Cr | 27.3 | 25.9 | 24.5 | 25.4 | 25.8 | 4.54 |
| Ba | 70.1 | 70.4 | 70.7 | 71.3 | 70.6 | 0.73 |
| Ni | 6.53 | 6.35 | 5.97 | 6.35 | 6.30 | 3.74 |
| Mn（×103） | 1.73 | 1.69 | 1.72 | 1.74 | 1.72 | 1.26 |
| Fe（×105） | 1.51 | 1.52 | 1.49 | 1.51 | 1.51 | 0.83 |
| As | 962 | 958 | 957 | 983 | 965 | 1.26 |
| Ag（×103） | 1.30 | 1.34 | 1.34 | 1.32 | 1.33 | 1.45 |
| 4# | Cu | 671 | 674 | 677 | 672 | 674 | 0.39 |
| Pb（×104） | 1.4 | 1.41 | 1.4 | 1.4 | 1.40 | 0.36 |
| Zn（×104） | 2.19 | 2.2 | 2.19 | 2.2 | 2.20 | 0.26 |
| Cd | 117 | 118 | 118 | 118 | 118 | 0.42 |
| Cr | 54.1 | 61.2 | 54.1 | 57.8 | 56.8 | 6.01 |
| Ba | 119 | 118 | 122 | 114 | 118 | 2.79 |
| Ni | 25.3 | 26.2 | 25.6 | 25.5 | 25.7 | 1.51 |
| Mn | 894 | 899 | 897 | 890 | 895 | 0.44 |
| Fe（×105） | 1.17 | 1.19 | 1.16 | 1.17 | 1.17 | 1.07 |
| As（×103） | 2.78 | 2.77 | 2.77 | 2.72 | 2.76 | 0.98 |
| Ag | 369 | 366 | 367 | 364 | 367 | 0.57 |
| 5# | Cu | 679 | 666 | 681 | 686 | 678 | 1.26 |
| Pb（×103） | 7.07 | 6.83 | 6.91 | 7.04 | 6.96 | 1.61 |
| Zn（×103） | 9.98 | 10.2 | 9.97 | 10.2 | 10.1 | 1.29 |
| Cd | 60.5 | 60.2 | 59.9 | 60.4 | 60.3 | 0.44 |
| Cr | 41.7 | 43.1 | 42.5 | 44 | 42.8 | 2.27 |
| Ba | 987 | 972 | 987 | 978 | 981 | 0.75 |
| Ni | 25.8 | 25.5 | 25.3 | 25.4 | 25.5 | 0.85 |
| Mn | 533 | 528 | 530 | 525 | 529 | 0.64 |
| Fe（×104） | 6.29 | 6.14 | 6.12 | 6.20 | 6.19 | 1.23 |
| As | 161 | 150 | 155 | 150 | 154 | 3.39 |
| Ag | 203 | 204 | 208 | 209 | 206 | 1.43 |
| 6# | Cu | 524 | 527 | 526 | 528 | 526 | 0.32 |
| Pb | 239 | 239 | 236 | 237 | 238 | 0.63 |
| Zn | 345 | 336 | 338 | 337 | 339 | 1.20 |
| Cd | - | - | - | - | - | - |
| Cr | 25.8 | 24.8 | 25 | 25.6 | 25.30 | 1.88 |
| Ba | 73.9 | 74.1 | 74.1 | 74.3 | 74.1 | 0.22 |
| Ni | 2.77 | 2.77 | 2.59 | 2.98 | 2.78 | 5.74 |
| Mn（×103） | 1.73 | 1.71 | 1.67 | 1.67 | 1.69 | 1.67 |
| Fe（×105） | 1.2 | 1.2 | 1.19 | 1.19 | 1.20 | 0.48 |
| As | 519 | 524 | 528 | 513 | 521 | 1.24 |
| Ag | - | - | - | - | - | - |
| 7# | Cu | 163 | 161 | 164 | 162 | 163 | 0.79 |
| Pb | 915 | 920 | 901 | 885 | 905 | 1.74 |
| Zn | 711 | 697 | 694 | 702 | 701 | 1.06 |
| Cd | - | - | - | - | - | - |
| Cr | 94.1 | 91.8 | 90.3 | 90.1 | 91.6 | 2.02 |
| Ba（×103） | 1.08 | 1.09 | 1.07 | 1.09 | 1.08 | 0.88 |
| Ni | 38.1 | 37.8 | 36.8 | 37.6 | 37.6 | 1.48 |
| Mn | 363 | 353 | 354 | 349 | 355 | 1.67 |
| Fe（×104） | 6.06 | 6.10 | 6.08 | 6.18 | 6.11 | 0.86 |
| As（×103） | 1.78 | 1.76 | 1.74 | 1.76 | 1.76 | 0.93 |
| Cu（×103） | 1.46 | 1.44 | 1.45 | 1.44 | 1.45 | 0.66 |

**2） 汞精密度实验**

对编号为Hg-1～Hg-6的6个梯度的样品分别平行测定4次，计算标准偏差，测定结果见表19。

**表19 汞精密度试验**

单位为毫克每千克

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品 编号 | 测定 元素 | 结果 | | | | 平均值 | RSD  （％） |
| 1 | 2 | 3 | 4 |
| Hg-1 | Hg | 51.3 | 51.7 | 50.8 | 51.3 | 51.3 | 0.72 |
| Hg-2 | Hg | 104 | 102 | 100 | 104 | 103 | 1.87 |
| Hg-3 | Hg | 206 | 205 | 197 | 203 | 203 | 1.99 |
| Hg-4 | Hg | 402 | 413 | 412 | 407 | 409 | 1.24 |
| Hg-5 | Hg | 615 | 607 | 609 | 600 | 608 | 1.02 |
| Hg-6 | Hg | 748 | 739 | 737 | 747 | 743 | 0.75 |

**2.3.5.4.6 方法准确度实验**

**1） Ag、Ba、Cd、Cr、Cu、Fe、Mn、Ni、Pb、Zn、As加标回收率实验**

抽取1#、3#和5#，3个样品进行6次独立的加标实验（加标量为样品含量的0.5～2倍之间），计算加标回收率，结果见表20。

**表20 加标回收率实验**

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 测定元素 | 加标量mg/kg | 结果（mg/kg） | | | | | | 回收率  ％ |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| 1# | Cu | 1600 | 3.03×103 | 3.06×103 | 3.11×103 | 3.11×103 | 3.13×103 | 3.11×103 | 98.9～104 |
| Pb | 50000 | 1.01×105 | 1.00×105 | 1.01×105 | 1.02×105 | 1.02×105 | 1.04×105 | 95.9～104 |
| Zn | 80000 | 1.58×105 | 1.57×105 | 1.58×105 | 1.61×105 | 1.62×105 | 1.65×105 | 90.8～101 |
| Cd | 400 | 877 | 897 | 911 | 899 | 896 | 900 | 107～115 |
| Cr | 45 | 76.6 | 82.8 | 72.6 | 75.3 | 73.2 | 78.0 | 83.4～106 |
| Ba | 88 | 176 | 174 | 176 | 174 | 179 | 179 | 96.8～106.4 |
| Ni | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Mn | 1600 | 3.10×103 | 3.07×103 | 3.18×103 | 3.18×103 | 3.15×103 | 3.26×103 | 101～113 |
| Fe | 150000 | 3.04×105 | 2.99×105 | 3.03×105 | 3.09×105 | 3.10×105 | 3.13×105 | 99.2～106 |
| As | 1800 | 3.59×103 | 3.57×103 | 3.66×103 | 3.50×103 | 3.67×103 | 3.62×103 | 105～111 |
| Ag | 1600 | 3.27×103 | 3.27×103 | 3.24×103 | 3.23×103 | 3.26×103 | 3.29×103 | 93.8～97.5 |
| 3# | Cu | 1400 | 2.74×103 | 2.75×103 | 2.72×103 | 2.73×103 | 2.70×103 | 2.70×103 | 103～107 |
| Pb | 36000 | 7.82×104 | 7.87×104 | 7.94×104 | 7.88×104 | 7.62×104 | 7.61×104 | 100～108 |
| Zn | 64000 | 1.24×105 | 1.26×105 | 1.27×105 | 1.26×105 | 1.23×105 | 1.23×105 | 94.0～100 |
| Cd | 320 | 696 | 675 | 690 | 693 | 687 | 678 | 108～114 |
| Cr | 25 | 46.4 | 45.1 | 44.9 | 45.1 | 48.8 | 49.4 | 76.5～92.1 |
| Ba | 72 | 140 | 140 | 140 | 142 | 140 | 140 | 96.4～99.1 |
| Ni | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Mn | 1800 | 3.49×103 | 3.52×103 | 3.55×103 | 3.54×103 | 3.40×103 | 3.52×103 | 93.3～101 |
| Fe | 152000 | 2.99×105 | 3.02×105 | 3.06×105 | 3.04×105 | 2.97×105 | 2.96×105 | 95.6～102 |
| As | 880 | 1.83×103 | 1.89×103 | 1.84×103 | 1.83×103 | 1.87×103 | 1.87×103 | 98.3～105 |
| Ag | 1200 | 2.44×103 | 2.55×103 | 2.46×103 | 2.49×103 | 2.48×103 | 2.54×103 | 92.9～102 |
| 5# | Cu | 680 | 1.32×103 | 1.33×103 | 1.33×103 | 1.34×103 | 1.31×103 | 1.33×103 | 92.9～95.9 |
| Pb | 6800 | 1.36×104 | 1.37×104 | 1.38×104 | 1.39×104 | 1.39×104 | 1.37×104 | 97.6～102 |
| Zn | 10000 | 1.88×104 | 1.89×104 | 1.90×104 | 1.97×104 | 1.96×104 | 1.90×104 | 87.1～96.1 |
| Cd | 68 | 131 | 130 | 129 | 129 | 129 | 127 | 98.2～104 |
| Cr | 35 | 77.6 | 72.1 | 76.5 | 78.5 | 77.4 | 71.3 | 81.4～102 |
| Ba | 1000 | 2.03×103 | 2.02×103 | 2.02×103 | 2.04×103 | 1.99×103 | 2.02×103 | 101～105 |
| Ni | 30 | 52.8 | 49.8 | 49.0 | 49.5 | 49.1 | 49.0 | 78.3～91.0 |
| Mn | 520 | 1.11×103 | 1.10×103 | 1.09×103 | 1.09×103 | 1.08×103 | 1.10×103 | 106～112 |
| Fe | 60000 | 1.17×105 | 1.20×105 | 1.19×105 | 1.22×105 | 1.19×105 | 1.18×105 | 93.5～100 |
| As | 160 | 334 | 322 | 318 | 334 | 340 | 344 | 103～119 |
| Ag | 220 | 442 | 435 | 442 | 441 | 451 | 429 | 101～111 |

由表可以看出各项目的加标回收率均在78.3％～119％之间。

**2） 汞加标回收率实验**

测定汞的Hg-1～Hg-6样品进行6次独立的加标实验（加标量为样品含量的0.5～2倍之间），计算加标回收率，结果见表21。

**表21 汞加标回收率试验**

| 样品编号 | 测定元素 | 加标量mg/kg | 测定结果（mg/kg） | | | | 加标回收率（％） |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 1 | 2 | 3 | 4 |
| Hg-1 | Hg | 50 | 98.2 | 98.0 | 97.9 | 96.9 | 91.2～93.8 |
| Hg-2 | Hg | 100 | 199 | 200 | 195 | 192 | 89.3～97.0 |
| Hg-3 | Hg | 200 | 394 | 385 | 386 | 379 | 88.4～95.6 |
| Hg-4 | Hg | 400 | 776 | 753 | 779 | 772 | 86.2～92.6 |
| Hg-5 | Hg | 600 | 1.16×103 | 1.18×103 | 1.14×103 | 1.16×103 | 89.4～95.5 |
| Hg-6 | Hg | 750 | 1.45×103 | 1.48×103 | 1.46×103 | 1.48×103 | 94.3～98.1 |

由表可以看出Hg的加标回收率在86.2％～98.1％之间。

**2.3.6 结果计算**

氰渣中金属元素的含量*ω*按照公式（2）计算：

 （2）

式中：

*ω* ——氰渣中金属元素的含量，单位为毫克每千克（mg/kg）；

*ρ*1 ——由校准曲线查得测定试样中金属元素的浓度，单位为毫克每升（mg/L）；

*ρ*0 ——空白试样的测定浓度，单位为毫克每升（mg/L）；

*V*0 ——消解后试样的定容体积，单位为升（mL）；

*m*1 ——氰渣样品的称取量，单位为克（g）；

*m*2 ——风干或冷冻干燥后氰渣样品的重量，单位为克（g）；

*m*3 ——研磨过筛后氰渣样品的称取量，单位为克（g）。

测定结果小数位数与方法检出限一致，最多保留三位有效数字。

**三、主要试验（或验证）情况分析、综述报告，技术经济论证**

**3.1 原始数据**

所有起草单位的测定结果列于表22，nij=4。

**表22 测定结果**

单位为毫克每千克

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室 | 铜 水平*j* | | | | | | |
| 1#  （×103） | 2# | 3#  （×103） | 4# | 5# | 6# | 7# |
| 实验室1 | 1.46 | 427 | 1.27 | 671 | 679 | 524 | 163 |
| 1.44 | 429 | 1.26 | 674 | 666 | 527 | 161 |
| 1.45 | 437 | 1.23 | 677 | 681 | 526 | 164 |
| 1.44 | 436 | 1.26 | 672 | 686 | 528 | 162 |
| 实验室2 | 1.41 | 428 | 1.23 | 688 | 672 | 522 | 159 |
| 1.40 | 420 | 1.22 | 691 | 688 | 508 | 148 |
| 1.47 | 428 | 1.31 | 672 | 671 | 519 | 166 |
| 1.38 | 435 | 1.2 | 677 | 670 | 533 | 160 |
| 实验室3 | 1.45 | 413 | 1.18 | 641 | 590 | 507 | 151 |
| 1.38 | 393 | 1.19 | 655 | 623 | 486 | 161 |
| 1.34 | 393 | 1.18 | 640 | 615 | 467 | 149 |
| 1.39 | 392 | 1.13 | 645 | 610 | 499 | 157 |
| 实验室4 | 1.35 | 405 | 1.25 | 641 | 638 | 492 | 153 |
| 1.36 | 472 | 1.17 | 646 | 651 | 493 | 153 |
| 1.35 | 409 | 1.17 | 661 | 620 | 494 | 153 |
| 1.36 | 469 | 1.18 | 643 | 617 | 493 | 153 |
| 实验室5 | 1.41 | 415 | 1.19 | 667 | 644 | 512 | 161 |
| 1.39 | 408 | 1.24 | 655 | 645 | 503 | 163 |
| 1.47 | 405 | 1.22 | 645 | 648 | 512 | 161 |
| 1.44 | 398 | 1.21 | 654 | 682 | 508 | 162 |
| 实验室6 | 1.39 | 409 | 1.16 | 665 | 662 | 527 | 162 |
| 1.45 | 423 | 1.21 | 671 | 659 | 522 | 158 |
| 1.40 | 415 | 1.18 | 661 | 655 | 519 | 161 |
| 1.37 | 429 | 1.19 | 663 | 676 | 528 | 148 |
| 实验室 | 铅 水平*j* | | | | | | |
| 1#  （×104） | 2#  （×103） | 3#  （×104） | 4#  （×104） | 5#  （×103） | 6# | 7# |
| 实验室1 | 5.17 | 1.28 | 4 | 1.40 | 7.07 | 239 | 915 |
| 5.19 | 1.29 | 3.95 | 1.41 | 6.83 | 239 | 920 |
| 5.25 | 1.3 | 4.02 | 1.4 | 6.91 | 236 | 901 |
| 5.21 | 1.3 | 4.02 | 1.4 | 7.04 | 237 | 885 |
| 实验室2 | 5.12 | 1.2 | 4.02 | 1.41 | 6.72 | 231 | 919 |
| 5.09 | 1.21 | 4.03 | 1.44 | 6.8 | 242 | 927 |
| 5.15 | 1.25 | 4.05 | 1.38 | 6.79 | 240 | 899 |
| 5.18 | 1.24 | 4.01 | 1.4 | 6.83 | 229 | 901 |
| 实验室3 | 3.96 | 1.23 | 3.82 | 1.35 | 6.59 | 253 | 887 |
| 3.21 | 1.24 | 3.8 | 1.34 | 6.84 | 253 | 930 |
| 3.37 | 1.21 | 3.8 | 1.33 | 6.50 | 253 | 851 |
| 3.82 | 1.24 | 3.85 | 1.33 | 5.71 | 250 | 924 |
| 实验室4 | 4.93 | 1.18 | 3.84 | 1.28 | 6.57 | 241 | 895 |
| 4.89 | 1.20 | 3.82 | 1.28 | 6.83 | 241 | 884 |
| 5.04 | 1.21 | 3.82 | 1.30 | 6.50 | 241 | 892 |
| 5.18 | 1.20 | 3.82 | 1.28 | 6.56 | 241 | 901 |
| 实验室5 | 5.09 | 1.25 | 3.95 | 1.34 | 6.65 | 250 | 904 |
| 5.07 | 1.32 | 3.85 | 1.4 | 6.72 | 250 | 898 |
| 5.09 | 1.27 | 3.88 | 1.38 | 6.75 | 239 | 895 |
| 5.14 | 1.26 | 3.92 | 1.39 | 6.62 | 230 | 914 |
| 实验室6 | 5.24 | 1.20 | 4.02 | 1.33 | 6.91 | 245 | 914 |
| 5.15 | 1.24 | 3.92 | 1.35 | 6.83 | 243 | 921 |
| 5.21 | 1.23 | 3.96 | 1.38 | 6.89 | 250 | 903 |
| 5.16 | 1.26 | 3.94 | 1.36 | 6.80 | 252 | 896 |
| 实验室 | 锌 水平*j* | | | | | | |
| 1#  （×104） | 2#  （×103） | 3#  （×104） | 4#  （×104） | 5#  （×103） | 6# | 7# |
| 实验室1 | 8.46 | 1.16 | 6.21 | 2.19 | 9.98 | 345 | 711 |
| 8.4 | 1.15 | 6.33 | 2.2 | 10.2 | 336 | 697 |
| 8.41 | 1.16 | 6.3 | 2.19 | 9.97 | 338 | 694 |
| 8.45 | 1.15 | 6.3 | 2.2 | 10.2 | 337 | 702 |
| 实验室2 | 8.41 | 1.11 | 6.35 | 2.17 | 10.3 | 341 | 689 |
| 8.38 | 1.15 | 6.33 | 2.21 | 11.1 | 347 | 693 |
| 8.29 | 1.18 | 6.28 | 2.25 | 10.8 | 330 | 706 |
| 8.31 | 1.19 | 6.29 | 2.23 | 10.6 | 333 | 710 |
| 实验室3 | 7.56 | 1.12 | 5.84 | 1.98 | 9.81 | 330 | 711 |
| 7.55 | 1.08 | 5.78 | 1.96 | 9.91 | 305 | 715 |
| 7.56 | 1.08 | 5.78 | 1.95 | 9.13 | 309 | 693 |
| 7.62 | 1.08 | 5.85 | 1.95 | 9.99 | 313 | 697 |
| 实验室4 | 7.73 | 1.05 | 5.93 | 1.97 | 9.86 | 309 | 694 |
| 7.67 | 1.07 | 5.85 | 1.97 | 10.10 | 310 | 687 |
| 7.77 | 1.06 | 5.82 | 2.01 | 9.79 | 309 | 693 |
| 7.74 | 1.07 | 5.87 | 1.97 | 9.78 | 308 | 698 |
| 实验室5 | 7.89 | 1.12 | 5.95 | 2.08 | 9.79 | 341 | 708 |
| 7.91 | 1.14 | 6.07 | 2.12 | 9.78 | 330 | 698 |
| 7.82 | 1.18 | 5.92 | 2.15 | 10.3 | 323 | 704 |
| 8.01 | 1.09 | 6.02 | 2.13 | 9.73 | 324 | 716 |
| 实验室6 | 8.12 | 1.08 | 6.15 | 2.05 | 10.4 | 335 | 702 |
| 8.15 | 1.13 | 6.12 | 2.04 | 10.5 | 321 | 712 |
| 8.07 | 1.14 | 6.07 | 2.02 | 10.3 | 318 | 699 |
| 8.24 | 1.04 | 6.24 | 2.07 | 10.4 | 328 | 704 |
| 实验室 | 镉 水平*j* | | | | | | |
| 1# | 2# | 3# | 4# | 5# | 6# | 7# |
| 实验室1 | 451 | - | 331 | 117 | 60.5 | - | - |
| 448 | - | 329 | 118 | 60.2 | - | - |
| 453 | - | 333 | 118 | 59.9 | - | - |
| 445 | - | 332 | 118 | 60.4 | - | - |
| 实验室2 | 441 | - | 327 | 112 | 61.2 | - | - |
| 437 | - | 336 | 128 | 58.3 | - | - |
| 452 | - | 328 | 131 | 59.7 | - | - |
| 455 | - | 330 | 120 | 62.4 | - | - |
| 实验室3 | 500 | - | 369 | 128 | 69.3 | - | - |
| 497 | - | 370 | 129 | 68.6 | - | - |
| 492 | - | 372 | 128 | 68.3 | - | - |
| 496 | - | 370 | 127 | 69.3 | - | - |
| 实验室4 | 447 | - | 349 | 119 | 67.7 | - | 4.82 |
| 450 | - | 342 | 119 | 69.7 | - | 4.80 |
| 451 | - | 344 | 121 | 66.6 | - | 4.84 |
| 454 | - | 346 | 119 | 66.7 | - | 4.89 |
| 实验室5 | 484 | - | 354 | 121 | 61.3 | - | - |
| 482 | - | 351 | 116 | 61.2 | - | - |
| 475 | - | 345 | 118 | 64.9 | - | - |
| 467 | - | 339 | 123 | 61.4 | - | - |
| 实验室6 | 465 | - | 365 | 125 | 66.7 | - | - |
| 454 | - | 368 | 127 | 66.5 | - | - |
| 472 | - | 354 | 126 | 66.3 | - | - |
| 479 | - | 372 | 124 | 69.0 | - | - |
| 实验室 | 铬 水平*j* | | | | | | |
| 1# | 2# | 3# | 4# | 5# | 6# | 7# |
| 实验室1 | 34.2 | 67.9 | 27.3 | 54.1 | 41.7 | 25.8 | 94.1 |
| 35.5 | 63.6 | 25.9 | 61.2 | 43.1 | 24.8 | 91.8 |
| 36.9 | 63.6 | 24.5 | 54.1 | 42.5 | 25 | 90.3 |
| 33.7 | 64.6 | 25.4 | 57.8 | 44 | 25.6 | 90.1 |
| 实验室2 | 33.8 | 64.82 | 26.1 | 55 | 41.1 | 25.1 | 88.7 |
| 32.1 | 63.27 | 27.5 | 53 | 40.7 | 24.8 | 89.2 |
| 35.2 | 66.18 | 25 | 57 | 40.9 | 23.6 | 91.1 |
| 31.7 | 64.28 | 27.7 | 60 | 42.3 | 25.5 | 93.8 |
| 实验室3 | 38.2 | 58.9 | 21.4 | 56.2 | 40.4 | 22.3 | 92 |
| 33.7 | 58.6 | 24 | 55.4 | 41.8 | 24.8 | 94.9 |
| 36.3 | 58.2 | 25.5 | 52.5 | 46.5 | 25.1 | 91.9 |
| 36.8 | 57.7 | 24.8 | 52.7 | 41.6 | 24 | 98.7 |
| 实验室4 | 43.6 | 79.2 | 28.6 | 65.3 | 46.4 | 31.4 | 92.8 |
| 40.5 | 78.9 | 31.0 | 65.3 | 47.2 | 30.6 | 94.3 |
| 43.2 | 78.5 | 29.2 | 64.9 | 45.6 | 31.0 | 85.1 |
| 43.6 | 78.2 | 31.1 | 63.9 | 43.6 | 29.4 | 97.0 |
| 实验室5 | 31.4 | 60.4 | 24.9 | 55.2 | 47.6 | 22.8 | 101 |
| 35.9 | 65.3 | 25.4 | 56.3 | 44.3 | 27.8 | 98.4 |
| 37.6 | 61.5 | 23.5 | 54.2 | 43.5 | 22.4 | 95.2 |
| 35.2 | 60.8 | 24.1 | 55.1 | 45.5 | 26.4 | 94.3 |
| 实验室6 | 36.7 | 61.5 | 24.7 | 57.2 | 45.2 | 26.5 | 90.4 |
| 34.5 | 62.7 | 27.4 | 56.4 | 45.1 | 26.9 | 92.1 |
| 37.4 | 62.2 | 26.3 | 55.4 | 43.5 | 25.8 | 93.3 |
| 35.1 | 64.6 | 24.9 | 56.7 | 42.8 | 26.7 | 91.2 |
| 实验室 | 钡 水平*j* | | | | | | |
| 1# | 2# | 3# | 4# | 5# | 6# | 7#  （×103） |
| 实验室1 | 89 | 590 | 70.1 | 119 | 987 | 73.9 | 1.08 |
| 88.8 | 593 | 70.4 | 118 | 972 | 74.1 | 1.09 |
| 87.5 | 602 | 70.7 | 122 | 987 | 74.1 | 1.07 |
| 90.1 | 599 | 71.3 | 114 | 978 | 74.3 | 1.09 |
| 实验室2 | 86.8 | 587 | 69.5 | 110 | 996 | 70.8 | 1.18 |
| 85.7 | 590 | 68.1 | 127 | 973 | 72.1 | 1.06 |
| 89.2 | 581 | 71.6 | 120 | 982 | 73.8 | 1.20 |
| 88.1 | 589 | 70.1 | 122 | 980 | 73.9 | 1.11 |
| 实验室3 | 92.4 | 560 | 64.1 | 121 | 939 | 75.2 | 1.07 |
| 85.8 | 579 | 65.6 | 121 | 1080 | 74 | 0.911 |
| 88.9 | 570 | 64.8 | 120 | 988 | 74.5 | 0.997 |
| 87.5 | 564 | 65.2 | 119 | 947 | 73.5 | 0.987 |
| 实验室4 | 76.7 | 578 | 74.0 | 118 | 993 | 73.7 | 1.01 |
| 72.7 | 587 | 72.4 | 119 | 1012 | 73.8 | 1.00 |
| 86.1 | 588 | 71.1 | 120 | 973 | 73.6 | 1.00 |
| 89.2 | 585 | 73.0 | 119 | 978 | 73.6 | 1.01 |
| 实验室5 | 84.9 | 579 | 64.4 | 118 | 996 | 77.3 | 1.03 |
| 84.6 | 568 | 68.4 | 117 | 994 | 75.4 | 1.03 |
| 87 | 564 | 65.3 | 119 | 1010 | 76.3 | 1.03 |
| 86 | 583 | 66.2 | 116 | 1050 | 77.1 | 1.05 |
| 实验室6 | 85.2 | 584 | 67.4 | 121 | 984 | 74.2 | 0.978 |
| 86.1 | 598 | 69.4 | 119 | 976 | 75.4 | 0.994 |
| 89.5 | 601 | 64.8 | 115 | 994 | 76.9 | 1.04 |
| 90.2 | 597 | 68.6 | 124 | 993 | 76.1 | 1.02 |
| 实验室 | 镍 水平*j* | | | | | | |
| 1# | 2# | 3# | 4# | 5# | 6# | 7# |
| 实验室1 | - | 38.8 | - | 25.3 | 25.8 | - | 38.1 |
| - | 37.7 | - | 26.2 | 25.5 | - | 37.8 |
| - | 39.4 | - | 25.6 | 25.3 | - | 36.8 |
| - | 39.1 | - | 25.5 | 25.4 | - | 37.6 |
| 实验室2 | - | 37.6 | - | 24.1 | 25.1 | - | 35.1 |
| - | 38.1 | - | 23.7 | 22.7 | - | 37.1 |
| - | 39.8 | - | 26.8 | 24.5 | - | 38.2 |
| - | 37.1 | - | 27.1 | 23.3 | - | 36.5 |
| 实验室3 | - | 46.8 | - | 34.2 | 32.1 | - | 45.9 |
| - | 46.1 | - | 36.3 | 32 | - | 45.9 |
| - | 46.2 | - | 34.6 | 32.4 | - | 44.6 |
| - | 45.9 | - | 34.1 | 32.4 | - | 44.7 |
| 实验室4 | - | 44.0 | - | 32.0 | 31.8 | - | 42.7 |
| - | 43.7 | - | 32.2 | 32.0 | - | 42.5 |
| - | 43.6 | - | 32.4 | 30.7 | - | 42.5 |
| - | 43.5 | - | 32.0 | 31.2 | - | 43.0 |
| 实验室5 | - | 44.5 | - | 26.4 | 26.5 | - | 41.2 |
| - | 40.5 | - | 25.3 | 27.2 | - | 44.4 |
| - | 41.7 | - | 26.4 | 28.4 | - | 41.3 |
| - | 38.4 | - | 27.5 | 27.6 | - | 39.9 |
| 实验室6 | - | 47.3 | - | 25.4 | 29.4 | - | 44.3 |
| - | 44.5 | - | 27.2 | 30.1 | - | 43.5 |
| - | 42.5 | - | 28.3 | 28.9 | - | 44.9 |
| - | 43.7 | - | 24.9 | 30.3 | - | 42.7 |
| 实验室 | 锰水平*j* | | | | | | |
| 1#  （×103） | 2# | 3#  （×103） | 4# | 5# | 6#  （×103） | 7# |
| 实验室1 | 1.43 | 318 | 1.73 | 894 | 533 | 1.73 | 363 |
| 1.45 | 321 | 1.69 | 899 | 528 | 1.71 | 353 |
| 1.44 | 325 | 1.72 | 897 | 530 | 1.67 | 354 |
| 1.46 | 323 | 1.74 | 890 | 525 | 1.67 | 349 |
| 实验室2 | 1.41 | 308 | 1.77 | 882 | 533 | 1.73 | 347 |
| 1.47 | 312 | 1.69 | 891 | 517 | 1.66 | 358 |
| 1.35 | 332 | 1.70 | 890 | 525 | 1.65 | 362 |
| 1.47 | 327 | 1.77 | 907 | 538 | 1.77 | 359 |
| 实验室3 | 1.55 | 320 | 1.70 | 990 | 580 | 1.85 | 392 |
| 1.47 | 320 | 1.74 | 982 | 597 | 1.82 | 372 |
| 1.50 | 324 | 1.76 | 985 | 589 | 1.83 | 385 |
| 1.51 | 320 | 1.71 | 980 | 583 | 1.86 | 370 |
| 实验室4 | 1.42 | 316 | 1.63 | 900 | 542 | 1.61 | 351 |
| 1.44 | 321 | 1.62 | 902 | 562 | 1.63 | 348 |
| 1.44 | 325 | 1.63 | 919 | 526 | 1.61 | 348 |
| 1.45 | 319 | 1.63 | 899 | 532 | 1.58 | 351 |
| 实验室5 | 1.48 | 316 | 1.66 | 917 | 568 | 1.71 | 355 |
| 1.46 | 322 | 1.7 | 915 | 554 | 1.69 | 361 |
| 1.51 | 325 | 1.69 | 906 | 539 | 1.66 | 357 |
| 1.46 | 324 | 1.72 | 908 | 554 | 1.67 | 364 |
| 实验室6 | 1.51 | 324 | 1.69 | 901 | 537 | 1.75 | 374 |
| 1.53 | 322 | 1.72 | 917 | 529 | 1.78 | 382 |
| 1.46 | 325 | 1.74 | 899 | 533 | 1.74 | 369 |
| 1.49 | 319 | 1.68 | 897 | 551 | 1.72 | 352 |
| 实验室 | 铁 水平*j* | | | | | | |
| 1#  （×105） | 2#  （×104） | 3#  （×105） | 4#  （×105） | 5#  （×104） | 6#  （×105） | 7#  （×104） |
| 实验室1 | 1.5 | 7.55 | 1.51 | 1.17 | 6.29 | 1.20 | 6.06 |
| 1.5 | 7.52 | 1.52 | 1.19 | 6.14 | 1.20 | 6.1 |
| 1.5 | 7.61 | 1.49 | 1.16 | 6.12 | 1.19 | 6.08 |
| 1.51 | 7.68 | 1.51 | 1.17 | 6.2 | 1.19 | 6.18 |
| 实验室2 | 1.48 | 7.51 | 1.5 | 1.15 | 6.12 | 1.21 | 6.15 |
| 1.49 | 7.62 | 1.52 | 1.14 | 6.27 | 1.23 | 6.2 |
| 1.51 | 7.5 | 1.5 | 1.17 | 6.08 | 1.21 | 6.18 |
| 1.55 | 7.55 | 1.53 | 1.17 | 6.15 | 1.20 | 6.07 |
| 实验室3 | 1.39 | 6.88 | 1.11 | 1.27 | 5.47 | 1.18 | 5.54 |
| 1.37 | 6.85 | 1.21 | 1.28 | 5.48 | 1.15 | 5.57 |
| 1.39 | 6.87 | 1.22 | 1.29 | 5.47 | 1.13 | 5.63 |
| 1.37 | 6.62 | 1.35 | 1.28 | 5.47 | 1.15 | 5.64 |
| 实验室4 | 1.40 | 6.82 | 1.36 | 1.02 | 5.43 | 1.10 | 5.63 |
| 1.39 | 6.76 | 1.35 | 1.02 | 5.70 | 1.09 | 5.56 |
| 1.33 | 6.75 | 1.26 | 1.04 | 5.97 | 1.09 | 5.57 |
| 1.41 | 6.82 | 1.36 | 1.03 | 5.56 | 1.07 | 5.58 |
| 实验室5 | 1.49 | 7.53 | 1.45 | 1.21 | 5.96 | 1.18 | 6.09 |
| 1.48 | 7.48 | 1.52 | 1.22 | 6.08 | 1.18 | 6.17 |
| 1.5 | 7.35 | 1.48 | 1.17 | 6.07 | 1.17 | 6.04 |
| 1.49 | 7.42 | 1.41 | 1.25 | 6.11 | 1.16 | 5.99 |
| 实验室6 | 1.51 | 7.55 | 1.48 | 1.27 | 5.96 | 1.19 | 5.89 |
| 1.52 | 7.48 | 1.52 | 1.19 | 5.85 | 1.17 | 5.94 |
| 1.51 | 7.61 | 1.45 | 1.25 | 6.04 | 1.20 | 5.82 |
| 1.54 | 7.46 | 1.49 | 1.23 | 6.07 | 1.19 | 5.98 |
| 实验室 | 砷 水平*j* | | | | | | |
| 1#  （×103） | 2#  （×103） | 3# | 4#  （×103） | 5# | 6# | 7#  （×103） |
| 实验室1 | 1.73 | 2.44 | 962 | 2.78 | 161 | 519 | 1.78 |
| 1.63 | 2.51 | 958 | 2.77 | 150 | 524 | 1.76 |
| 1.66 | 2.45 | 957 | 2.77 | 155 | 528 | 1.74 |
| 1.68 | 2.5 | 983 | 2.72 | 150 | 513 | 1.76 |
| 实验室2 | 1.78 | 2.41 | 902 | 2.7 | 147 | 517 | 1.77 |
| 1.63 | 2.58 | 937 | 2.68 | 156 | 522 | 1.69 |
| 1.65 | 2.50 | 945 | 2.66 | 162 | 535 | 1.70 |
| 1.66 | 2.47 | 956 | 2.65 | 159 | 527 | 1.74 |
| 实验室3 | 1.76 | 2.36 | 1030 | 2.49 | 146 | 611 | 1.69 |
| 1.73 | 2.33 | 1060 | 2.54 | 179 | 598 | 1.70 |
| 1.73 | 2.31 | 1070 | 2.55 | 149 | 603 | 1.64 |
| 1.77 | 2.34 | 1050 | 2.54 | 149 | 614 | 1.69 |
| 实验室4 | 1.71 | 2.31 | 1011 | 2.68 | 189 | 527 | 1.68 |
| 1.70 | 2.37 | 992 | 2.69 | 187 | 531 | 1.66 |
| 1.69 | 2.40 | 985 | 2.72 | 183 | 531 | 1.67 |
| 1.70 | 2.37 | 1000 | 2.69 | 185 | 532 | 1.69 |
| 实验室5 | 1.70 | 2.39 | 1010 | 2.58 | 164 | 575 | 1.69 |
| 1.72 | 2.43 | 983 | 2.64 | 168 | 558 | 1.73 |
| 1.73 | 2.41 | 957 | 2.62 | 172 | 549 | 1.68 |
| 1.75 | 2.47 | 962 | 2.63 | 173 | 552 | 1.71 |
| 实验室6 | 1.69 | 2.38 | 1020 | 2.54 | 158 | 583 | 1.74 |
| 1.73 | 2.37 | 997 | 2.58 | 161 | 579 | 1.73 |
| 1.67 | 2.37 | 985 | 2.57 | 165 | 578 | 1.73 |
| 1.65 | 2.41 | 1030 | 2.56 | 168 | 576 | 1.72 |
| 实验室 | 银 水平*j* | | | | | | |
| 1#  （×103） | 2# | 3#  （×103） | 4# | 5# | 6# | 7# |
| 实验室1 | 1.74 | - | 1.30 | 369 | 203 | - | - |
| 1.73 | - | 1.34 | 366 | 204 | - | - |
| 1.73 | - | 1.34 | 367 | 208 | - | - |
| 1.72 | - | 1.32 | 364 | 209 | - | - |
| 实验室2 | 1.72 | - | 1.26 | 378 | 211 | - | - |
| 1.66 | - | 1.31 | 353 | 210 | - | - |
| 1.73 | - | 1.22 | 360 | 217 | - | - |
| 1.68 | - | 1.29 | 361 | 198 | - | - |
| 实验室3 | 1.69 | - | 1.23 | 420 | 223 | - | - |
| 1.71 | - | 1.21 | 394 | 227 | - | - |
| 1.73 | - | 1.26 | 393 | 228 | - | - |
| 1.70 | - | 1.21 | 386 | 224 | - | - |
| 实验室4 | 1.67 | - | 1.24 | 370 | 217 | - | - |
| 1.61 | - | 1.25 | 368 | 221 | - | - |
| 1.62 | - | 1.25 | 378 | 207 | - | - |
| 1.62 | - | 1.25 | 370 | 209 | - | - |
| 实验室5 | 1.69 | - | 1.22 | 384 | 211 | - | - |
| 1.75 | - | 1.30 | 398 | 212 | - | - |
| 1.71 | - | 1.36 | 387 | 231 | - | - |
| 1.72 | - | 1.34 | 392 | 209 | - | - |
| 实验室6 | 1.72 | - | 1.26 | 373 | 218 | - | - |
| 1.68 | - | 1.22 | 367 | 220 | - | - |
| 1.71 | - | 1.25 | 379 | 209 | - | - |
| 1.70 | - | 1.27 | 366 | 214 | - | - |
| 实验室 | Hg 水平*j* | | | | | | |
| Hg-1 | Hg-2 | Hg-3 | Hg-4 | Hg-5 | Hg-6 |  |
| 实验室1 | 51.3 | 104 | 206 | 402 | 615 | 748 |  |
| 51.7 | 102 | 205 | 413 | 607 | 739 |  |
| 50.8 | 100 | 197 | 412 | 609 | 737 |  |
| 51.3 | 104 | 203 | 407 | 600 | 747 |  |
| 实验室2 | 50.2 | 99 | 198 | 400 | 597 | 725 |  |
| 49.8 | 106 | 200 | 414 | 613 | 746 |  |
| 55.7 | 96 | 207 | 428 | 602 | 737 |  |
| 54.2 | 108 | 215 | 413 | 617 | 742 |  |
| 实验室3 | 58 | 115 | 211 | 404 | 582 | 707 |  |
| 59.5 | 114 | 214 | 408 | 585 | 707 |  |
| 59.8 | 114 | 215 | 404 | 582 | 701 |  |
| 59.1 | 114 | 194 | 412 | 580 | 702 |  |
| 实验室4 | 57.5 | 110 | 208 | 392 | 555 | 694 |  |
| 55.7 | 113 | 207 | 394 | 561 | 689 |  |
| 55.7 | 111 | 206 | 394 | 562 | 695 |  |
| 54.8 | 110 | 206 | 395 | 559 | 693 |  |
| 实验室5 | 52.4 | 105 | 204 | 404 | 579 | 724 |  |
| 51.8 | 105 | 198 | 415 | 574 | 726 |  |
| 51.9 | 106 | 202 | 402 | 586 | 717 |  |
| 51.5 | 104 | 207 | 397 | 588 | 732 |  |
| 实验室6 | 57.3 | 110 | 211 | 408 | 605 | 715 |  |
| 55.2 | 107 | 207 | 411 | 598 | 714 |  |
| 58.7 | 108 | 205 | 402 | 597 | 709 |  |
| 56.9 | 106 | 208 | 415 | 592 | 723 |  |

**3.2 单元平均值的计算**

单元平均值列于表23，*n*ij=4。

**表23 单元平均值**

单位为毫克每千克

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室 | 铜 水平*j* | | | | | | |
| 1#  （×103） | 2# | 3#  （×103） | 4# | 5# | 6# | 7# |
| 实验室1 | 1.45 | 432 | 1.26 | 674 | 678 | 526 | 163 |
| 实验室2 | 1.42 | 428 | 1.22 | 682 | 675 | 521 | 158 |
| 实验室3 | 1.39 | 398 | 1.17 | 645 | 610 | 490 | 155 |
| 实验室4 | 1.36 | 439 | 1.19 | 648 | 631 | 493 | 153 |
| 实验室5 | 1.43 | 407 | 1.22 | 655 | 655 | 509 | 162 |
| 实验室6 | 1.40 | 419 | 1.19 | 665 | 663 | 524 | 157 |
| 实验室 | 铅 水平*j* | | | | | | |
| 1#  （×104） | 2#  （×103） | 3#  （×104） | 4#  （×104） | 5#  （×103） | 6# | 7# |
| 实验室1 | 5.21 | 1.29 | 4.00 | 1.40 | 7.0 | 238 | 905 |
| 实验室2 | 5.14 | 1.23 | 4.03 | 1.42 | 6.8 | 236 | 912 |
| 实验室3 | 3.59 | 1.23 | 3.82 | 1.34 | 6.4 | 252 | 898 |
| 实验室4 | 5.01 | 1.20 | 3.83 | 1.29 | 6.6 | 241 | 893 |
| 实验室5 | 5.10 | 1.28 | 3.90 | 1.38 | 6.7 | 242 | 903 |
| 实验室6 | 5.19 | 1.23 | 3.96 | 1.36 | 6.9 | 248 | 909 |
| 实验室 | 锌 水平*j* | | | | | | |
| 1#  （×104） | 2#  （×103） | 3#  （×104） | 4#  （×104） | 5#  （×103） | 6# | 7# |
| 实验室1 | 8.44 | 1.16 | 6.29 | 2.20 | 10.1 | 339 | 701 |
| 实验室2 | 8.37 | 1.16 | 6.31 | 2.21 | 10.7 | 338 | 700 |
| 实验室3 | 7.57 | 1.09 | 5.81 | 1.96 | 9.71 | 314 | 704 |
| 实验室4 | 7.73 | 1.06 | 5.87 | 1.98 | 9.88 | 309 | 693 |
| 实验室5 | 7.91 | 1.13 | 5.99 | 2.12 | 9.90 | 330 | 707 |
| 实验室6 | 8.15 | 1.10 | 6.15 | 2.05 | 10.4 | 326 | 704 |
| 实验室 | 镉 水平*j* | | | | | | |
| 1# | 2# | 3# | 4# | 5# | 6# | 7# |
| 实验室1 | 449 | - | 331 | 118 | 60.3 | - | - |
| 实验室2 | 446 | - | 330 | 123 | 60.4 | - | - |
| 实验室3 | 496 | - | 370 | 128 | 68.9 | - | - |
| 实验室4 | 450 | - | 346 | 119 | 67.7 | - | - |
| 实验室5 | 477 | - | 347 | 120 | 62.2 | - | - |
| 实验室6 | 468 | - | 365 | 126 | 67.1 | - | - |
| 实验室 | 铬 水平*j* | | | | | | |
| 1# | 2# | 3# | 4# | 5# | 6# | 7# |
| 实验室1 | 35.1 | 64.9 | 25.8 | 56.8 | 42.8 | 25.3 | 91.6 |
| 实验室2 | 33.2 | 64.6 | 26.6 | 56.3 | 41.3 | 24.8 | 90.7 |
| 实验室3 | 36.3 | 58.4 | 23.9 | 54.2 | 42.6 | 24.1 | 94.4 |
| 实验室4 | 42.7 | 78.7 | 29.9 | 64.8 | 45.7 | 30.6 | 92.3 |
| 实验室5 | 35.0 | 62.0 | 24.5 | 55.2 | 45.2 | 24.9 | 97.2 |
| 实验室6 | 35.9 | 62.8 | 25.8 | 56.4 | 44.2 | 26.5 | 91.8 |
| 实验室 | 钡 水平*j* | | | | | | |
| 1# | 2# | 3# | 4# | 5# | 6# | 7#  （×103） |
| 实验室1 | 88.9 | 596 | 38.8 | 322 | 981 | 74.1 | 1.08 |
| 实验室2 | 87.5 | 587 | 38.2 | 320 | 983 | 72.7 | 1.14 |
| 实验室3 | 88.7 | 568 | 46.3 | 321 | 989 | 74.3 | 0.99 |
| 实验室4 | 81.2 | 584 | 43.7 | 320 | 989 | 73.7 | 1.00 |
| 实验室5 | 85.6 | 574 | 41.3 | 322 | 1013 | 76.5 | 1.04 |
| 实验室6 | 87.8 | 595 | 44.5 | 323 | 987 | 75.7 | 1.01 |
| 实验室 | 镍 水平*j* | | | | | | |
| 1# | 2# | 3# | 4# | 5# | 6# | 7# |
| 实验室1 | - | 38.8 | - | 25.7 | 25.5 | - | 37.6 |
| 实验室2 | - | 38.2 | - | 25.4 | 23.9 | - | 36.7 |
| 实验室3 | - | 46.3 | - | 34.8 | 32.2 | - | 45.3 |
| 实验室4 | - | 43.7 | - | 32.1 | 31.4 | - | 42.7 |
| 实验室5 | - | 41.3 | - | 26.4 | 27.4 | - | 41.7 |
| 实验室6 | - | 44.5 | - | 26.5 | 29.7 | - | 43.9 |
| 实验室 | 锰 水平*j* | | | | | | |
| 1#  （×103） | 2# | 3#  （×103） | 4# | 5# | 6#  （×103） | 7# |
| 实验室1 | 1.45 | 322 | 1.72 | 895 | 529 | 1.69 | 355 |
| 实验室2 | 1.43 | 320 | 1.73 | 893 | 528 | 1.70 | 357 |
| 实验室3 | 1.51 | 321 | 1.73 | 984 | 587 | 1.84 | 380 |
| 实验室4 | 1.44 | 320 | 1.63 | 905 | 540 | 1.61 | 349 |
| 实验室5 | 1.48 | 322 | 1.69 | 912 | 554 | 1.68 | 359 |
| 实验室6 | 1.50 | 323 | 1.71 | 904 | 538 | 1.75 | 369 |
| 实验室 | 铁 水平*j* | | | | | | |
| 1#  （×105） | 2#  （×104） | 3#  （×105） | 4#  （×105） | 5#  （×104） | 6#  （×105） | 7#  （×104） |
| 实验室1 | 1.50 | 7.59 | 1.51 | 1.17 | 6.19 | 1.20 | 6.11 |
| 实验室2 | 1.51 | 7.51 | 1.51 | 1.16 | 6.16 | 1.22 | 6.18 |
| 实验室3 | 1.38 | 6.81 | 1.22 | 1.28 | 5.47 | 1.15 | 5.60 |
| 实验室4 | 1.38 | 6.79 | 1.33 | 1.02 | 5.66 | 1.09 | 5.58 |
| 实验室5 | 1.49 | 7.45 | 1.47 | 1.21 | 6.06 | 1.17 | 6.07 |
| 实验室6 | 1.52 | 7.53 | 1.49 | 1.24 | 5.98 | 1.19 | 5.91 |
| 实验室 | 砷 水平*j* | | | | | | |
| 1#  （×103） | 2#  （×103） | 3# | 4#  （×103） | 5# | 6# | 7#  （×103） |
| 实验室1 | 1.68 | 2.48 | 965 | 2.76 | 154 | 521 | 1.76 |
| 实验室2 | 1.71 | 2.49 | 935 | 2.67 | 156 | 525 | 1.73 |
| 实验室3 | 1.75 | 2.34 | 1053 | 2.53 | 156 | 607 | 1.68 |
| 实验室4 | 1.70 | 2.36 | 997 | 2.70 | 186 | 530 | 1.68 |
| 实验室5 | 1.73 | 2.43 | 978 | 2.62 | 169 | 559 | 1.70 |
| 实验室6 | 1.69 | 2.38 | 1008 | 2.56 | 163 | 579 | 1.73 |
| 实验室 | 银 水平*j* | | | | | | |
| 1#  （×103） | 2# | 3#  （×103） | 4# | 5# | 6# | 7# |
| 实验室1 | 1.73 | - | 1.33 | 367 | 206 | - | - |
| 实验室2 | 1.70 | - | 1.27 | 363 | 209 | - | - |
| 实验室3 | 1.71 | - | 1.23 | 398 | 226 | - | - |
| 实验室4 | 1.63 | - | 1.25 | 371 | 213 | - | - |
| 实验室5 | 1.72 | - | 1.31 | 390 | 216 | - | - |
| 实验室6 | 1.70 | - | 1.25 | 371 | 215 | - | - |
| 实验室 | 汞 水平*j* | | | | | | |
| Hg-1 | Hg-2 | Hg-3 | Hg-4 | Hg-5 | Hg-6 |  |
| 实验室1 | 51 | 103 | 203 | 409 | 608 | 743 |  |
| 实验室2 | 52 | 102 | 205 | 414 | 607 | 738 |  |
| 实验室3 | 59 | 114 | 209 | 407 | 582 | 704 |  |
| 实验室4 | 56 | 111 | 207 | 394 | 559 | 693 |  |
| 实验室5 | 52 | 105 | 203 | 405 | 582 | 725 |  |
| 实验室6 | 57 | 108 | 208 | 409 | 598 | 715 |  |

**3.3 单元内标准偏差sij的计算**

单元内标准偏差列于表24，*n*ij=4。

**表24 单元标准偏差**

单位为毫克每千克

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室 | 铜 水平*j* | | | | | | |
| 1#  （×103） | 2# | 3#  （×103） | 4# | 5# | 6# | 7# |
| 实验室1 | 0.010 | 5.0 | 0.017 | 2.6 | 8.5 | 1.71 | 1.29 |
| 实验室2 | 0.047 | 6.1 | 0.021 | 9.0 | 8.5 | 10.28 | 7.50 |
| 实验室3 | 0.045 | 10.2 | 0.027 | 6.8 | 14.1 | 17.46 | 5.51 |
| 实验室4 | 0.006 | 36.5 | 0.039 | 9.4 | 15.8 | 0.79 | 0.16 |
| 实验室5 | 0.035 | 7.0 | 0.021 | 9.0 | 18.2 | 4.27 | 0.96 |
| 实验室6 | 0.034 | 8.8 | 0.021 | 4.3 | 9.1 | 4.24 | 6.40 |
| 实验室 | 铅 水平*j* | | | | | | |
| 1#  （×104） | 2#  （×103） | 3#  （×104） | 4#  （×104） | 5#  （×103） | 6# | 7# |
| 实验室1 | 0.034 | 0.010 | 0.033 | 0.005 | 0.11 | 1.5 | 16 |
| 实验室2 | 0.039 | 0.024 | 0.028 | 0.021 | 0.047 | 6.5 | 14 |
| 实验室3 | 0.357 | 0.014 | 0.024 | 0.010 | 0.49 | 1.5 | 37 |
| 实验室4 | 0.129 | 0.012 | 0.012 | 0.012 | 0.15 | 0.4 | 6.9 |
| 实验室5 | 0.030 | 0.031 | 0.044 | 0.026 | 0.060 | 9.7 | 8.4 |
| 实验室6 | 0.042 | 0.025 | 0.043 | 0.021 | 0.051 | 4.2 | 11 |
| 实验室 | 锌 水平*j* | | | | | | |
| 1#  （×104） | 2#  （×103） | 3#  （×104） | 4#  （×104） | 5#  （×103） | 6# | 7# |
| 实验室1 | 0.032 | 0.006 | 0.052 | 0.006 | 0.13 | 4.1 | 7.4 |
| 实验室2 | 0.051 | 0.036 | 0.033 | 0.040 | 0.34 | 7.7 | 10.1 |
| 实验室3 | 0.032 | 0.020 | 0.038 | 0.014 | 0.39 | 11.0 | 10.6 |
| 实验室4 | 0.041 | 0.007 | 0.042 | 0.021 | 0.15 | 0.86 | 4.7 |
| 实验室5 | 0.078 | 0.038 | 0.068 | 0.029 | 0.27 | 8.3 | 7.5 |
| 实验室6 | 0.071 | 0.046 | 0.071 | 0.021 | 0.082 | 7.6 | 5.6 |
| 实验室 | 镉 水平*j* | | | | | | |
| 1# | 2# | 3# | 4# | 5# | 6# | 7# |
| 实验室1 | 3.5 | — | 1.7 | 0.50 | 0.26 | — | — |
| 实验室2 | 8.6 | — | 4.0 | 8.5 | 1.8 | — | — |
| 实验室3 | 3.3 | — | 1.3 | 0.82 | 0.51 | — | — |
| 实验室4 | 3.00 | — | 3.2 | 1.09 | 1.5 | — | — |
| 实验室5 | 7.7 | — | 6.7 | 3.1 | 1.8 | — | — |
| 实验室6 | 10.7 | — | 7.7 | 1.3 | 1.3 | — | — |
| 实验室 | 铬 水平*j* | | | | | | |
| 1# | 2# | 3# | 4# | 5# | 6# | 7# |
| 实验室1 | 1.4 | 2.0 | 1.2 | 3.4 | 1.0 | 0.48 | 1.8 |
| 实验室2 | 1.6 | 1.2 | 1.3 | 3.0 | 0.72 | 0.82 | 2.3 |
| 实验室3 | 1.9 | 0.5 | 1.8 | 1.9 | 2.7 | 1.3 | 3.2 |
| 实验室4 | 1.5 | 0.4 | 1.2 | 0.7 | 1.6 | 0.9 | 5.1 |
| 实验室5 | 2.6 | 2.2 | 0.84 | 0.9 | 1.8 | 2.7 | 3.1 |
| 实验室6 | 1.4 | 1.3 | 1.3 | 0.8 | 1.2 | 0.48 | 1.2 |
| 实验室 | 钡 水平*j* | | | | | | |
| 1# | 2# | 3# | 4# | 5# | 6# | 7#  （×103） |
| 实验室1 | 1.1 | 5.5 | 0.74 | 3.0 | 7.3 | 0.16 | 0.010 |
| 实验室2 | 1.5 | 4.0 | 1.2 | 11.6 | 9.6 | 1.48 | 0.064 |
| 实验室3 | 2.8 | 8.3 | 0.39 | 2.0 | 64.7 | 0.73 | 0.065 |
| 实验室4 | 7.8 | 4.2 | 0.22 | 3.8 | 17.3 | 0.14 | 0.006 |
| 实验室5 | 1.1 | 9.0 | 2.5 | 4.0 | 26.0 | 0.87 | 0.010 |
| 实验室6 | 2.5 | 7.5 | 2.0 | 2.6 | 8.5 | 1.14 | 0.027 |
| 实验室 | 镍 水平*j* | | | | | | |
| 1# | 2# | 3# | 4# | 5# | 6# | 7# |
| 实验室1 | — | 0.74 | — | 0.39 | 0.22 | — | 0.56 |
| 实验室2 | — | 1.17 | — | 1.77 | 1.10 | — | 1.29 |
| 实验室3 | — | 0.39 | — | 1.02 | 0.21 | — | 0.72 |
| 实验室4 | — | 0.22 | — | 0.17 | 0.61 | — | 0.21 |
| 实验室5 | — | 2.55 | — | 0.90 | 0.79 | — | 1.91 |
| 实验室6 | — | 2.04 | — | 1.58 | 0.64 | — | 0.96 |
| 实验室 | 锰 水平*j* | | | | | | |
| 1#  （×103） | 2# | 3#  （×103） | 4# | 5# | 6#  （×103） | 7# |
| 实验室1 | 0.013 | 3.0 | 0.022 | 3.9 | 3.4 | 0.028 | 5.9 |
| 实验室2 | 0.057 | 12 | 0.043 | 10 | 9.2 | 0.057 | 6.6 |
| 实验室3 | 0.033 | 2.0 | 0.028 | 4.3 | 7.5 | 0.018 | 10.5 |
| 实验室4 | 0.011 | 3.8 | 0.007 | 9.5 | 16.0 | 0.018 | 1.5 |
| 实验室5 | 0.024 | 4.0 | 0.025 | 5.3 | 11.8 | 0.022 | 4.0 |
| 实验室6 | 0.030 | 2.6 | 0.028 | 9.1 | 9.6 | 0.025 | 12.7 |
| 实验室 | 铁 水平*j* | | | | | | |
| 1#  （×105） | 2#  （×104） | 3#  （×105） | 4#  （×105） | 5#  （×104） | 6#  （×105） | 7#  （×104） |
| 实验室1 | 0.005 | 0.071 | 0.013 | 0.013 | 0.076 | 0.006 | 0.053 |
| 实验室2 | 0.031 | 0.007 | 0.017 | 0.021 | 0.082 | 0.012 | 0.025 |
| 实验室3 | 0.012 | 0.12 | 0.098 | 0.008 | 0.0050 | 0.021 | 0.048 |
| 实验室4 | 0.036 | 0.038 | 0.051 | 0.012 | 0.234 | 0.014 | 0.030 |
| 实验室5 | 0.008 | 0.078 | 0.047 | 0.033 | 0.066 | 0.010 | 0.077 |
| 实验室6 | 0.014 | 0.069 | 0.029 | 0.034 | 0.098 | 0.013 | 0.069 |
| 实验室 | 砷 水平*j* | | | | | | |
| 1#  （×103） | 2#  （×103） | 3# | 4#  （×103） | 5# | 6# | 7#  （×103） |
| 实验室1 | 0.042 | 0.035 | 12 | 0.027 | 5.2 | 6.8 | 0.016 |
| 实验室2 | 0.11 | 0.071 | 23 | 0.022 | 6.5 | 7.7 | 0.037 |
| 实验室3 | 0.021 | 0.021 | 17 | 0.027 | 15.6 | 7.33 | 0.027 |
| 实验室4 | 0.007 | 0.038 | 11 | 0.017 | 2.6 | 2.24 | 0.013 |
| 实验室5 | 0.021 | 0.034 | 24 | 0.026 | 4.1 | 12 | 0.022 |
| 实验室6 | 0.034 | 0.019 | 21 | 0.017 | 4.4 | 2.9 | 0.008 |
| 实验室 | 银 水平*j* | | | | | | |
| 1#  （×103） | 2# | 3#  （×103） | 4# | 5# | 6# | 7# |
| 实验室1 | 0.008 | — | 0.019 | 2.1 | 2.94 | — | — |
| 实验室2 | 0.033 | — | 0.039 | 11 | 7.96 | — | — |
| 实验室3 | 0.017 | — | 0.024 | 15 | 2.38 | — | — |
| 实验室4 | 0.027 | — | 0.005 | 4.3 | 6.6 | — | — |
| 实验室5 | 0.025 | — | 0.062 | 6.1 | 10.24 | — | — |
| 实验室6 | 0.017 | — | 0.022 | 6.0 | 4.86 | — | — |
| 实验室 | Hg 水平*j* | | | | | | |
| Hg-1 | Hg-2 | Hg-3 | Hg-4 | Hg-5 | Hg-6 |  |
| 实验室1 | 0.37 | 1.91 | 4.03 | 5.07 | 6.18 | 5.56 |  |
| 实验室2 | 2.93 | 5.68 | 7.70 | 11.44 | 9.32 | 9.11 |  |
| 实验室3 | 0.79 | 0.50 | 9.81 | 3.83 | 2.06 | 3.20 |  |
| 实验室4 | 1.13 | 1.41 | 0.96 | 1.26 | 3.10 | 2.63 |  |
| 实验室5 | 0.37 | 0.82 | 3.77 | 7.59 | 6.45 | 6.18 |  |
| 实验室6 | 1.44 | 1.71 | 2.50 | 5.48 | 5.35 | 5.80 |  |

**3.4 测定结果的一致性和离群值的检查**

**3.4.1 曼德尔的*h*和*K*检验**

当*n*=4，*p*=6，曼德尔*h*检验5％临界值为1.66；1％临界值为1.87，*k*检验的5％临界值1.54；1％临界值为1.77。

当*n*=4，*p*=8，曼德尔*h*检验5％临界值为1.75；1％临界值为2.06；*k*检验的5％临界值1.56；1％临界值为1.81。

统计图见图2～图25。



**图2 Cu测定结果*h*统计**



**图3 Cu测定结果*k*统计**



**图4 Pb测定结果*h*统计**



**图5 Pb测定结果k统计**



**图6 Zn测定结果*h*统计**



**图7 Zn测定结果*k*统计**



**图8 Cd测定结果*h*统计**



**图9 Cd测定结果*k*统计**



**图10 Cr测定结果*h*统计**



**图11 Cr测定结果*k*统计**



**图12 Ba测定结果*h*统计**



**图13 Ba测定结果*k*统计**



**图14 Ni测定结果*h*统计**



**图15 Ni测定结果k统计**



**图16 Mn测定结果*h*统计**



**图17 Mn测定结果*k*统计**



**图18 Fe测定结果*h*统计**



**图19 Fe测定结果*k*统计**



**图20 As测定结果*h*统计**



**图21 As测定结果*k*统计**



**图22 Ag测定结果*h*统计**



**图23 Ag测定结果*k*统计**



**图24 Hg测定结果*h*统计**



**图25 Hg测定结果*k*统计**

由图2～图25可知，实验室3的铅和锰，4个实验室个别水平的铬、钡和砷等元素中测定结果都存在和其他实验室在平均值和精密度上有很大的差别，暂时保留数据进行下一步统计，若统计结果与本部分结果吻合，则删除离群结果。

**3.4.2 柯克伦检验**

*n*=4，*p*=6，柯克伦检验5％临界值为0.532；1％临界值为0.626。

柯克伦检验结果见表25。

**表25 柯克伦检验结果表**

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 元素 | 水平1统计值 | 水平2统计值 | 水平3统计值 | 水平4统计值 | 水平5统计值 | 水平6统计值 | 水平7统计值 |
| Cu | 0.304 | 0.064 | 0.191 | 0.253 | 0.247 | 0.235 | 0.314 |
| Pb | 0.111 | 0.241 | 0.292 | 0.237 | 0.077 | 0.264 | 0.122 |
| Zn | 0.290 | 0.266 | 0.275 | 0.242 | 0.294 | 0.211 | 0.267 |
| Cd | 0.266 | - | 0.329 | 0.112 | 0.303 | - | - |
| Cr | 0.185 | 0.322 | 0.160 | 0.345 | 0.202 | 0.150 | 0.183 |
| Ba | 0.100 | 0.253 | 0.326 | 0.088 | 0.126 | 0.271 | 0.443 |
| Ni | - | 0.508 | - | 0.410 | 0.444 | - | 0.513 |
| Mn | 0.539\* | 0.725\*\* | 0.416 | 0.317 | 0.398 | 0.563\* | 0.437 |
| Fe | 0.480 | 0.471 | 0.617\* | 0.380 | 0.673\*\* | 0.415 | 0.341 |
| As | 0.745\*\* | 0.520 | 0.275 | 0.226 | 0.683\*\* | 0.445 | 0.442 |
| Ag | 0.352 | - | 0.565\* | 0.515 | 0.421 | - | - |
| Hg | 0.668\*\* | 0.772\*\* | 0.498 | 0.503 | 0.415 | 0.409 | - |
| \*统计岐离值。  \*\*统计离群值。 | | | | | | | |

由表25可知，水平1的锰、和水平3的铁、银和水平6的锰一个单位为岐离值，水平1的砷、汞、水平2的锰、汞、水平5的铁和砷一个单位为离群值，查看原始数据，测定结果差异较大，删除离群值，保留岐离值，继续参与后续计算。

**3.4.3 格拉布斯检验**

格拉布斯检验结果见表26。

**表26 格拉布斯检验结果**

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 元素 | 水平 | 单个低值 | 单个高值 | 两个低值 | 两个高值 |
| Cu | 1 | 1.603 1 | 1.274 7 | 1.026 9 | 0.404 2 |
| 2 | 1.432 6 | 1.175 9 | 1.067 1 | 0.423 9 |
| 3 | 1.183 2 | 1.656 4 | 1.191 0 | 0.235 4 |
| 4 | 1.108 2 | 1.404 9 | 1.282 7 | 0.221 2 |
| 5 | 1.589 2 | 0.972 8 | 0.981 0 | 0.489 5 |
| 6 | 1.295 1 | 0.996 2 | 1.040 1 | 0.484 0 |
| 7 | 1.275 2 | 1.220 5 | 1.252 6 | 0.241 7 |
| Pb | 1 | 2.029 0\*\* | 0.527 4 | 0.405 9 | 0.840 5 |
| 2 | 1.294 0 | 1.429 6 | 1.318 2 | 0.136 3 |
| 3 | 1.181 3 | 1.219 5 | 1.173 0 | 0.342 6 |
| 4 | 1.611 2 | 1.138 6 | 1.044 4 | 0.403 4 |
| 5 | 1.589 7 | 1.246 8 | 1.043 8 | 0.397 9 |
| 6 | 1.161 5 | 1.531 9 | 1.317 8 | 0.148 2 |
| 7 | 1.492 0 | 1.221 7 | 1.091 6 | 0.378 4 |
| Zn | 1 | 1.301 3 | 1.178 1 | 1.212 1 | 0.299 1 |
| 2 | 1.396 7 | 1.080 4 | 1.173 3 | 0.340 5 |
| 3 | 1.212 0 | 1.151 0 | 1.231 8 | 0.290 7 |
| 4 | 1.171 9 | 1.169 2 | 1.248 4 | 0.273 4 |
| 5 | 1.086 2 | 1.580 9 | 1.365 7 | 0.103 8 |
| 6 | 1.373 2 | 1.078 9 | 1.130 6 | 0.365 4 |
| 7 | 1.750 5 | 1.062 2 | 0.849 7 | 0.565 1 |
| Cd | 1 | 0.923 6 | 1.615 7 | 1.346 4 | 0.142 5 |
| 2 | — | — | — | — |
| 3 | 1.082 6 | 1.327 3 | 1.315 5 | 0.179 4 |
| 4 | 1.094 6 | 1.464 0 | 1.341 0 | 0.164 9 |
| 5 | 1.068 1 | 1.140 5 | 1.168 8 | 0.405 9 |
| 6 | — | — | — | — |
| 7 | — | — | — | — |
| Cr | 1 | 0.964 2 | 1.931 6\* | 1.221 2 | 0.073 5 |
| 2 | 0.980 4 | 1.921 7\* | 1.212 4 | 0.084 6 |
| 3 | 1.017 3 | 1.816 6 | 1.250 6 | 0.120 1 |
| 4 | 0.807 5 | 1.977 2\*\* | 1.231 5 | 0.043 8 |
| 5 | 1.392 4 | 1.215 8 | 1.203 6 | 0.292 8 |
| 6 | 0.816 1 | 1.923 8\* | 1.320 1 | 0.027 8\* |
| 7 | 0.950 2 | 1.755 4 | 1.379 8 | 0.046 7 |
| Ba | 1 | 1.872 9 | 0.785 1 | 0.720 0 | 0.661 6 |
| 2 | 1.401 8 | 1.068 1 | 1.120 2 | 0.370 5 |
| 3 | 1.213 9 | 1.273 4 | 1.146 0 | 0.365 5 |
| 4 | 1.271 9 | 1.271 9 | 1.058 8 | 0.438 5 |
| 5 | 0.796 7 | 1.959 1 | 1.235 9 | 0.055 3 |
| 6 | 1.313 8 | 1.464 0 | 1.287 9 | 0.166 7 |
| 7 | 0.918 8 | 1.671 5 | 1.397 8 | 0.063 4 |
| Ni | 1 | — | — | — | — |
| 2 | 1.213 9 | 1.273 4 | 1.146 0 | 0.365 5 |
| 3 | — | — | — | — |
| 4 | 0.767 3 | 1.590 3 | 1.467 0 | 0.010 3\*\* |
| 5 | 1.344 3 | 1.166 5 | 1.169 5 | 0.339 0 |
| 6 | — | — | — | — |
| 7 | 1.329 8 | 1.156 4 | 1.050 1 | 0.442 2 |
| Mn | 1 | 1.189 9 | 1.251 7 | 1.273 3 | 0.260 3 |
| 2 | 1.271 9 | 1.271 9 | 1.058 8 | 0.438 5 |
| 3 | 1.901 0\* | 0.795 9 | 0.685 4 | 0.676 1 |
| 4 | 0.660 3 | 1.999 8\*\* | 1.258 3 | 0.019 0 |
| 5 | 0.799 9 | 1.855 1 | 1.342 2 | 0.045 0 |
| 6 | 1.343 5 | 1.657 2 | 1.199 9 | 0.183 3 |
| 7 | 1.089 7 | 1.646 7 | 1.362 4 | 0.084 2 |
| Fe | 1 | 1.302 9 | 0.871 1 | 0.863 1 | 0.636 7 |
| 2 | 1.301 1 | 0.837 6 | 0.840 9 | 0.658 8 |
| 3 | 1.684 3 | 0.765 0 | 0.800 0 | 0.658 5 |
| 4 | 1.760 2 | 1.134 9 | 0.878 5 | 0.509 7 |
| 5 | 1.550 5 | 0.932 7 | 0.942 6 | 0.538 1 |
| 6 | 1.793 6 | 1.064 0 | 0.821 3 | 0.569 6 |
| 7 | 1.235 7 | 1.033 5 | 1.005 6 | 0.510 5 |
| As | 1 | 1.192 3 | 1.547 2 | 1.285 2 | 0.172 3 |
| 2 | 1.228 6 | 1.255 3 | 1.289 4 | 0.221 2 |
| 3 | 1.350 2 | 1.574 6 | 1.169 8 | 0.252 1 |
| 4 | 1.272 3 | 1.398 1 | 1.166 9 | 0.317 9 |
| 5 | 0.818 7 | 1.803 8 | 1.357 4 | 0.063 4 |
| 6 | 0.945 0 | 1.548 0 | 1.354 9 | 0.146 2 |
| 7 | 1.141 1 | 1.474 5 | 1.181 0 | 0.299 2 |
| Ag | 1 | 0.6586 | 0.443 6 | 0.318 3 | 0.888 0 |
| 2 | — | — | — | — |
| 3 | 1.3554 | 0.826 4 | 0.649 3 | 0.670 3 |
| 4 | 0.975 2 | 1.520 4 | 1.431 4 | 0.049 5 |
| 5 | 1.213 6 | 1.686 7 | 1.153 6 | 0.234 9 |
| 6 | — | — | — | — |
| 7 | — | — | — | — |
| Hg | 1 | 1.048 9 | 1.407 3 | 1.279 9 | 0.255 6 |
| 2 | 1.012 8 | 1.480 2 | 1.322 4 | 0.171 0 |
| 3 | 1.138 7 | 1.172 1 | 1.155 3 | 0.364 9 |
| 4 | 1.824 1 | 1.133 9 | 0.768 3 | 0.583 1 |
| 5 | 1.611 2 | 0.982 8 | 1.026 9 | 0.436 1 |
| 6 | 1.389 7 | 1.203 8 | 1.182 0 | 0.308 6 |
| 格拉布斯检验临界值 | 歧离值  离群值 | 1.887  1.973 | 1.887  1.973 | 0.0349  0.0116 | 0.034 9  0.011 6 |
| \*统计岐离值。  \*\*统计离群值。 | | | | | |

结合曼德尔统计和柯克伦统计结果，经专家组讨论删除离群值，保留岐离值。

**3.4.4 重复性限*r*和再现性限*R*的计算**

重复性限r和再现性限R计算结果见表27。

**表27 复性限r和再现性限R计算结果表**

单位为毫克每千克

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 元素 | 水平j | *p*j | *m*j | *s*rj | *r* | *s*Rj | *R* |
| 1 | Cu | 1 | 6 | 1.41×103 | 34 | 94 | 43 | 122 |
| 2 | 6 | 420 | 16 | 46 | 21 | 60 |
| 3 | 6 | 1.20×103 | 25 | 71 | 37 | 104 |
| 4 | 6 | 661 | 7 | 21 | 16 | 45 |
| 5 | 6 | 652 | 13 | 36 | 29 | 81 |
| 6 | 6 | 510 | 9 | 24 | 18 | 49 |
| 7 | 6 | 158 | 5 | 13 | 6 | 15 |
| 2 | Pb | 1 | 5 | 5.13×104 | 663 | 1.86×103 | 963 | 2.70×103 |
| 2 | 6 | 1.24×103 | 21 | 58 | 40 | 111 |
| 3 | 6 | 3.92×104 | 326 | 914 | 929 | 2.60×103 |
| 4 | 6 | 1.36×104 | 174 | 489 | 499 | 1.40×103 |
| 5 | 6 | 6.72×103 | 216 | 606 | 270 | 757 |
| 6 | 6 | 243 | 5 | 14 | 8 | 21 |
| 7 | 6 | 903 | 18 | 51 | 18 | 51 |
| 3 | Zn | 1 | 6 | 8.02×104 | 542 | 1.52×103 | 3.52×103 | 9.85×103 |
| 2 | 6 | 1.12×103 | 30 | 84 | 47 | 130 |
| 3 | 6 | 6.07×104 | 528 | 1.48×103 | 2.16×103 | 6.06×103 |
| 4 | 6 | 2.09×104 | 244 | 683 | 1.09×103 | 3.05×103 |
| 5 | 6 | 1.01×104 | 254 | 710 | 431 | 1.21×103 |
| 6 | 6 | 326 | 8 | 23 | 8 | 23 |
| 7 | 6 | 701 | 8 | 22 | 8 | 24 |
| 4 | Cd | 1 | 6 | 464 | 7 | 19 | 21 | 58 |
| 2 | 6 | — | — | — | — | — |
| 3 | 6 | 348 | 5 | 14 | 17 | 48 |
| 4 | 6 | 122 | 4 | 11 | 6 | 15 |
| 5 | 6 | 64.4 | 1.3 | 3.7 | 4.1 | 11.4 |
| 6 | 6 | — | — | — | — | — |
| 7 | 6 | — | — | — | — | — |
| 5 | Cr | 1 | 6 | 36.4 | 1.8 | 5.0 | 3.6 | 10.2 |
| 2 | 6 | 65.2 | 1.5 | 4.1 | 7.1 | 20.0 |
| 3 | 6 | 26.1 | 1.3 | 3.6 | 2.4 | 6.7 |
| 4 | 5 | 55.8 | 2.3 | 6.3 | 2.3 | 6.3 |
| 5 | 6 | 43.6 | 1.6 | 4.5 | 2.2 | 6.2 |
| 6 | 6 | 26.0 | 1.3 | 3.7 | 2.7 | 7.4 |
| 7 | 6 | 93.0 | 3.1 | 8.6 | 3.6 | 10.0 |
| 6 | Ba | 1 | 6 | 86.6 | 3.6 | 10.2 | 4.3 | 11.9 |
| 2 | 6 | 584 | 7 | 19 | 13 | 35 |
| 3 | 6 | 42.1 | 1.5 | 4.1 | 3.5 | 9.8 |
| 4 | 6 | 321 | 6 | 16 | 6 | 16 |
| 5 | 6 | 990 | 30 | 84 | 30 | 84 |
| 6 | 6 | 74.5 | 0.9 | 2.5 | 1.6 | 4.5 |
| 7 | 6 | 1.04×103 | 40 | 111 | 66 | 185 |
| 7 | Ni | 1 | 6 | — | — | — | — | — |
| 2 | 6 | 42.1 | 1.5 | 4.1 | 3.5 | 9.8 |
| 3 | 6 | — | — | — | — | — |
| 4 | 6 | 28.5 | 1.1 | 3.2 | 4.1 | 11.5 |
| 5 | 6 | 28.4 | 0.7 | 1.9 | 3.4 | 9.4 |
| 6 | 6 | — | — | — | — | — |
| 7 | 6 | 41.3 | 1.1 | 3.0 | 3.6 | 10.0 |
| 8 | Mn | 1 | 6 | 1.46×103 | 32 | 89 | 44 | 122 |
| 2 | 6 | 321 | 6 | 16 | 6 | 16 |
| 3 | 6 | 1.70×103 | 28 | 77 | 46 | 130 |
| 4 | 5 | 901 | 8 | 23 | 10 | 29 |
| 5 | 6 | 546 | 10 | 29 | 24 | 67 |
| 6 | 6 | 1.71×103 | 31 | 87 | 82 | 230 |
| 7 | 6 | 361 | 8 | 22 | 13 | 36 |
| 9 | Fe | 1 | 6 | 1.46×105 | 2.11×103 | 5.89×103 | 6.69×103 | 1.87×104 |
| 2 | 5 | 7.52×104 | 628 | 1.76×103 | 808 | 2.26×103 |
| 3 | 4 | 1.49×105 | 2.94×103 | 8.23×103 | 3.31×103 | 9.27×103 |
| 4 | 5 | 1.21×105 | 2.42×103 | 6.78×103 | 5.41×103 | 1.52×104 |
| 5 | 5 | 6.09×104 | 814 | 2279 | 1.18×103 | 3.31×103 |
| 6 | 5 | 1.18×105 | 1.30×103 | 3.64×103 | 2.66×103 | 7.45×103 |
| 7 | 4 | 6.07×104 | 593 | 1.66×103 | 1.25×103 | 3.50×103 |
| 10 | As | 1 | 6 | 1.71×103 | 50 | 140 | 51 | 142 |
| 2 | 6 | 2.41×103 | 40 | 112 | 71 | 200 |
| 3 | 6 | 989 | 19 | 53 | 43 | 121 |
| 4 | 6 | 2.64×103 | 23 | 65 | 88 | 248 |
| 5 | 6 | 164 | 8 | 22 | 14 | 39 |
| 6 | 6 | 553 | 7 | 20 | 35 | 98 |
| 7 | 6 | 1.71×103 | 23 | 64 | 38 | 106 |
| 11 | Ag | 1 | 5 | 1.71×103 | 36 | 100 | 36 | 100 |
| 2 | 6 | — | — | — | — | — |
| 3 | 5 | 1.28×103 | 52 | 147 | 59 | 165 |
| 4 | 6 | 377 | 8 | 24 | 16 | 45 |
| 5 | 6 | 214 | 6 | 18 | 9 | 24 |
| 6 | 6 | — | — | — | — | — |
| 7 | 6 | — | — | — | — | — |
| 12 | Hg | 1 | 6 | 54.6 | 1.5 | 4.1 | 3.4 | 9.6 |
| 2 | 6 | 107 | 3 | 7 | 5 | 15 |
| 3 | 6 | 206 | 6 | 16 | 6 | 16 |
| 4 | 6 | 406 | 7 | 18 | 9 | 25 |
| 5 | 6 | 589 | 6 | 17 | 19 | 54 |
| 6 | 6 | 720 | 6 | 16 | 20 | 56 |

**四、标准涉及专利说明**

本标准不涉及专利。

**五、产业化情况、推广应用论证和预期达到的经济效果等情况**

在项目调研初期，工作组得到大量黄金企业反馈，对于黄金行业水质中金属元素的测定方法的需求非常迫切，在验证阶段也得到了企业的大力支持，本标准化文件的实施将结束黄金行业水质金属元素无测定方法标准的现状，解决企业的应用难题。

**六、采用国际标准和国外先进标准情况，与国际、国外同类标准水平的对比情况，国内外关键指标对比分析或与测试的国外样品、样机的相关数据对比情况**

本标准在制定过程中对国际、国内标准进行了广泛的查阅，在标准制订的过程中借鉴了HJ 781—2016中的测定方法，并在此基本上对银和铬元素的前处理方法进行了优化，使标准的精密度和准确度得到了很大的提升。本标准化文件技术内容科学合理、切实可行，标准的总体技术水平属国内领先水平。

**七、与有关的现行法律、法规和强制性国家标准的关系**

本标准与相关法律、法规、规章及相关标准协调一致，没有冲突。

**八、重大分歧意见的处理经过和依据**

本标准在制定过程中未出现重大分歧意见。

**九、贯彻标准的要求和措施建议（包括组织措施、技术措施、过渡办法等内容）**

建议本标准在批准发布6个月后实施。

本标准发布后，应向黄金行业企业宣贯。

**十、废止现行有关标准的建议**

该标准为新制定标准，无需废止现行标准。

**十一、其他应予说明的事项**

无。