

附件 3

《土壤和沉积物 22 种无机元素的测定  
酸溶/电感耦合等离子发射光谱法  
(征求意见稿)》  
编制说明

《土壤和沉积物 22 种无机元素的测定 酸溶/电感耦合  
等离子发射光谱法》标准编制组

二〇一八年五月

项目名称：土壤和沉积物 22 种无机元素的测定 酸溶/电感耦合等

离子发射光谱法

项目统一编号：1056、1057

承担单位：江苏省环境监测中心

编制组主要成员：陈素兰、蔡熹、陈波、王婕、孙金丽、胡冠九、

穆肃、王骏飞

标准所技术管理负责人：李琴

环境监测司项目负责人：张宗祥、李江

# 目 录

1. 项目背景.....	1
1.1. 任务来源.....	1
1.2. 工作过程.....	1
2. 标准制修订的必要性分析.....	2
2.1. 无机元素的环境危害.....	2
2.2. 相关环保标准和环保工作的需要.....	6
3. 国内外相关分析方法研究.....	9
3.1. 主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究.....	9
3.2. 国内相关分析方法研究.....	14
3.3. 与本标准方法的关系.....	20
4. 标准制订的基本原则和技术路线.....	20
4.1. 标准制订的基本原则.....	20
4.2. 标准制订的技术路线.....	20
5. 方法研究报告.....	22
5.1. 方法研究的目标.....	22
5.2. 方法原理.....	22
5.3. 试剂和材料.....	22
5.4. 仪器和设备.....	22
5.5. 干扰及消除.....	22
5.6. 样品.....	28
5.7. 分析步骤.....	33
5.8. 结果计算与表示.....	52
5.9. 质量控制与质量保证.....	52
5.10. 注意事项.....	53
6. 方法验证.....	53
6.1. 方法验证方案.....	53
6.2. 方法验证过程.....	53
6.3. 方法验证结论.....	54
7. 与开题报告的差异说明.....	54
8. 标准审查会情况.....	54
9. 参考文献.....	55
方法验证报告.....	58

# 《土壤和沉积物 22 种无机元素的测定 酸溶/电感耦合 等离子发射光谱法》编制说明

## 1. 项目背景

### 1.1. 任务来源

2007 年 6 月国家环境保护总局（环办函[2007]544 号《关于下达 2007 年度国家环境保护标准制修订项目计划的通知》）下达了编制《土壤·沉积物 痕量金属元素的测定 酸溶/电感耦合等离子体原子发射光谱法》（电感耦合等离子体原子发射光谱法，以下简称 ICP-AES 法）的国家环保标准制修订计划，项目统一编号为 1056，任务承担单位为江苏省环境监测中心。

2008 年 2 月国家环境保护总局（环办函[2008]44 号《关于开展 2008 年度国家环境保护标准制修订项目工作的通知》）下达了编制《土壤·沉积物 痕量金属元素的测定 微波酸溶/电感耦合等离子体原子发射光谱法》（电感耦合等离子体原子发射光谱法，以下简称 ICP-AES 法）的国家环保标准制修订计划，项目统一编号为 1057，任务承担单位为江苏省环境监测中心。

### 1.2. 工作过程

#### 1.2.1. 成立标准编制组和编写开题报告

2007 年 6 月~2008 年 2 月，江苏省环境监测中心接到制订《土壤·沉积物 痕量金属元素的测定 酸溶/电感耦合等离子体原子发射光谱法》、《土壤·沉积物 痕量金属元素的测定 微波酸溶/电感耦合等离子体原子发射光谱法》的任务后，成立了标准编制组。随后标准编制组查阅了国内外相关标准文献资料，以及对省内外环境监测站的仪器设备进行调研，结合本中心的实际情况、科技工平台标准方法课题研究内容及已有的相关工作经验，确定标准研制方向、标准制订技术路线。

因国家环境保护总局下达的计划要求是转化 ISO 14869-1 Soil quality – Dissolution for the determination of total element content – Part 1: Dissolution with hydrofluoric and perchloric acids, ISO14869-1 方法是测定土壤中元素总量的消解方法，样品制备后，可用 AAS、ICP-AES 及 ICP/MS 等方法检测其中的铝、钡、镉、钙、铍、铬、钴、铜、铁、钾、锂、镁、锰、钠、镍、磷、铅、锶、钒和锌等元素。方法编制组曾参照此方法及土壤金属元素系列方法消解土壤样品，使用原子吸收、ICP-AES 法测定，认为除上述元素外，还可测定铍、镧、钼、钛等元素，因而方法编制组建议制定《土壤、沉积物 痕量金属元素的测定 酸溶/电感耦合等离子体原子发射光谱法》，测定土壤、沉积物中铝(Al)、钡(Ba)、铍(Be)、钙(Ca)、钴(Co)、铬(Cr)、铜(Cu)、铁(Fe)、钾(K)、镧(La)、锂(Li)、镁(Mg)、锰(Mn)、钼(Mo)、钠(Na)、镍(Ni)、磷(P)、铅(Pb)、锶(Sr)、钛(Ti)、钒(V)及锌(Zn)等 22 个元素总量的测定；微波酸溶后测定了土壤、沉积物中铝(Al)、钡(Ba)、铍(Be)、钙(Ca)、钴(Co)、铬(Cr)、铜(Cu)、铁(Fe)、钾(K)、镧(La)、锂(Li)、镁(Mg)、锰(Mn)、钼(Mo)、钠(Na)、镍(Ni)、磷(P)、铅(Pb)、锶(Sr)、

钛(Ti)、钒(V)及锌(Zn)等 22 个元素总量。土壤环境质量标准中铁、钙等并不是规定的监测指标，测定土壤、沉积物中铁、钙等常量元素，是为了校正对痕量元素的干扰。

### 1.2.2. 开题论证会

2009 年 6 月，由环境保护部科技标准司组织召开了《土壤、沉积物 痕量金属元素的测定 酸溶/电感耦合等离子体原子发射光谱法（1056）》和《土壤、沉积物 痕量金属元素的测定 微波酸溶/电感耦合等离子体原子发射光谱法（1057）》的开题论证会，会上专家建议：鉴于方法的适用性，建议将土壤、沉积物 痕量金属元素的测定 酸溶/电感耦合等离子体原子发射光谱法（1056）和土壤、沉积物 痕量金属元素的测定 微波酸溶/电感耦合等离子体原子发射光谱法（1057）标准文本合并，方法名称改为土壤、沉积物 无机元素的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法；增加聚四氟乙烯消解罐-烘箱消解法；实验室内验证选择能够代表多种土壤类别和沉积物类别的有证标准物质，实验室间验证选择一种统一样品；精密度和准确度指标以实验室间验证数据为准。

### 1.2.3. 实验室内研究工作和组织 5 家实验室方法验证

2008 年 2 月~2010 年 9 月，编制组结合开题论证会的会议意见，修改完善本标准的技术路线，开展了大量的实验室内方法研究工作，形成了标准草案和编制说明，以及方法验证方案，并组织 5 家实验室进行了方法验证。

### 1.2.4. 编写标准征求意见稿和编制说明

2010 年 9 月~2011 年 3 月，标准编制组在标准草案基础上，按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）的相关要求，编写完成标准征求意见稿和编制说明。

### 1.2.5. 征求意见稿技术审查会

2018 年 1 月 19 日，在北京召开了标准的征求意见稿技术审查会，会上专家建议：标准名称改为“土壤和沉积物 22 种无机元素的测定 酸溶/电感耦合等离子体发射光谱法”；检出限按取样量和定容体积以及消解方法分类重新整理；称样量和标准溶液配制中的称量强调准确至 0.1 mg；铁、铝等以氧化物表示的均改为以元素表示；试样的制备补充备注；编制说明中补充 HJ 781-2016 和 HJ 350 附录 A；根据 HJ 168 和 HJ 565 的要求对标准进行编辑性修改。

## 2. 标准制修订的必要性分析

### 2.1. 无机元素的环境危害

铅（Pb）、锌（Zn）：在自然界中不是以单一元素形态存在，铅多与锌矿伴生，如铅锌矿。在地壳中含量，镉约为 0.15 mg/kg，铅约 13 mg/kg，锌约为 50 mg/kg。在地壳中含量，铅约为 13 mg/kg，锌约为 50 mg/kg。铅被用于蓄电池、电线电缆、铅管铅板，颜料涂料和汽油添加剂等。锌的用途如合金、电镀、电池、化纤、橡胶和医药等。由此以及在采矿和冶炼过程中所产生的未经处理的废水排入水体时，可使这类金属在水体中浓度明显增高，造成污染。两种重金属的毒性各异，在土壤质量标准中不尽相同，但这些金属在环境中不会消失而只是迁移和形态或价态的变化，属持久性污染物。《土壤环境质量标准》等质量标准、控制标准中，铅、锌均为常规监测项目。

铜 (Cu): 一种比较丰富的金属, 地壳中铜的平均丰度为 55 mg/kg。自然界中铜主要以硫化物矿和氧化物矿形式存在, 分布很广。铜是动植物所必需的微量元素。人体缺铜会造成贫血、腹泄等症状; 但过量的铜对人和动植物都有害。人体吸入过量铜, 表现为威尔逊氏症, 这是一种染色体隐性疾病。可能由于体内重要脏器如肝、肾、脑沉积过量的铜而引起。主要表现是胆汁排泄铜的功能紊乱, 引起组织中铜贮留。首先蓄积在肝脏内、引起肝脏损坏, 出现侵性、活动性肝炎症状。当铜沉积于脑部引起神经组织病变时, 则出现小脑运动失常和帕金森氏综合症。铜沉积在近侧肾小管, 则引起氨基酸尿、糖尿、蛋白尿、磷酸盐尿和尿酸尿。《土壤环境质量标准》质量标准、控制标准中, 铜也是规定监测项目之一。

铬 (Cr): 自然界中主要以铬铁矿  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  形式存在。按照在地壳中的含量, 铬属于分布较广的元素之一。铬是生物体所必须的微量元素之一。铬的毒性与其存在的状态有极大的关系。六价铬具有强烈的毒性, 已确认为是致癌物, 并能在体内积蓄。由于六价铬有强氧化性, 对皮肤和粘膜有剧烈的腐蚀性。通常认为六价铬的毒性比三价铬高 100 倍, 但即使是六价铬, 不同的化合物毒性也不相同。铬的工业污染源主要是含铬矿石的加工、金属表面的处理、皮革鞣制、印染、照相材料等行业。由于铬的污染源很多, 而且毒性较强。所以是一项重要的污染控制指标。《土壤环境质量标准》质量标准、控制标准中, 铬是规定监测项目之一。

镍 (Ni): 环境中镍主要以二价离子状态存在。Ni<sup>2+</sup>能与许多无机和有机络合物生成溶于水的络盐, 例如形成  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ 、 $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  等, 镍在这些络盐中经常为二价, 但也有一些络合物含有较高氧化态 (+3 价和 +4 价) 的镍。镍一般出现在合金中, 有服装产品中用作金属配饰, 如钮扣、拉链、铆钉、金属耳环、项链、戒指等。有些人对镍会产生过敏性反应, 如果长期接触含镍的饰品, 就会对皮肤产生严重的刺激。每天摄入可溶性镍 250 mg 会引起中毒。有些人比较敏感, 摄入 600  $\mu\text{g}$  即可引起中毒。《土壤环境质量标准》质量标准、控制标准中, 镍是规定监测项目之一。

铍 (Be): 铍有剧毒。铍的化合物如氧化铍、氟化铍、氯化铍、硫化铍、硝酸铍等对人体的毒性较大, 而金属铍的毒性相对比较小些。铍不溶于冷水, 微溶于热水, 生成氢氧化铍和氢气, 灼热的铍跟水蒸气反应生成氧化铍和氢气。可以跟卤素化合生成卤化物。可溶于稀盐酸、稀硫酸和氢氧化钾溶液并放出氢气。铍在自然界中含量为 6 mg/kg。铍进入人体后, 难溶的氧化铍主要储存在肺部, 可引起肺炎。可溶性的铍化合物主要储存在骨骼、肝脏、肾脏和淋巴结等处, 它们可与血浆蛋白作用, 生成蛋白复合物, 引起脏器或组织的病变而致癌。铍从人体组织中排泄出去的速度极其缓慢。铍及化合物可用于制造特种钢材, 用于核动力工程、火箭和飞机的制造。铍合金也广泛用于电子工业和仪表零件的生产。因此, 铍的工业污染主要来自冶炼、采矿以及特种材料、无线电器材和仪表零件的生产废水。《展览会用地土壤环境质量评价标准 (暂行)》、《工业企业通用土壤环境质量风险评价基准》等均涉及铍的监测。

钴 (Co): 人体和植物所必须的微量元素之一, 在人体内钴主要通过形成维生素 B12 发挥生物学作用及生理功能。此外钴对铁的代谢、血红蛋白合成、细胞发育等均有重要生理功能。有色金属冶炼厂和加工厂等企业的废水中常含高浓度的钴, 例如铅锌工厂废水钴的浓度可达 0.5 mg/L~1.0 mg/L。经常注射钴或暴露于过量的钴环境中, 可引起钴中毒。儿童对钴

的毒性敏感，应避免使用每千克体重超过 1 mg 的剂量。在缺乏维生素 B12 和蛋白质以及摄入酒精时，毒性会增加，这在酗酒者中常见。吸入钴化合物有时会出现支气管哮喘；研磨钴化物能引起急性皮炎，有时皮肤表面形成溃疡。金属钴和氧化钴的最高容许浓度为 0.5 mg/m<sup>3</sup>。硫酸钴粉尘对眼、鼻、呼吸道及胃肠道粘膜有刺激作用，引起咳嗽、呕吐、腹绞痛、体温上升、小腿无力等，皮肤接触可引起过敏性皮炎、接触性皮炎。在全国土壤污染状况调查中，钴是必测项目之一，也是《土壤环境质量 建设用地土壤污染风险管控标准》（试行）（征求意见稿）涉及的污染风险筛选值（其他项目）项目之一。

**钒（V）：**我国是钒资源比较丰富的国家，钒矿主要分布在四川的攀枝花和河北的承德，大多数是以石煤的形式存在。钒是人体必需的微量元素之一，可减少龋齿发病率，对造血过程有一定的积极作用，并减弱合成胆固醇的作用，使血管收缩，增强心肌的收缩力，并有降低血压的作用。钒常作为合金钢的添加剂和化学工业中的催化剂使用，因此钢铁、石油、化工、染料、纺织、陶瓷、照相、电子等工业废水中钒含量较多，往往造成污染。钒在体内不易蓄积，因而由食物摄入引起的中毒十分罕见，但每天摄入 10 mg 以上或每克食物中含钒（10-20）微克，可发生中毒。通常可出现生长缓慢、腹泻、摄入量减少和死亡。在全国土壤污染状况调查中，钒是必测项目之一。

**锰（Mn）：**岩石和土壤组成部分，常与铁同时存在，但岩石中锰的丰度很小。锰的污染可能来自矿山、冶金、化工等工业废水。锰是人体必需的一种微量元素，在许多酶系统中起着重要的作用。在全国土壤污染状况调查中，锰是必测项目之一。

**钼（Mo）：**一切固氮植物所必需的营养成分，对植物内维生素 C 的合成与分解具有一定作用。钼也是人体黄嘌呤氧化酶、醛氧化酶、亚硫酸氧化酶等多种酶的重要成分，也是人体必需的微量元素。钼在地壳中的平均丰度为 1.3 ppm，多存在于辉钼矿、钼铅矿、水钼铁矿中。矿物燃料中也含钼。冶金、电子、石油加工、陶瓷和纺织等工业废水中常含钼，有的铜冶炼厂废水钼含浓度可达 0.047 mg/L，有色金属加工厂废水钼浓度约为 0.057 mg/L。可见废水中钼的含量一般比较低。人和动物体内含钼过多可使钙、磷和铜的代谢受到影响，发生病变。

**磷（P）：**常量元素，在地壳中的重量百分含量约为 0.118%。磷在自然界都以各种磷酸盐的形式出现。磷存在于细胞、蛋白质、骨骼和牙齿中，是动、植物和人体所必需的重要组成成分。在全国土壤污染状况调查中，磷是理化指标中必测项目之一。

**钡（Ba）：**地壳中含量较多的元素。钡用于制钡盐、合金、焰火等；也是精制炼铜时的优良去氧剂。钡盐除硫酸钡外都有毒，如碳酸钡被用来作为毒鼠药。钡中毒会引起低血压症状，使肌肉痉挛和抽搐等。钡为饮用水中监测指标之一，地表水水源水则为特定监测指标，其标准限值为 0.7 mg/L。

**锶（Sr）：**地壳中含量较多的元素。不过钡和锶在地壳中的含量与钙、镁相比，还是较少的质量数 90 的锶是一种放射性同位素，可作β射线放射源，具有放射性。碘酸锶对皮肤、粘膜有刺激作用。

**钛（Ti）：**是一种银白色的过渡金属，钛被认为是一种稀有金属，这是由于在自然界中其存在分散并难于提取。但其相对丰富，在所有元素中居第十位。钛及其化合物应用广泛，如飞机发动机零件和火箭、导弹结构件，钛合金可作燃料和氧化剂的储箱以及高压容器、石油工业中各种容器、反应器、热交换器、蒸馏塔、管道、泵和阀等。钛可用作电极和发电站

的冷凝器以及环境污染控制装置等。金属钛、氧化钛和碳化钛属低毒类。有研究表明有机钛有致癌性。钛是饮用水监测指标之一，在地表水中是水源地特定监测项目，其标准限值为0.1mg/L。目前，在土壤监测相关规范中无测定要求。

**锂 (Li)：**银白色金属，是最轻的金属。自然界中主要的锂矿物为锂辉石、锂云母、透锂长石和磷铝石等，在人和动物机体、土壤和矿泉水、可可粉、烟叶、海藻中都能找到锂。锂的工业用途广泛，主要有原子反应堆中制备氚、润滑脂中的增稠剂，陶瓷制品中的助溶剂，冶金工业中的脱氧剂或脱氯剂，以及合金等。锂与生活日用息息相关的是锂离子电池。有研究表明，动脉硬化性心脏病的发病率，与该地区饮食中锂的含量成反比。目前，在土壤监测相关规范中无测定要求。

**铝 (Al)：**铝在地壳中的分布量在全部化学元素中仅次于氧和硅，占第三位，在全部金属元素中占第一位。铝合金质轻而坚韧，是制造飞机、火箭、汽车的结构材料。纯铝大量用于电缆。广泛用来制作日用器皿。人体内的铝主要是通过消化道、呼吸道以及皮肤等途径吸收进入的。铝及其化合物有一定的慢性毒性，长期摄入铝及其化合物后，在体内可造成铝的蓄积，导致慢性中毒，铝可影响磷的代谢，是肝、肾、脾中的磷脂、DNA、RNA 均减少，导致骨软化病及中枢神经系统中毒。铝为饮用水中监测指标之一，地表水水源水则为选定监测项目。

**铁 (Fe)：**地壳中存在的大量元素，丰度值排列在氧、硅、铝之后，是含量丰富的第四个元素。但是铁在水体中含量却很低，主要是因为最常见的  $Fe^{3+}$  在近中性至弱碱性的环境水中极易水解沉淀。天然水中铁以不同形态存在，例如地表水则以  $Fe^{3+}$  的无机、有机络合物形式存在，还有相当部分以悬浮态或胶体态形式存在；而地下水中则有相当部分的铁是以  $Fe^{2+}$  形式存在。水中铁主要来源可分为天然源和人为污染源。天然源主要是雨水地面径流从土壤、岩石中溶解出来的铁，形成铁的无机络合物和有机络合物。人为污染源主要是选矿、金属冶炼、机械加工、表面处理、酸洗产生大量含铁废水而排入环境水体中。由于  $Fe^{3+}$  易水解，常使水着浅黄色或显浑浊，不仅影响感官(如使人觉得水不干净，且有铁腥味)，而且影响造纸、漂洗、印染工业的使用，因此各国对饮水和工业用水的含铁量都作了较严格的规定。

**钾 (K)：**地壳中的含量约为 2.09%，居第八位。在天然水中含量相通对也较高。钾是维持生命不可或缺的必需物质。

**镁 (Mg)：**在自然界中分布最广的十个元素之一，天然水中含量也较高。镁是一种参与生物体正常生命活动及新陈代谢过程必不可少的元素，但过量镁摄入，对人体健康有一定影响。高镁血症可引起低血钙，对血管功能可能有潜在的影响，高镁血症还可影响骨和血液凝固。在尿毒症时，骨中镁含量显著增高。一般测定水的硬度等，镁和钙是其主要指标。

**钠 (Na)：**在自然界中分布最广的十个元素之一，天然水中含量也较高。人体内钠在一般情况下不易缺乏。正常情况下，钠摄入过多并不蓄积，但某些情况下，如误将食盐当食糖加入婴儿奶粉中喂养，则可引起中毒甚至死亡。

**钙 (Ca)：**在自然界中分布最广的十个元素之一，主要以化合物的形态存在。钙用作合金的脱氧剂、油类的脱水剂、冶金的还原剂、铁和铁合金的脱硫与脱碳剂以及电子管中的吸气剂等。

**镧 (La)：**稀土金属中最活泼的金属，也是稀土元素中含量最丰富的一个，在地壳中的



含量为 0.00183%。可制合金，亦可做催化剂，也常用来制造昂贵的照相机镜头。

## 2.2. 相关环保标准和环保工作的需要

目前土壤监测项目主要测定《土壤环境质量标准》（GB/T 15618-1995）中规定的项目（见表 1），在全国土壤污染状况调查中，增加了一些理化性质以及无机必测项目及选择性项目。对于普查点中必测项目增加了钴、钒等。《展览会用地土壤环境质量评价标准（暂行）》（HJ 350-2007）中对土壤环境质量提出了相应要求。在《工业企业通用土壤环境质量风险评价基准》（HJ/T 25-1999）中，对总铅、总铜等规定了风险评价基准值。《食用农产品产地环境质量评价标准》（HJ 332-2006）及《温室蔬菜产地环境质量评价标准》（HJ 333-2006）均规定了土壤环境质量评价指标及评价标准限值。《土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准》（试行）（征求意见稿）（代替 GB 15618-1995）、《土壤环境质量 建设用地土壤污染风险管控标准》（试行）（征求意见稿）对铅、铬、铜、锌、钒等规定了风险筛选值和管制值。

《土壤环境质量标准》（GB/T 15618-1995）、《全国土壤污染状况评价技术规定》等相关环保标准中涉及无机元素的限值见表 2-1 至表 2-10。

表 2-1 土壤环境质量标准值（GB/T 15618-1995）

单位：mg/kg

项目	级别 土壤 pH	一级	二级			三级
			<6.5	6.5-7.5	>7.5	
			铜 农田≤	35	50	
果园≤	-	150	200	200	400	
铅≤		35	250	300	350	500
铬 水田≤		90	250	300	350	400
旱地≤		90	150	200	250	300
锌≤		100	200	250	300	500
镍≤		40	40	50	60	200

表 2-2 土壤环境质量评价标准值（无机类项目）

序号	评价项目	标准值（mg/kg）				参考值来源
		耕地、草地、未利用地			林地	
		<6.5	6.5-7.5	>7.5		
1	铅	80	80	80	100	—
2	铬				400	—
	旱地	150	200	250		
	水田	250	300	350		
3	铜	50	100	100	400	—
4	锌	200	250	300	500	—

5	镍	40	50	60	200	—
6	锰*	1500	—	—	—	澳大利亚保护土壤及地下水调研值
7	钴*	40	—	—	—	加拿大土壤环境质量标准农用地标准值
8	钒*	130	—	—	—	加拿大土壤环境质量标准农用地标准值

注：① 注\*的项目，表中所列为评价参考值。  
② 重金属和砷均按元素量计，适用于阳离子交换量>5 cmol (+) /kg 的土壤；阳离子交换量≤5 cmol (+) /kg 的土壤，评价标准值为表内数值的半数。  
③ 地、未利用地，评价砷时执行旱地标准。

表 2-3 《展览会用地土壤环境质量评价标准（暂行）》涉及的标准限值

单位：mg/kg

序号	项目	级别	
		A 级	B 级
1	铍	16	410
2	铬	190	610
3	铜	63	600
4	铅	140	600
5	镍	50	2400
6	锌	200	1500

表 2-4 工业企业通用土壤环境质量风险评价基准值

序号	化学物质名称	土壤基准 <sub>直接接触</sub> <sup>(1)</sup> (mg/kg)		土壤基准 <sub>迁移至地下水</sub> <sup>(2)</sup> (mg/kg)
1	总钡	265000	nc	20500
2	总铍	15	c	1.2
3	三价铬	1000000	nc	293000
4	六价铬	18900	nc	1470
5	总铜	144000	nc	11100
6	总锰	531000	nc	13800
7	总镍	75800	nc	5860
8	总锌	1000000	nc	87900

注：（1）nc 表示以非致癌作用为依据的基准；c 表示以致癌风险为依据的基准。  
（2）NA 表示该项目无基准值。  
（3）对于无基准的化学物质土壤环境质量风险评价应执行土壤基准<sub>直接接触</sub>。

表 2-5 《食用农产品产地环境质量评价标准》涉及的标准限值

单位：mg/kg

项目	pH 值<6.5	pH 值 6.5-7.5	pH 值>7.5
土壤环境质量基本控制项目			
总铅 水作、旱作、果树等≤	80	80	80
蔬菜≤	50	50	50
总铬 旱作、蔬菜、果树等≤	150	200	250
水作≤	250	300	350
总铜 水作、旱作、蔬菜、柑桔等≤	50	100	100
果树≤	150	200	200
土壤环境质量选择控制项目			
总锌≤	200	250	300
总镍≤	40	50	60

表 2-6 《温室蔬菜产地环境质量评价标准》涉及的标准限值

单位：mg/kg

项目	pH		
	<6.5	6.5-7.5	>7.5
土壤环境质量基本控制项目			
总铅≤	50	50	50
总铬≤	150	200	250
土壤环境质量选择控制项目			
总铜≤	50	100	100
总锌≤	200	250	300
总镍 ≤	40	50	60

表 2-7 《土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准》（试行）（征求意见稿）

（代替 GB 15618-1995）涉及的污染风险筛选值（基本项目）

单位：mg/kg

序号	常规项目		土壤 pH 值			
			pH≤5.5	5.5<pH≤6.5	6.5<pH≤7.5	pH>7.5
1	铅	水田	80	100	140	240
		其他	70	90	120	170
2	铬	水田	250	250	300	350
		其他	150	150	200	250
3	铜	果园	150	150	200	200
		其他	50	50	100	100

4	镍	60	70	100	190
5	锌	200	200	250	300

注：①重金属均按元素总量计。

②对于水旱轮作地，采用其中较严格的风险筛选值。

表 2-8 《土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准》（试行）  
（征求意见稿）（代替 GB 15618-1995）涉及的污染风险管制值

单位：mg/kg

序号	污染物项目	土壤 pH 值			
		pH≤5.5	5.5<pH≤6.5	6.5<pH≤7.5	pH>7.5
1	铅	400	500	700	1000
2	铬	800	850	1000	1300

表 2-9 《土壤环境质量 建设用地土壤污染风险管控标准》（试行）  
（征求意见稿）涉及的污染风险筛选值和管制值（基本项目）

单位：mg/kg

序号	污染物项目	CAS 编号	筛选值		管制值	
			第一类用地	第二类用地	第一类用地	第二类用地
1	铜	7440-50-8	2000	18000	8000	36000
2	铅	7439-92-1	400	800	800	2500
3	镍	7440-02-0	150	900	600	2000

表 2-10 《土壤环境质量 建设用地土壤污染风险管控标准》（试行）  
（征求意见稿）涉及的污染风险筛选值（其他项目）

单位：mg/kg

序号	污染物项目	CAS 编号	筛选值		管制值	
			第一类用地	第二类用地	第一类用地	第二类用地
1	铍	7440-41-7	15	29	98	290
2	钴	7440-48-4	20 <sup>①</sup>	70 <sup>①</sup>	190	350
3	钒	7440-62-2	165 <sup>①</sup>	752	330	1500

注：①具体地块土壤中污染物检测含量超过筛选值，但不高于土壤环境背景值水平的，不纳入污染地块管理。

### 3. 国内外相关分析方法研究

#### 3.1. 主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究

国外方法基本上分前处理及仪器测定方法。

EPA Method 6010D 方法是用 ICP-AES 法测定溶液中 30 多个金属及非金属元素，可分

析饮用水、地表水、生活及工业废水、土壤底泥、固体废弃物以及生物体中铝、镉、砷、砷、钡、铍、硼、镉、钙、铬、钴、铜、铁、铅、锂、镁、锰、汞、钼、镍、磷、钾、硒、二氧化硅、银、钠、锶、铊、锡、钛、钒、锌计 31 个元素。

EPA Method 200.7 是用 ICP-AES 法测定溶液中金属及部分非金属。可测定水、废水及固体废弃物等中铝、镉、砷、钡、铍、硼、镉、钙、铬、钴、铜、铁、铅、锂、镁、锰、汞、钼、镍、磷、钾、硒、可溶性硅（二氧化硅）、银、钠、锶、铊、锡、钛、钒、锌、（铈、钇）计 31 个元素。

EPA Method 6010D、EPA Method 200.7 方法均需对样品进行前处理，与之匹配的方法有 EPA Methods 3005、3010、3015、3031、3040、3050、3051、3052 等。Method 3005 酸解地表水、地下水，火焰原子吸收光谱法或电感耦合等离子光谱法测定铝、砷等 23 个元素总可回收元素。Method 3010 测定迁移过程的提取物、含有悬浮物的废弃物等，样品酸解后采用火焰原子吸收光谱法或电感耦合等离子光谱法分析铅等 21 个元素总量。Method 3015 酸解测定迁移过程的提取物、含有悬浮物的废弃物等样品，采用火焰原子吸收光谱法、石墨炉原子吸收光谱法、电感耦合等离子光谱法测定铅等 23 个元素的总量。Method 3031 酸解石油、含油污泥、沥青、石蜡等样品，火焰原子吸收光谱法或电感耦合等离子光谱法测定铅、铍等 16 个元素。Method 3040 为石油、动植物油、石蜡等提取程序，样品中铅等 12 个可溶性元素采用火焰原子吸收光谱法或电感耦合等离子光谱法测定。Method 3050B 方法使用硝酸、盐酸和过氧化氢，加热回流消解土壤等样品，消解后的样品用 FLAA、ICP-AES 或 GFAA、ICP-MS 测量铝、铅等元素。EPA Method 3051A 使用硝酸、盐酸，微波消解沉积物、底泥、土壤和石油样品，消解后的样品用 FLAA、ICP-AES 或 GFAA、ICP-MS 测量铅、铍等元素。Method 3052 方法使用硝酸、盐酸，微波消解沉积物、底泥、土壤和石油等样品，消解后的样品用 FLAA、ICP-AES 或 GFAA、ICP-MS 测量铅、镍等元素。这些方法分别用酸或微波酸溶沉积物、污泥、土壤、油脂类以有硅土和有机体类介质样品，GFAA、FLAA、ICP-AES 或 ICP-MS 法测定铜、铅、镉等多个元素，但均未测定总量。

ISO 14869-1 方法是测定土壤中元素总量的消解方法，样品制备后，可用 AAS、ICP-AES 及 ICP-MS 等方法检测其中的铝、钡、镉、钙、铯、铬、钴、铜、铁、钾、锂、镁、锰、钠、镍、磷、铅、锶、钒和锌等元素。与《岩石矿物分析》（第二分册）前处理方法类似，仅多了灰化步骤，只是在其中所述及的元素未包括铍。

具体方法见表 3-1。

表 3-1 主要国家、地区及国际组织相关分析方法一览表

方法名称	方法原理	适用范围或测定元素
EPA method 6010D	ICP-AES	水样及固体样品中的元素 Al 等 31 个元素：铝、镉、砷、砷、钡、铍、硼、镉、钙、铬、钴、铜、铁、铅、锂、镁、锰、汞、钼、镍、磷、钾、硒、二氧化硅、银、钠、锶、铊、锡、钛、钒、锌。
EPA Method 200.7	ICP-AES	水、固废中铝、镉、砷、钡、铍、硼、镉、钙、铬、钴、铜、铁、铅、锂、镁、锰、汞、钼、

方法名称	方法原理	适用范围或测定元素
		镍、磷、钾、硒、可溶性硅（二氧化硅）、银、钠、锶、铊、锡、钛、钒、锌、（铈、钇）计31个元素。
ISO 14869-1	氢氟酸-硝酸-高氯酸，电热板消解	AAS、ICP-AES、ICP-MS测定Al, Ba, Cd, Ca, Cs, Cr, Co, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, P, Pb, Sr, V, Zn等元素
EPA Method 3050B	硝酸、盐酸和过氧化氢，加热回流消解土壤等样品，消解后的样品用	FLAA、ICP-AES、GFAA、ICP-MS 测量Al、Ba、Ca、Fe、Mg、Mn、K、V、Sb、As、Be、Cd、Cr、Co、Cu、Zn、Pb、Mo、Ni、Se、Ag、Na、Tl等元素
EPA Method 3051A	硝酸、盐酸，微波消解法沉积物、底泥、土壤和石油样品，消解后的样品用 FLAA、ICP-AES 或 GFAA、ICP-MS 测量	Al、Ba、Ca、Fe、Mg、Mn、K、Sr、V、Sb、As、Be、B、Cd、Cr、Co、Cu、Zn、Pb、Hg、Mo、Ni、Se、Ag、Na、Tl
EPA Method 3052	硝酸、氢氟酸（也可选盐酸及过氧化氢等其他酸组合）土壤、沉积物等的微波消解	CVAA、GFAA、ICP-AES、ICP-MS等方法测定 Al、Cd、Fe、Mo、Na、Ti、Ca、Pb、Ni、Sr、As、Cr、My、K、Tl、B、Co、Mn、Se、V、Ba、Cu、H、Ag、Zn、Be等元素
ISO 16729:2013	使用硝酸的微波消解微生物消化污泥、土壤等样品的前处理方法	Al、Sb、As、Ba、Be、Bi、B、Cd、Ca、Ce、C、Cr、Co、Cu、Dy、Er、Eu、Gd、Ga、Ge、Au、H、Ho、In、Ir、Fe、La、Pb、Li、Lu、Mg、Mn、Hg、Mo、Nd、Ni、Pd、P、Pt、K、Pr、Rb、Re、Rh、Ru、Sm、Sc、Se、Si、Na、Sr、S、Te、Tb、Tl、Th、Tm、Sn、Ti、W、U、V、Yb、Y、Zn、Zr
ISO 12914-2012	王水微波消解土壤中的多种元素，试样可使用原子吸收、ICP-OES 或 ICP-MS 测定	未指定
ASTM Method D5258-92	硝酸，微波消解土壤与沉积物	As、Cu、Cd、Pb、Mg、Mn、Ni
ISO 11466:1995	王水提取土壤样品中金属元素	未指定元素

EPA Method 6010D Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry<sup>[2]</sup>，该方法较 6010C 法删除了推荐使用的测定波长下估算出的仪器检出限。该方法推荐使用的测定波长、一定浓度干扰组分对待测元素干扰情况见表 3-2，混合标准溶液配置分组情况见表 3-3，7 家实验室采用 ICP 技术对加有各种金属浓度的酸-消解化水样中铍、锰、钒等 14 种元素进行测定，其精密性及准确度见表 3-4，多家实验室应用此方法测定水溶液和固体样品，测定数据详见表 3-5。

表 3-2 100 mg/L 浓度下潜在的干扰和相当（质量）浓度 单位：mg/L

分析物	波长 (nm)	干扰 <sup>a,b</sup>									
		Al	Ca	Cr	Cu	Fe	Mg	Mn	Ni	Ti	V
铝	308.215	—	—	—	—	—	—	0.21	—	—	1.4
铈	206.833	0.47	—	2.9	—	0.08	—	—	—	0.25	0.45
砷	193.696	1.3	—	0.44	—	—	—	—	—	—	1.1
钡	455.403	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
铍	313.042	—	—	—	—	—	—	—	—	0.04	0.05
镉	226.502	—	—	—	—	0.03	—	—	0.02	—	—
钙	317.933	—	—	0.08	—	0.01	0.01	0.04	—	0.03	0.03
铬	267.716	—	—	—	—	0.003	—	0.04	—	—	0.04
钴	228.616	—	—	0.03	—	0.005	—	—	0.03	0.15	—
铜	324.754	—	—	—	—	0.003	—	—	—	0.05	0.02
铁	259.940	—	—	—	—	—	—	0.12	—	—	—
铅	220.353	0.17	—	—	—	—	—	—	—	—	—
镁	279.079	—	0.02	0.11	—	0.13	—	0.25	—	0.07	0.12
锰	257.610	0.005	—	0.01	—	0.002	0.002	—	—	—	—
钼	202.030	0.05	—	—	—	0.03	—	—	—	—	—
镍	231.604	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
硒	196.026	0.23	—	—	—	0.09	—	—	—	—	—
钠	588.995	—	—	—	—	—	—	—	—	0.08	—
铊	190.864	0.30	—	—	—	—	—	—	—	—	—
钒	292.402	—	—	0.05	—	0.005	—	—	—	0.02	—
锌	213.856	—	—	—	0.14	—	—	—	0.29	—	—

注：a 破折号表示，干扰物在如下水平下不产生干扰：Al-1000 mg/L、Ca-1000 mg/L、Cr-200 mg/L、Cu-200 mg/L、Fe-1000 mg/L、Mg-1000 mg/L、Mn-200 mg/L、Ti-200 mg/L、V-200 mg/L。

b 以上所显示的分析物浓度值并非样品实际浓度，而是加入了上述浓度的干扰物后的所测浓度。

c 背景选择会影响干扰，并可能引起其它干扰。

表 3-3 混合标准溶液分组情况

溶液分组	元素
I	Be、Cd、Mn、Pb、Se、Zn
II	Ba、Co、Cu、Fe、V
III	As、Mo
IV	Al、Ca、Cr、K、Na、Ni、Li、Sr
V	Ag <sup>a</sup> 、Mg、Sb、Tl
VI	P

注：a 混合溶液中浓度 2 mg/L 在此酸度条件下可保存 30 天。

表 3-4 ICP 精密度和准确度数据<sup>a</sup>

元素	1 号样品				2 号样品				3 号样品			
	真实浓度 ( $\mu\text{g/L}$ )	实测浓度 ( $\mu\text{g/L}$ )	RSD <sup>b</sup> (%)	准确度 <sup>d</sup>	真实浓度 ( $\mu\text{g/L}$ )	实测浓度 ( $\mu\text{g/L}$ )	RSD <sup>b</sup> (%)	准确度 <sup>d</sup>	真实浓度 ( $\mu\text{g/L}$ )	实测浓度 ( $\mu\text{g/L}$ )	RSD <sup>b</sup> (%)	准确度 <sup>d</sup>
Be	750	733	6.2	98	20	20	9.8	100	180	176	5.2	98
Mn	350	345	2.7	99	15	15	6.7	100	100	99	3.3	99
V	750	749	1.8	100	70	69	2.9	99	170	169	1.1	99
As	200	208	7.5	104	22	19	23	86	60	63	17	105
Cr	150	149	3.8	99	10	10	18	100	50	50	3.3	100
Cu	250	235	5.1	94	11	11	40	100	70	67	7.9	96
Fe	600	594	3.0	99	20	19	15	95	180	178	6.0	99
Al	700	696	5.6	99	60	62	33	103	160	161	13	101
Cd	50	48	12	96	2.5	2.9	16	116	14	13	16	93
Co	700	512	10	73	20	20	4.1	100	120	108	21	90
Ni	250	245	5.8	98	30	28	11	93	60	55	14	92
Pb	250	236	16	94	24	30	32	125	80	80	14	100
Zn	200	201	5.6	100	16	19	45	119	80	82	9.4	102
Se <sup>c</sup>	40	32	21.9	80	6	8.5	42	142	10	8.5	8.3	85

注：以上数据仅供参考。

- a 不是所有实验室测定了所有元素。
- b RSD=相对标准偏差。
- c Se 的结果来自两个实验室。
- d 准确度是用平均浓度除以真实浓度再乘以 100。

表 3-5 ICP-AES 对水溶液样品分析的精密度和准确度

元素	平均浓度 (mg/L)	n	RSD (%)	准确度 (%)
Al	14.8	8	6.3	100
Sb	15.1	8	7.7	102
As	14.7	7	6.4	99
Ba	3.66	7	3.1	99
Be	3.78	8	5.8	102
Cd	3.61	8	7.0	97
Ca	15.0	8	7.4	101
Cr	3.75	8	8.2	101
Co	3.52	8	5.9	95
Cu	3.58	8	5.6	97



元素	平均浓度 (mg/L)	n	RSD (%)	准确度 (%)
Fe	14.8	8	5.9	100
Pb	14.4	7	5.9	97
Mg	14.1	8	6.5	96
Mn	3.70	8	4.3	100
Mo	3.70	8	6.9	100
Ni	3.70	7	5.7	100
K	14.1	8	6.6	95
Se	15.3	8	7.5	104
Ag	3.69	6	9.1	100
Na	14.0	8	4.2	95
Ti	15.1	7	8.5	102
V	3.51	8	6.6	95
Zn	3.57	8	8.3	96

注：各实验室使用相同样品溶液进行测定获得以上数据；数据仅供参考；n= 测量次数；准确度是酸化后的多元素溶液中各化合物的测定值,并以百分数表示。

### 3.2. 国内相关分析方法研究

土壤中金属分析方法有比色法、火焰原子吸收分光光度法、石墨炉原子吸收分光光度法、极谱法、原子荧光法等。《土壤环境质量标准》(GB/T 15618-1995)等规定方法详见表 3-6。在《工业企业通用土壤环境质量风险评价基准》(HJ/T 25-1999)中样品采集按 HJ/T 20 标准中采样部分执行,制样同土壤样品,不超过 40 °C 空气或恒温箱中干燥或冷冻干燥,过 2 mm 筛,研磨过 100 目(孔径 0.149 mm)筛,混合后备用。测试方法执行《固体废弃物试验分析评价手册》(中国环境科学出版社, 1992 年出版)规定的测试方法。该规定中的分析方法均为 EPA 系列分析方法,系列方法测定的大多数元素含量为非全量。《食用农产品产地环境质量评价标准》(HJ 332-2006)、《温室蔬菜产地环境质量评价标准》(HJ 333-2006)中土壤测定指标同 GB/T 15618-1995,但食用农产品中增加了等效方法: ICP-AES 方法测定总锌、总铜、总镍, ICP-MS 法测定总铅、总铬、总铜、总镍,方法依据分别为《区域地球化学勘查样品分析方法》(地质出版社, 2004 年)及 USEPA 规定方法。该方法引用的 USEPA 规定方法存在的问题是并非所有的元素测定的是总量。

表 3-6 《土壤环境质量标准》相关项目规定监测方法

序号	分析项目	分析方法	标准编号
1	铅	土壤质量 铅、镉的测定 石墨炉原子吸收分光光度法	GB/T 17141-1997
		土壤质量 铅、镉的测定 KI-MIBK 萃取火焰原子吸收分光光度法	GB/T 17140-1997
		土壤质量 总汞、总砷、总铅的测定 原子荧光法 第 3 部分：土壤中总铅的测定	GB/T 22105.3-2008
2	铬	土壤 总铬的测定 火焰原子吸收分光光度法	HJ 491-2009
3	铜	土壤质量 铜锌的测定 火焰原子吸收分光光度法	GB/T 17138/1997
	锌		
4	镍	土壤质量 镍的测定 火焰原子吸收分光光度法	GB/T 17139-1997

《展览会用地土壤环境质量评价标准（暂行）》（HJ 350-2007）附录 A 中土壤监测方法指定使用电感耦合等离子体发射光谱法测定及 GB/T 15618-1995 中指定方法测定锑、砷、铍、镉、铬、铜、铅、镍、硒、银、铊、锌、汞等，方法最低检出限为锑 0.600 mg/kg、砷 2.00 mg/kg、铍 0.02 mg/kg、镉 0.100 mg/kg、铬 0.400 mg/kg、铜 0.100 mg/kg、铅 1.00 mg/kg、镍 1.00 mg/kg、硒 2.00 mg/kg、银 0.100 mg/kg、铊 0.800 mg/kg 和锌 0.100 mg/kg。该方法采用湿式消解法和加压容器消解法。前者采用硝酸体系，低温回流加热，盐酸体系提取，过滤或离心取上清液测试。后者采用硝酸和盐酸体系，密闭加热装置中加压消解。

《土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准》（试行）（征求意见稿）（代替 GB 15618-1995）、《土壤环境质量 建设用地土壤污染风险管控标准》（试行）（征求意见稿）对铅、铬、铜、锌、钒等规定方法见表 3-7 至表 3-8。

表 3-7 《土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准》  
（试行）（征求意见稿）（代替 GB 15618-1995）相关项目规定监测方法

序号	污染物项目	分析方法	标准编号
1	铅	土壤质量 铅、镉的测定 石墨炉原子吸收分光光度法	GB/T 17141
		土壤和沉积物 无机元素的测定 波长色散 X 射线荧光光谱法	HJ 780
2	铬	土壤 总铬的测定 火焰原子吸收分光光度法	HJ 491
		土壤和沉积物 无机元素的测定 波长色散 X 射线荧光光谱法	HJ 780
3	铜	土壤质量 铜、锌的测定 火焰原子吸收分光光度法	GB/T 17138
		土壤和沉积物 无机元素的测定 波长色散 X 射线荧光光谱法	HJ 780
4	镍	土壤质量 铜、锌的测定 火焰原子吸收分光光度法	GB/T 17139
		土壤和沉积物 无机元素的测定 波长色散 X 射线荧光光谱法	HJ 780
5	锌	土壤质量 铜、锌的测定 火焰原子吸收分光光度法	GB/T 17138
		土壤和沉积物 无机元素的测定 波长色散 X 射线荧光光谱法	HJ 780

表 3-8 《土壤环境质量 建设用地土壤污染风险管控标准》  
(试行) (征求意见稿) 中土壤污染物分析方法

序号	污染物项目	分析方法	标准编号
1	铍	土壤和沉积物 铍的测定 石墨炉原子吸收分光光度法	HJ 737
2	钴	土壤和沉积物 12 种金属元素的测定 王水提取-电感耦合等离子体质谱法	HJ 803
		土壤和沉积物 无机元素的测定 波长色散 X 射线荧光光谱法	HJ 780
3	铜	土壤质量 铜、锌的测定 火焰原子吸收分光光度法	GB/T 17138
		土壤和沉积物 无机元素的测定 波长色散 X 射线荧光光谱法	HJ 780
4	铅	土壤质量 铅、镉的测定 石墨炉原子吸收分光光度法	GB/T 17141
		土壤和沉积物 无机元素的测定 波长色散 X 射线荧光光谱法	HJ 780
5	镍	土壤质量 铜、锌的测定 火焰原子吸收分光光度法	GB/T 17139
		土壤和沉积物 无机元素的测定 波长色散 X 射线荧光光谱法	HJ 780
6	钒	土壤和沉积物 12 种金属元素的测定 王水提取-电感耦合等离子体质谱法	HJ 803
		土壤和沉积物 无机元素的测定 波长色散 X 射线荧光光谱法	HJ 780

《固体废物 22 种金属元素的测定 电感耦合等离子体发射光谱法》(HJ 781-2016) 中规定了测定固体废物和固体废物浸出液中银 (Ag)、铝 (Al)、钡 (Ba)、铍 (Be)、钙 (Ca)、镉 (Cd)、钴 (Co)、铬 (Cr)、铜 (Cu)、铁 (Fe)、钾 (K)、镁 (Mg)、锰 (Mn)、钠 (Na)、镍 (Ni)、铅 (Pb)、锶 (Sr)、钛 (Ti)、钒 (V)、锌 (Zn)、铊 (Tl)、锑 (Sb) 等 22 种金属元素的电感耦合等离子体发射光谱法。样品消解方法包括电热板加热法和微波消解法。前者使用盐酸-硝酸-氢氟酸-高氯酸体系消解, 后者使用盐酸-硝酸-氢氟酸-过氧化氢微波消解, 高氯酸赶酸。各元素的方法检出限见表 3-9。

表 3-9 HJ 781-2016 中各元素方法的检出限

序号	元素	检出限(mg/kg)	序号	元素	检出限(mg/kg)
1	Ag	0.1	12	Mg	2.3
2	Al	8.9	13	Mn	3.1
3	Ba	3.6	14	Na	7.8
4	Be	0.04	15	Ni	0.4
5	Ca	6.9	16	Pb	1.4
6	Cd	0.1	17	Sr	1.3
7	Co	0.5	18	Ti	3.0
8	Cr	0.5	19	V	1.5
9	Cu	0.4	20	Zn	1.2
10	Fe	8.9	21	Tl	0.4
11	K	7.7	22	Sb	0.5

《土壤和沉积物 金属元素的总量的消解 微波消解法》(HJ 832-2017)规定了土壤和沉积物中金属元素总量的微波消解法。该方法适用于土壤和沉积物中砷(As)、钡(Ba)、铍(Be)、铋(Bi)、镉(Cd)、钴(Co)、铬(Cr)、铜(Cu)、汞(Hg)、锰(Mn)、镍(Ni)、铅(Pb)、锑(Sb)、硒(Se)、铊(Tl)、钒(V)、锌(Zn)等17种金属元素总量的消解。若通过验证,本方法也适用于其他金属元素总量的消解。硝酸-盐酸-氢氟酸消解体系,适用于铊、铍、钡、锰、铜、铅、锌、镉、铬、镍、钴、钒元素;硝酸-盐酸消解体系,适用于砷、铋、汞、锑、硒元素。使用电感耦合等离子体质谱法测定铍、钡、镉、钴、铬、铜、锰、镍、铅、钒、铊;电感耦合等离子体发射光谱法测定钡、钴、铬、铜、锰、镍、铅、钒、锌;石墨炉原子吸收法测定铍、铊、镉、铅;火焰原子吸收法测定锰、铜、锌、镍;原子荧光法测定砷、铋、硒、锑、汞;热解析法测定汞。使用ESS-1等标样进行了验证,实验室内相对标准偏差为0.2%~16%,实验室间相对标准偏差为0.6%~12%,相对误差为-12%~0.05%。

国内各行业使用等离子体发射光谱法测定水质、大气颗粒物、固体废物、土壤、原油及其成品、纺织品等中金属或无机元素的国家标准或地方标准方法多达一百多个,与土壤紧密相关的则有四种,主要有山西省2015年1月30日实施的“土壤中铅、铬的测定 电感耦合等离子体发射光谱法(DB14/T 914-2014)”及“土壤中铜、锌的测定 电感耦合等离子体发射光谱法(DB14/T 915-2014)”,四川省2013年3月1日实施的“土壤中总铬的测定 电感耦合等离子体发射光谱法(DB51/T 1520-2012)”,环保部于2016年8月1日实施的“土壤8种有效态元素的测定 二乙烯三胺五乙酸浸提-电感耦合等离子体发射光谱法(HJ 804-2016)”。有关土壤ICP-AES监测方法适用范围、检出限等详见表3-10。

表3-10 有关土壤ICP-AES监测方法适用范围、检出限等情况表

方法编号	方法名称	适用范围	前处理	检出限
DB14/T 914-2014	土壤中铅、铬的测定 电感耦合等离子体发射光谱法	农业用地土壤	硝酸-氢氟酸-高氯酸,全消解或微波消解	铅1 mg/kg, 铬5 mg/kg(取样量0.5 g, 定容50 ml)
DB14/T 915-2014	土壤中铜、锌的测定 电感耦合等离子体发射光谱法	农业用地土壤	硝酸-氢氟酸-高氯酸,全消解或微波消解	铜1 mg/kg, 锌0.5 mg/kg(取样量0.5 g, 定容50 ml)
DB51/T 1520-2012	土壤中总铬的测定 电感耦合等离子体发射光谱法			
HJ 804-2016	土壤8种有效态元素的测定 二乙烯三胺五乙酸浸提-电感耦合等离子体发射光谱法	土壤	二乙烯三胺五乙酸(DTPA)浸提	铜0.005 mg/kg, 铁0.04 mg/kg, 锰0.02 mg/kg, 锌0.5 mg/kg, 钴0.02 mg/kg, 镍0.03 mg/kg, 铅0.05 mg/kg(取样量10 g, 浸提液体积20 ml)

目前,“国家网土壤环境监测技术要求”中规定的分析方法主要有原子吸收分光光度法、波长色散 X 射线荧光光谱法,前者采用四酸消解、后者压片处理后上机测定,各元素方法检出限等见表 3-11。该方法均测定元素总量。

表 3-11 国家网土壤监测分析方法一览表

类别	项目	分析方法及名称	方法检出限
必测项目	铜	土壤质量 铜、锌的测定 火焰原子吸收分光光度法(GB/T 17138-1997)	1.0 mg/kg
		土壤和沉积物 无机元素的测定 波长色散 X 射线荧光光谱法(HJ 780-2015)	1.2 mg/kg
	铅	土壤质量 铅、镉的测定 石墨炉原子吸收分光光度法(GB/T 17141-1997)	0.1 mg/kg
		土壤和沉积物 无机元素的测定 波长色散 X 射线荧光光谱法(HJ 780-2015)	2.0 mg/kg
	铬	土壤 总铬的测定 火焰原子吸收分光光度法(HJ 491-2009)	5.0 mg/kg
		土壤和沉积物 无机元素的测定 波长色散 X 射线荧光光谱法(HJ 780-2015)	3.0 mg/kg
	锌	土壤质量 铜、锌的测定 火焰原子吸收分光光度法(GB/T 17138-1997)	0.5 mg/kg
		土壤和沉积物 无机元素的测定 波长色散 X 射线荧光光谱法(HJ 780-2015)	2.0 mg/kg
	镍	土壤质量 镍的测定 火焰原子吸收分光光度法(GB/T 17139-1997)	5.0 mg/kg
		土壤和沉积物 无机元素的测定 波长色散 X 射线荧光光谱法(HJ 780-2015)	1.5 mg/kg
选测项目	锰	土壤和沉积物 无机元素的测定 波长色散 X 射线荧光光谱法(HJ 780-2015)	10.0 mg/kg
	铈	土壤和沉积物 汞、砷、硒、铋、铈的测定 微波消解/原子荧光法(HJ 680-2013)	0.01 mg/kg
特征污染物	钒	土壤和沉积物 无机元素的测定 波长色散 X 射线荧光光谱法(HJ 780-2015)	4.0 mg/kg
	锰		10.0 mg/kg
	钴		1.6 mg/kg

注:①前处理方法:无机项目的汞和砷用王水或微波消解;其他重金属使用酸消解体系全消解。②必测项目分析方法须按照表中的标准方法测定;选测项目可自选方法。

随着仪器分析水平的提高,检测限逐步下降,ICP-AES因具备良好的分析特性用于无机多元素的分析。齐文启等人概述了等离子体发射光谱仪的发展及其在环境监测中的应用。陈素兰等人建立了电感耦合等离子体发射光谱法同时测定土壤及底泥等中的铜、铅等多元素方法,采用水平及垂直双向观测,提高了分析灵敏度。对ICP工作参数选择、酸度对测定的影响、元素分析线选择、元素间光谱干扰校正系数的确定以及背景扣除方式等进行了研究。王鲁宁等使用HF-HCl-HNO<sub>3</sub>-HClO<sub>4</sub> 4种酸溶解样品,ICP-AES测定样品中的Be,对国家一级标

样进行测定,测定结果与标准值一致,方法检出限(按 $3\delta$ 计)Be为 $0.10\ \mu\text{g/g}$ ,此方法简便、快速、准确。该方法选择测定波长为 $234.8\ \text{nm}$ ,测高度为 $10\ \text{mm}$ ,功率为 $1150\ \text{W}$ ,酸度选择 $8\%\text{HCl}$ ,上述条件下,Fe对Be有干扰, $\text{TFe}_2\text{O}_3$ 大于 $10\%$ 时,对Be测定有明显正干扰,需要校正。赵庆令等用高氯酸-氢氟酸-硝酸消解样品,将消解后的样品溶液静置 $60\ \text{h}$ 后待测,利用不同含量的标准物质,制备成与试样基本相匹配的标准溶液,弱化了基体干扰,通过筛选分析谱线、合理设置背景扣除位置及干扰元素校正系数,改善了光谱干扰。电感耦合等离子体发射光谱法测定土壤样品中常量元素稀土元素及分散元素等 $54$ 种组分,方法经国家一级标准物质分析验证,结果与标准值吻合,相对标准偏差低于 $6.0\%$ 。铁丽云等采用高氯酸、硝酸、盐酸、氢氟酸等消解样品,测定了粘土中Al、Fe、Ca、Mg、Ti,分析的粘土国家标准物质结果与标准推荐值一致。郑晓红比较了ICP-AES法测定土壤中Cu的检出限不同计算方法所得的Cu的检出限分别为 $1.0$ 、 $1.70$ 、 $0.87\ \text{mg/kg}$ ,其中实际测定的结果为最高,应注意是否有系统误差的干扰影响。郑晓红采用Baird ICP 2070顺序式扫描等离子体光谱仪,对地面水、工业废水、土壤、植物等多种环境样品以及合金中的Be等 $23$ 种元素进行分析测定。郭振华等用盐酸、硝酸、氢氟酸和高氯酸溶解,ICP-AES法测定岩石、土壤和水系沉积物中钍、铀、铍、铈、钴、铜、镧、锂、锰、镍、钆、锆、钒、锌、铬、镱等及氧化钙、三氧化二铁、三氧化二铝、氧化镁、氧化钾、氧化钠等 $22$ 种常量、次量和微量元素的分析方法,研究了不同的溶矿方法和条件;选择了最佳的分析谱线,观测高度、背景扣除位置等条件,方法检出限、精密度及准确度符合多目标区域地球化学样品测试的要求。古丽克孜·阿日甫采用DTPA浸提剂土壤样品,ICP-AES法同时测定新疆石灰性土壤中有效元素Cu、Fe、Zn、Mn。选择合适的分析线,采用基体匹配法与背景扣除法进行校正。陈超子等人采用氢氟酸-硝酸-磷酸-高氯酸消解样品,磷酸的使用避免样品消解过程中硼的挥发损失。通过加大进样速率、提高载气流量,解决了由于磷酸带来的粘度较高的物理干扰问题,从而得到最佳雾化效率。采用了人工基体匹配与光谱干扰校正相结合的方法,消除了基体元素对微量元素的光谱干扰。以GS D-4的消化液为高标,对B、Ba、Sr、Cu、Zn、Co、Ni、V、Cr、Li、La、Ce、Y、Nb等微量元素的准确测定。程武元应用强酸处理样品,待测液直接用ICP同时测定 $24$ 种元素。探讨了电离干扰消除、光谱干扰的校正及试剂酸度干扰效应等。王英滨用 $\text{HF-HNO}_3\text{-HCl-H}_3\text{PO}_4$ 混合酸分解样品,在氨性条件下,以元素的磷酸盐沉淀分离样品中大量的Fe、Al、Ca、Mg等基体元素,ICP-AES测定。黄声岚采用 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 熔融样品-测定Fe、Al、Ca、Mg、Ti、Mn或 $\text{HNO}_3\text{-HCl-HClO}_4$ 消解样品-Cr、Cu、Pb、La、Zn。大量的钠电离干扰使用熔融空白消除之,校正系数法去除酸解体系元素间的干扰。肖毓全等使用等离子体直读光谱分析法测定了土壤环境样品中的Ba、Be、Co、Cu、La、Ni、Sr、Ce、V、Li、Mn、Sc、Th、Ti、Zn、Cr、Ce、Y、Nb、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、CaO、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、MgO等 $20$ 种元素。该文重点研究了仪器条件最佳化。王卿采用多种酸溶矿( $\text{HCl-HNO}_3\text{-H}_3\text{ClO}_4\text{-HF}$ ),建立了适用于土壤、水系沉积物等样品中钡Ba、Be、Co、Cr、Cu、Li、Mn、Ni、P、Pb、Sr、Ti、V、Zn、CaO、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、MgO等 $19$ 种元素,样品 $12$ 次测定的RSD为 $0.9\%\sim 5.0\%$ 。李芳等采用水平炬管设计的全谱直读等离子体发射光谱仪,利用端视与侧视观测方式相结合,多元光谱拟合(MSF)校正光谱干扰,用纯标准溶液配制混合标准系列作校准曲线,同时测定了土壤、沉积物和植物中Al、Ca、K、Mg、Na、Fe、Ti、As、Cd、Co、Cu、Mn、Mo、Ni、P、Pb、V、Z

n18个常量、微量元素。国家标准样品验证,测定结果与推荐值基本相符。实际样品回收率土壤在92%~104%范围内,相对标准偏差为0.28%~4.23%。陈丰等选择HNO<sub>3</sub>-HCl-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>消解体系,采用微波消解样品处理技术,结合ICP-AES法测定了土壤中Ag、As、Cr、Cu、Mo、Pb、Sn、Co等16种环境有效态金属元素。方法精密密度为1.20%~6.13%,方法准确度为79.6%~97.4%。李义久等研究了小功率空气-氩气混合气冷却ICP中4种元素(钙、钡、铜、锌)、8条谱线的强度和信背比随冷却气组成及观测高度的变化,并估算了折中条件下的检出限。对于离子线及激发电位较高的原子线,冷却气中引入积分数为5%~10%空气后,谱线强度最大并大于Ar-ICP中数值;对于激发电位较低的原子线,随着冷却气中空气含量的增大其谱线强度逐渐减小,谱线的信背比则与电位及谱线波长有关。辛仁轩针对电荷注入检测器(CID)配合中阶梯光栅分光系统组成的光谱仪新的特性,研究了用CID-ICP光谱仪测定碱土金属的分析性能。实验表明,碱土(Be、Mg、Ca、Sr、Ba)元素有良好的检出限:Be、Sr、Ba-0.0002 mg/L, Mg-0.0001 mg/L, Ca-0.00003 mg/L,线性动态范围10<sup>4</sup>~10<sup>5</sup>,自吸收系数均<1, Ca、Mg的自吸收系数低至0.7~0.8。研究了光度精度与浓度和谱线强度的关系,试液浓度在1 mg/以上时,测定有良好的精密密度。

### 3.3. 与本标准方法的关系

目前,有关土壤沉积物中无机元素的测定方法主要有分光光度法、火焰原子吸收分光光度法及石墨炉原子吸收分光光度法,等离子体发射光谱法、等离子体质谱法,原子荧光法及X射线荧光法等。铜、锌、铬等测定采用火焰原子吸收分光光度法,铅等采用石墨炉原子吸收分光光度法,而对于高温元素如钡、铍、钒等,使用ICP-AES法较火焰原子吸收法、光度法灵敏,该方法多数元素检出限能满足相关质量标准、控制标准的要求,对于多元素的同时分析,等离子体发射光谱法较其它方法更占优势。样品采用盐酸-硝酸-氢氟酸-高氯酸体系消解,测定方法则参照EPA 6010D法及EPA 200.7等方法,即ICP-AES测定经前处理后的样品。参考和借鉴国内外方法,首次形成了我国等离子体发射光谱法测定土壤及沉积物中无机元素的标准方法,实现了土壤沉积物样品中无机元素同时测定的快速方法,方法精密度和检出限与原子吸收等方法相当,为等离子体发射光谱的应用提供了必要的技术依据和支撑。

## 4. 标准制订的基本原则和技术路线

### 4.1. 标准制订的基本原则

本标准依据《国家环境保护标准制修订工作管理办法》、《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168-2010)的要求,以国内外文献为基础而编制。

- (1) 制订的标准方法应满足相关环保标准和环保工作的要求;
- (2) 方法准确度可靠,满足各项方法特性指标要求;
- (3) 方法具有普遍适用性,易于推广使用。

### 4.2. 标准制订的技术路线

根据现行土壤质量标准及控制标准等，对土壤污染状况评价大多数考虑的是元素全量，目前，有关土壤中无机元素的测定主要有分光光度法、火焰原子吸收分光光度法及石墨炉原子吸收分光光度法，等离子体发射光谱法及等离子体质谱法，原子荧光法等，对于易挥发元素如砷、硒、锑等，该方法较原子荧光法适用性差，而对于高温元素如钒、铍、钼等，使用 ICP-AES 法则较火焰原子吸收法、光度法灵敏，该方法检出限也能满足相关质量标准、排放标准的要求。多元素的同时分析，等离子体发射光谱法较其它方法更占优势。

根据我国环境质量标准及控制标准等要求，结合仪器设备和监测能力现状，该方法前处理主要采用盐酸-硝酸-氢氟酸-高氯酸电热板消解及硝酸-过氧化氢-氢氟酸-高氯酸微波消解，确认该方法的适用范围，从而建立电感耦合等离子体光谱法测定土壤及底泥中多种元素。标准制订技术路线图见图 4-1。

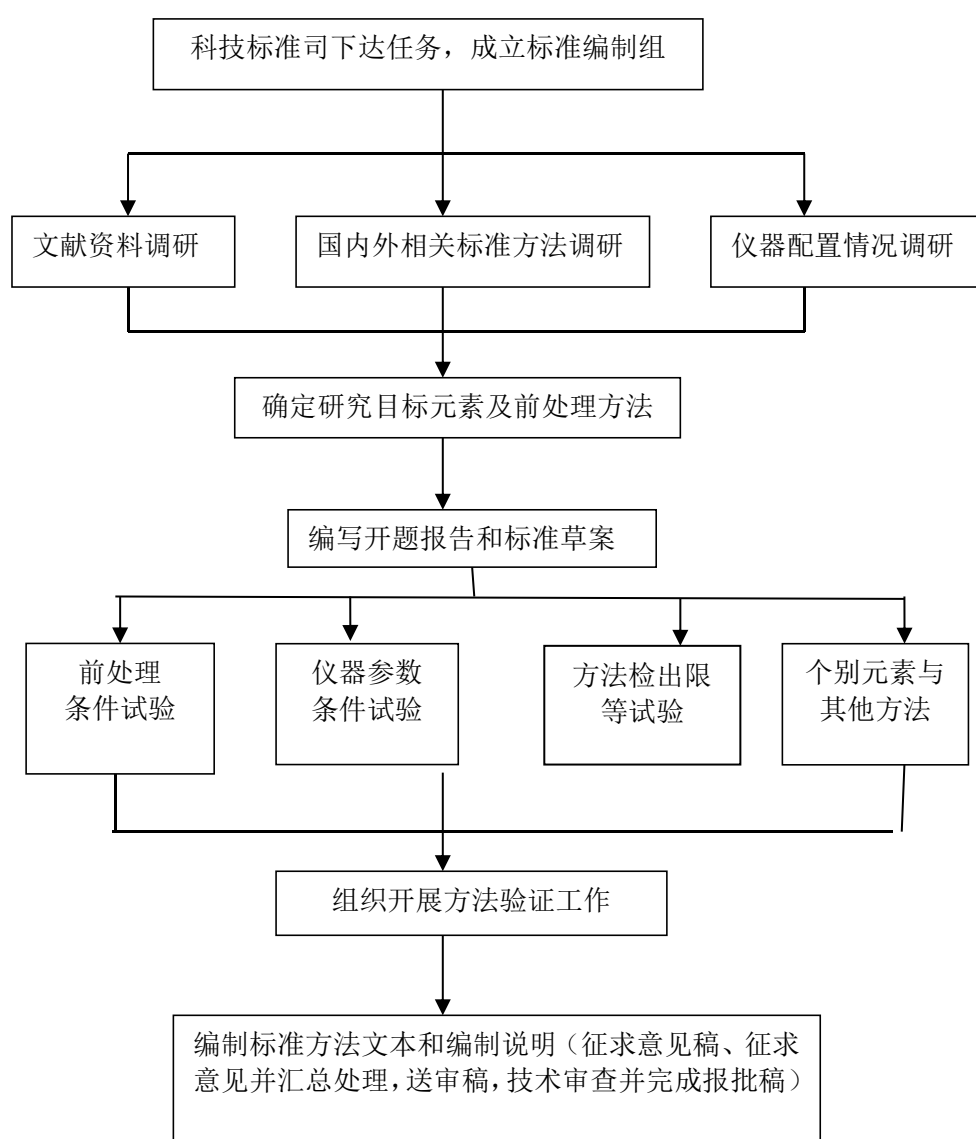


图 4-1 标准制订的技术路线图



## 5. 方法研究报告

### 5.1. 方法研究的目标

本方法适用于土壤和沉积物中 22 种无机元素的测定。包括铝 (Al)、钡(Ba)、铍 (Be)、钙 (Ca)、钴(Co)、铬(Cr)、铜(Cu)、铁 (Fe)、钾 (K)、镧 (La)、锂(Li)、镁 (Mg)、锰(Mn)、钼(Mo)、钠 (Na)、镍(Ni)、磷(P)、铅(Pb)、锶(Sr)、钛(Ti)、钒(V)、锌(Zn)。

### 5.2. 方法原理

采用盐酸-硝酸-氢氟酸-高氯酸消解体系，常压消解；或采用硝酸-氢氟酸-过氧化氢-高氯酸消解体系，微波消解。经消解的土壤样品溶液注入电感耦合等离子体原子发射光谱仪后，目标元素在等离子炬中被气化、电离、激发辐射出特征谱线，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。

### 5.3. 试剂和材料

列举了试验所需要的试剂和材料。

5.3.1 22种无机元素的标准贮备液：购买标准有证物质，或自配。可单标，可混标。

5.3.2 22种无机元素的标准样品：本标准研究中选择国家有证标准物质主要有土壤成分分析标准物质[GBW07401~GBW07405(GSS-1~GSS-5)、GBW07423、GBW07429 (GSS-9、GSS-15)]、土壤环境标准样品[GSBZ50011-88、GSBZ50013-88 (ESS-1、ESS-4)]、水系沉积物成分分析标准物质[GBW07309、GBW07318 (GSD-9、GSD-14)]等。

5.3.3 氩气，纯度不低于 99.9%。

### 5.4. 仪器和设备

5.4.1 电感耦合等离子发射光谱仪：具背景校正原子发射光谱计算机控制系统。

5.4.2 温控电热板：具有温控功能（温度稳定 $\pm 5$  °C），最高温度可设定至 180°C 以上。

5.4.3 微波消解仪：功率 600 W~1500 W，温度精度 $\pm 2.5$  °C，配备微波消解罐。

### 5.5. 干扰及消除

电感耦合等离子发射光谱法（以下简称 ICP-OES 法）干扰通常有光谱干扰与非光谱干扰两类。前者主要包括了连续背景和谱线重叠干扰，后者主要包括了物理干扰及去溶剂干扰等，在实际分析过程中各类干扰很难截然分开。是否予以补偿和校正与样品中干扰元素的浓度有关。此外，物理干扰一般由样品的粘滞程度及表面张力变化而导致雾化效率变化，尤其是当样品中含有大量可溶盐或样品酸度过高，都会对测定产生干扰。消除此类干扰的最简单方法是将样品稀释。但应保证待测元素的含量高于测定上限。

目前常用的校正方法是背景扣除法(根据单元素和混合元素试验确定扣除背景的位置及方式)、干扰系数法,也可以在混合标准溶液中采用基体匹配的方法消除其影响。不同仪器测定的干扰系数会有区别。当确认在选定波长条件下存在单元素干扰时,可按相关标准提供的方法求得干扰系数予以消除。地表水、地下水样品中由于元素浓度较低,光谱和基体元素间干扰一般情况下可以忽略。元素测定波长及元素间干扰见表 5-1,部分元素分析谱图及干扰情况见图 5-1~图 5-4。

表 5-1 元素测定波长及元素间干扰

测定元素	测定波长 (nm)	干扰元素	测定元素	测定波长 (nm)	干扰元素
钡	455.403 493.409	铁 钪	铅	220.353	铁、铝、钛、钴、铈、铜、镍、铋
铍	313.042 234.861	钛、钒、硒、铈 铁、钛、钼	铈	215.284 407.771	铁、磷 铁、镧
钴	228.616 230.786	钛、钡、镉、镍、铬、钼、铈 铁、镍	钛	334.904 334.941 337.280	镍、钼 铬、钙 锆、钪
铬	205.552 267.716 283.563 357.869	铍、钼、镍 锰、钒、镁 铁、钼 铁	钒	309.311 310.230	铝、镁、锰 铝、钛、钾、钙、镍
铜	324.754	铁、铝、钛、钼	锌	202.548 206.200 213.856	钴、镁 镍、镧、铋 铜、铁、钛、镍、
镧	394.910		铝	308.215 309.271	钠、锰、钒、钼、铈 钠、镁、钒
锂	670.784	钒	铁	239.924 240.488 259.940 261.762	铬、钨 钼、钴、镍 钼、钨 镁、钙、锰
锰	257.610	铁、镁、铝	钾	766.491	铜、铁、钨、镧
钼	202.030	铝、铁、钛	钠	588.995 589.592	钴 铅、钼
镍	231.604	铁、钴、铈	钙	315.887 317.933 393.366	钴、钼、铈 铁、钠、硼、铀 钒、铈、铜

测定元素	测定波长 (nm)	干扰元素	测定元素	测定波长 (nm)	干扰元素
磷	178.287	钠	镁	279.079	铈、铁、钛、锰
	213.618	铁、铜		279.553	锰
	214.914	铜、钼、钨		285.213	铁
		293.674		铁、铬	

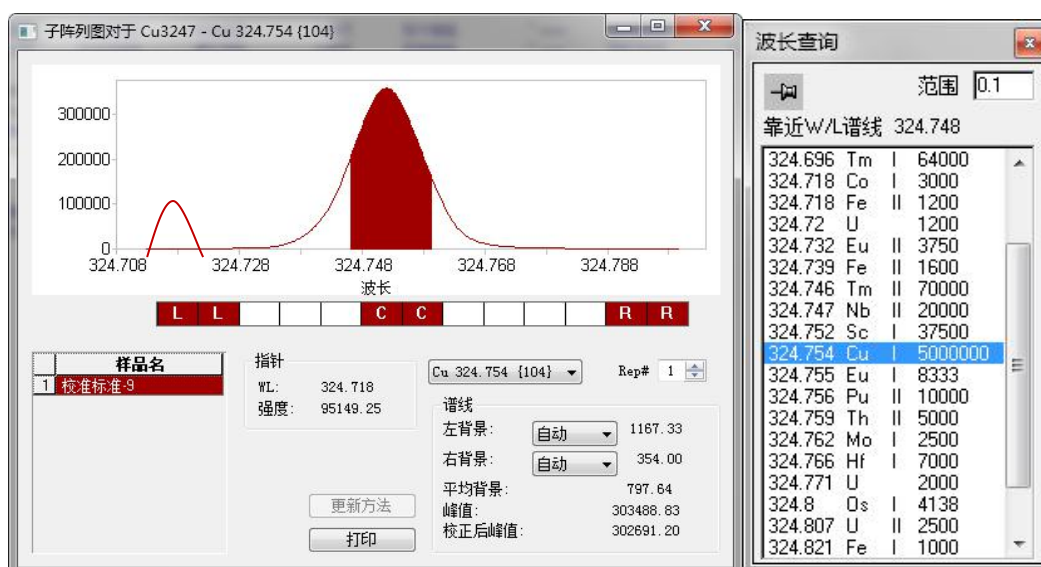


图 5-1 铜分析谱线及干扰情况

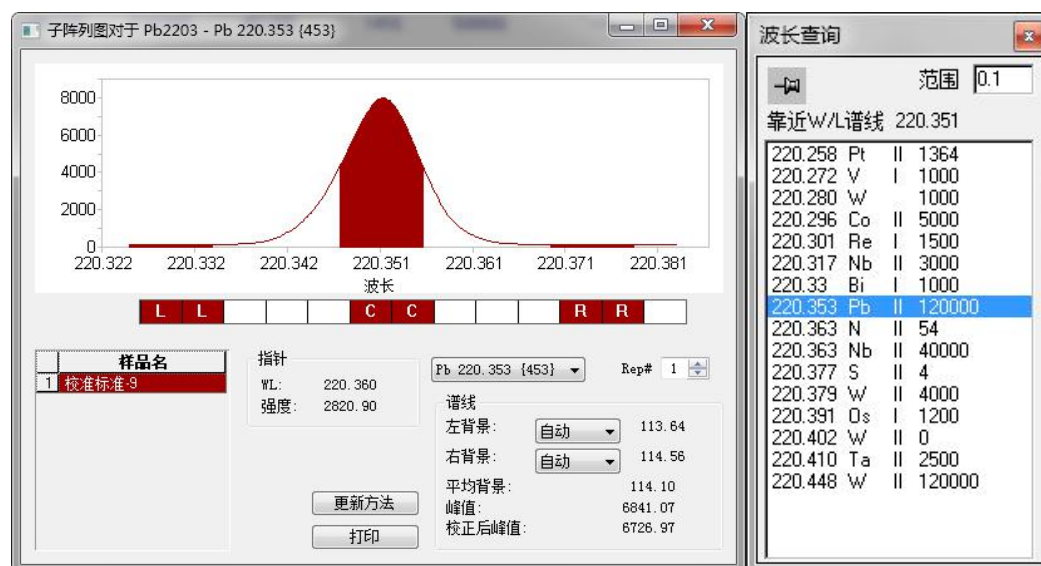


图 5-2 铅谱图及干扰情况

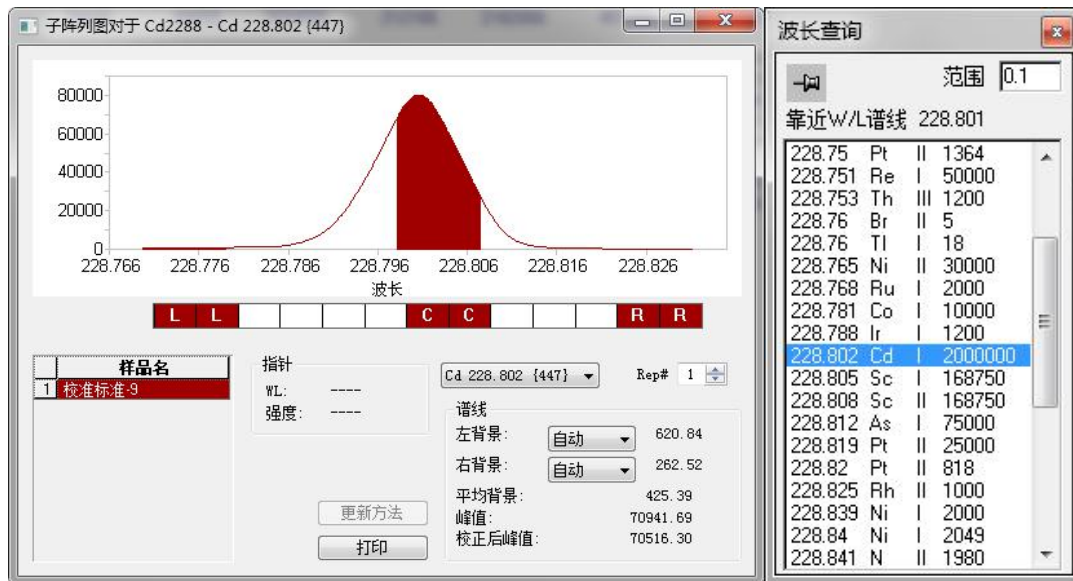


图 5-3 铬元素分析谱图及干扰情况

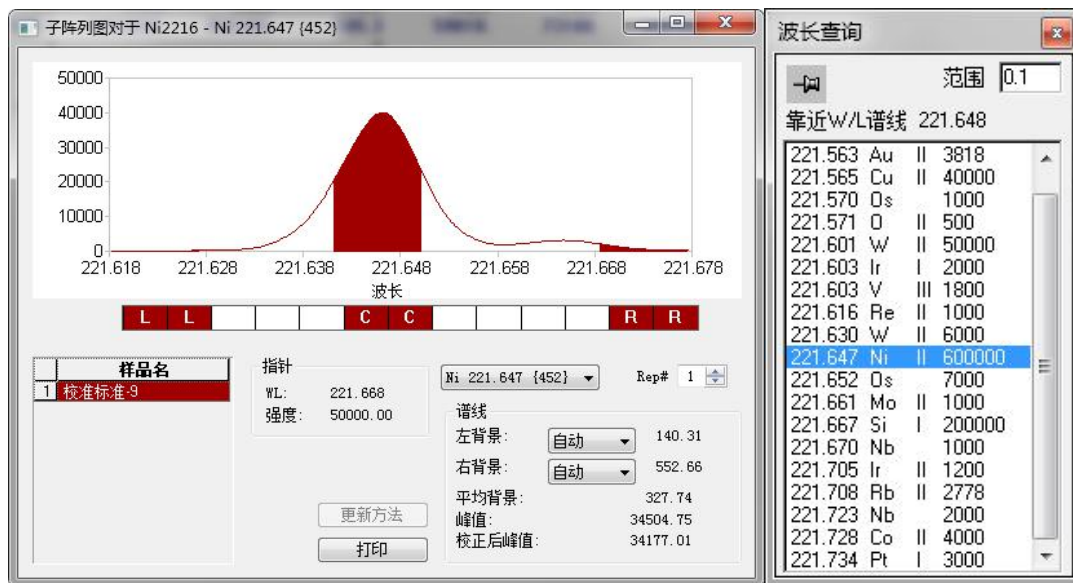


图 5-4 镍分析谱图及干扰情况

若靠选择谱线的方法仍不能避免光谱干扰时,可用化学富集分离、元素数学校正系数等进行干扰校正。化学富集分离的方法效果明显并可提高元素的检出能力,但操作手续繁冗且易引入试剂空白;基体匹配法(配制与待测样品基体成份相似的标准溶液)效果十分令人满意,此种方法对于测定基体成分固定的样品,是理想的消除干扰的方法,但存在高纯试剂难于解决的问题,而且废水的基体成分变化莫测,在实际分析中,标准溶液的配制工作将是十分麻烦的。比较简便并且目前经常采用的方法是背景扣除法及干扰系数校正法,当存在单元素干扰时,可按公式  $K_i = -(Q' - Q)/Q_i$  求得干扰系数。式中  $K_i$  是干扰系数,  $Q'$  是干扰元素加待测元素的实测含量;  $Q$  是待测元素的含量;  $Q_i$  是干扰元素的含量。通过配制一系列已知干扰元素含量的溶液在待测元素波长处测定其  $Q'$ , 根据上述公式求出  $K_i$ , 然后进行人工扣除或计算机自动扣除。因此,可依据所用仪器的性能及待测废水的成分,选择适当的元素谱

线和适当的修正干扰方法以消除干扰。如铜对锌的干扰（见图 5-5、表 5-2），在 202.548 nm 及 213.856 nm 处均有铜的干扰，其干扰系数较高，如电镀铜废水样品，ICP 扫描测定，当铜含量为 410 mg/L 时，锌测定结果分别为 3.07 mg/L(202.548 nm)及 3.26 mg/L(213.856 nm)。使用火焰原子吸收分光光度法测定锌，为未检出。应用上方法，配制干扰元素系列浓度，测定待测元素的含量，计算其干扰，本方法部分元素间干扰校正系数见表 5-3。干扰校正系数应定期分析，不同仪器也有所不同。如近期分析铁对铅的干扰，其校正系数有所变化，由 0.000041 变化至 0.000014，详见表 5-4。

表 5-2 铜对锌干扰情况表 单位：mg/L

元素及谱线	测量量			
Cu	567	408	56.1	152
Zn202.548	4.12	3.19	0.494	1.65
Zn213.856	3.99	2.78	0.567	1.59

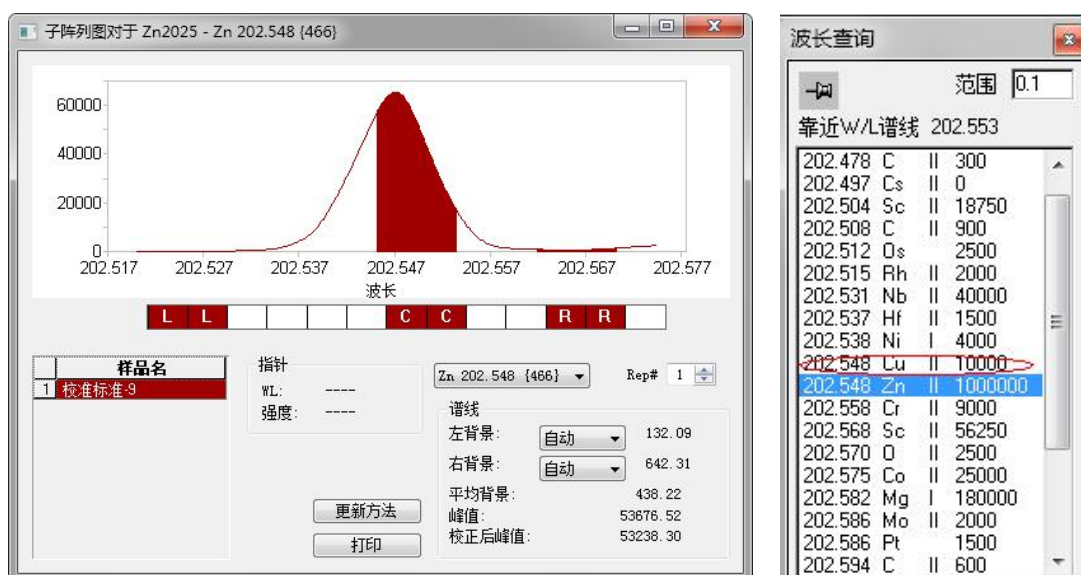


图 5-5 锌谱图及干扰情况

表 5-3 本方法部分元素间干扰校正系数

测定元素及波长 (nm)	干扰元素及干扰系数	测定元素及波长 (nm)	干扰元素及干扰系数
钴 230.786	铁-0.000034	磷 213.618	铁-0.001562
铬 283.563	铁 0.001234	铅 220.353	铁0.000041
			铝-0.000193
			钛 0.000043
铜 324.754	铁-0.000039 铝 0.000575	钒 310.230	铝 0.000095
			钛 0.000696
镍 231.604	铁-0.000058	锌 213.856	铜 0.00423

表 5-4 铁对铅等元素的干扰校正情况

元素 浓度 (mg/L)	Fe2395	Fe2599	K7664	Mn2576	Pb2203	Zn2138
0.00	93.28	194.1	925	10.55	0.0079	47.02
0.25	1179	2328	16340	12050	209.9	2722
0.50	2386	4684	32390	24050	418.7	5442
1.00	4572	9009	72130	47980	835.1	10760
2.00	9024	17800	151700	95100	1654	21570
Fe(150 mg/L)	117.9	116.7	-0.0083	0.0010	0.0021	0.0114
Fe(500 mg/L)	265.2	248.1	-0.0152	0.0031	0.0071	0.0418
K1			-0.0000553	0.00000667	0.0000140	0.0000760
K2			-0.0000304	0.00000620	0.0000142	0.0000836

采用背景扣除法应区分背景还是干扰。从图 5-1 可知，铜的背景部分有铁的谱线干扰，此时左侧不可以扣背景，否则会引起结果偏差较大。土壤中铁为常量元素，含量均为铜的上百倍到上千倍，扣背景方式对结果准确影响很大，某实际样品中铜测定结果分别为 38.7 mg/kg（双侧扣背景）、23.5 mg/kg（单侧扣背景），而原吸法测定结果为 24.1 mg/kg。本方法各元素测定波长、观测方式及扣背景方式详见表 5-5。

表 5-5 测定波长、观测方式及扣背景方式

测定元素	测定谱线 (nm)	观测方式	扣背景方式	测定元素	测定谱线 (nm)	观测方式	扣背景方式
钡	455.403	A	双	铅	220.353	A	双
铍	313.042	A	/	锶	215.284	A	单
钴	230.786	A	双	钛	334.941	R	单
					337.208	R	/
铬	283.563	A	双	钒	310.230	A	/
铜	324.754	A	单	锌	213.856	A	双
镧	408.672	A	双	铝	308.215	R	双
锂	670.784	R	双	铁	239.924	R	双
					259.940	R	双
锰	257.610	R	双	钾	766.491	R	双
钼	202.030	A	双	钠	589.592	R	双
镍	231.604	A	双	钙	184.006	R	双
					317.935	R	双
磷	213.618	A	双	镁	285.213	R	单

注：R 为垂直方式，A 为水平方式。

## 5.6. 样品

### 5.6.1 样品采集和保存和前处理

本标准规定土壤样品的采集和保存参照 HJ/T 166 执行,海洋沉积物样品按照 GB 17378.3 的相关要求采集和保存,地表水沉积物样品按照 HJ/T 91 和 HJ 494 的相关要求采集,参照 HJ/T 166 的相关要求保存。样品的风干(烘干)和筛分参照 HJ/T166 及 GB17378.5 相关部分进行操作,所有样品参照国家有证标准制备方法的规定,均应过 200 目筛。

注:“HJ 613-2011 土壤 干物质和水份的测定 重量法”中,测定样品粒径为 2mm(10 目),而 HJ/T 166 中分析重金属样品粒径为 0.149 mm(100 目),两个项目分析样品的状态不同,不适用于该方法的水分校正。建议大批量样品分析时,烘干后,样品置干燥器中保存。

### 5.6.2 试样的制备

#### 5.6.2.1 电热板消解

称取 0.125~0.25 g(精确至 0.1 mg)样品,置于 50 ml 聚四氟乙烯烧杯中,加少量水润湿,加入 10 ml 盐酸,盖盖,置于低温电热板上加热分解 10 min ~30 min,取下稍冷,再加入 5 ml 硝酸,盖上盖子,加热蒸至小体积。取下稍冷,加入 5~8 ml 氢氟酸,5~10 滴高氯酸,加盖,再加热分解约一小时,取下盖子,继续加热至白烟冒尽,用水吹洗杯壁,再加 3~5 滴高氯酸,蒸至白烟冒尽,样品近干(但不要干涸)。加 1+99 硝酸溶液,温热溶解,用 1+99 硝酸溶液定容至 25~50 ml。立即移入干燥洁净的聚乙烯瓶中,保存备用。

注:加盐酸消解至溶液微黄色;对于有机质高的样品,应反复加入高氯酸消解至坩埚壁上无黑色有机物。

不加样品,按样品消解步骤和条件进行处理,制备空白溶液。

参照 GB/T 17138-1997《土壤质量 铜、锌的测定 火焰原子吸收分光光度法》、GB/T 17139-1997《土壤质量 镍的测定 火焰原子吸收分光光度法》、GB/T 17140-1997《土壤质量 铅、镉的测定 KI-MIBK 萃取火焰原子吸收分光光度法》及 GB/T 17141-1997《土壤质量 铅、镉的测定 石墨炉原子吸收分光光度法》等消解方法,按上步骤消解测定了部分有证标准物质,结果见表 5-6,其相对误差为 -10.0%~5%。分析了部分实际样品,并与原子吸收等方法进行了比对,结果见表 5-7,铜、铬等元素结果均在质控要求范围内。

有文献资料认为高氯酸与铬离子会以  $\text{CrO}_2^{2+}$  的形式挥发,本方法试验未见高氯酸消解样品铬有显著损失,而陈超子等人认为高氯酸与铬离子会以  $\text{CrO}_2^{2+}$  的形式挥发,进行试验证明,多次加入氢氟酸及高氯酸消化样品,未发现铬的损失。具体结果见表 5-6、表 5-7。

表 5-6 四酸消解土壤标样测定结果

元素	GSS-2		GSS-9		GSS-8		ESS-2		GSD-4		GSD-10	
	测定值	标准值	测定值	标准值	测定值	标准值	测定值	标准值	测定值	标准值	测定值	标准值
Ba	901	930±81	499	520±40	483	480±36	507	520±15	473	470±60	37.7	42±11
Be	1.85	1.8±0.3	2.09	2.1±0.1	1.81	1.9±0.3	2.75	3.04	2.21	2.4±0.4	0.46	0.9±0.3
Co	8.1	8.7±1.4	12.7	14±3	11.7	12.7±1.7	26.3	25.6±1.2	20.1	18±3	15.9	15.3±1.7
Cr	46.2	47±6	69.9	75±4	62.9	68±8	72.6	75.9±4.6	90.2	81±9	141	136±15
Cu	15.7	16.3±1.4	24.6	26±4	23.3	24.3±1.8	28.4	27.6±0.5	38.9	37±4	21.1	22.6±2.0
La	158	164±11	36.3	38±2	34.8	36±3	43.1	42.6±3.2	38.2	40±6	12.3	13.0±0.9
Li	21.8	22±1	37.6	39±3	36.3	35±2	27.8	29	51.2	51±3	12.8	13.0±0.7
Mn	502	510±25	509	520±30	633	650±35	1071	1097±27	799	825±50	967	1010±44
Mo	1.01	0.98±0.17	0.54	0.45±0.15	0.99	1.16±0.15	0.47	0.54±0.08	0.56	0.86±0.27	1.14	1.2±0.2
Ni	19.1	19.4±1.9	32.3	33±3	29.4	31.5±2.7	27.9	29.6±1.8	37.2	40±5	30.1	30±3
P	429	446±38	474	490±40	767	775±39	378	410±73	434	470±60	276	271±23
Pb	18.5	20±4	24.1	25±5	19.5	21±3	21.8	23.6±1.2	26.9	30±7	28.1	27±3
Sr	167	187±14	158	165±13	234	236±19	220	225±11	161	142±18	26.5	25±4
Ti	2751	2710±120	4261	4240±240	3815	3800±180	4341	4320±194	5257	5340±240	1223	1270±100
V	64.9	62±6	89.3	90±10	80.4	81±7	80.1	77.5±3.1	112	118±9	104	107±7
Zn	43.1	42±5	61.1	61±6	70.1	68±6	53.9	55.2±3.4	99.7	101±15	44.2	46±5
Al	9.96	10.31±0.15	12.67	13.3±0.1	11.41	11.92±0.23	12.46	13.42±0.04	14.42	15.69±0.19	2.8	2.84±0.11
Fe	3.35	3.52±0.10	4.51	4.8±0.1	4.34	4.48±0.07	3.71	4.14±0.09	5.38	5.91±0.15	3.45	3.86±0.13
K	2.59	2.54±0.07	2.05	1.98±0.04	2.45	2.42±0.06	2.58	2.61±0.06	2.19	2.23±0.09	0.12	0.125±0.020
Na	1.59	1.62±0.06	1.23	1.28±0.04	1.67	1.72±0.06	2.03	2.12±0.03	0.31	0.30±0.03	0.041	0.039±0.014
Ca	2.33	2.36±0.07	4.81	5.0±0.1	7.84	8.27±0.18	3.33	3.50±0.08	6.97	7.54±0.17	0.73	0.70±0.04
Mg	1.05	1.04±0.06	1.49	1.52±0.13	2.28	2.38±0.10	1.27	1.32±0.06	1.10	1.02±0.06	0.13	0.12±0.05

注：铝、铁、钾、钠、钙、镁等为氧化物含量，单位%；其它元素为 mg/kg。



表 5-7 部分样品酸溶测定结果

样品编号 元素 及谱线	T1	T2	T3	T4	T5	T6	ESS-1	
							测定值	标准值
Ba4554	444	427	421	453	363	465	610	618±24
Be3130	2.13	2.57	2.59	2.77	2.55	2.23	2.40	2.55
Co2307	10.3	14.7	14.1	879.5	15.3	48.6	14.8	14.8±0.7
Cr2677	68.4	69.8	75.8	846.1	90.2	260.5	58.8	57.2±4.2
Cr 原吸数据	59.30	65.5	66.7					
Cu3247	69.0	31.9	31.1	6548	177	882	21.8	20.9±0.8
Cu 原吸数据	58.20	29.1	27.7		144		20.7	
La3949	24.3	21.7	23.6	31.2	34.5	28.9	34.5	35.7±2.5
Li6707	34.7	45.4	42.4	32.0	36.3	37.0	28.2	29
Mn2576	365	621	563	1852	351	608	975	1097±27
Mo2020	0.38	0.11	1.68	4.48	0.15	1.64	0.61	0.54±0.08
Ni2316	46.7	37.8	43.8	3219	45.5	300	28.1	29.6±1.8
Ni 原吸数据	46.0	35.3	40				28.2	
P_2136	796	573	573	2154	401	1127	369	410±73
Pb2203	30.5	25.3	28.0	71.4	35.7	58.6	20.8	23.6±1.2
Pb 原吸数据			24.8				24.4	
Sr2152	115	104	104	203	80.4	237	231	225±11
Sr4077	126	106	106	222	76.8	262	232	
Ti3349	5614	6342	6082	3673	6562	4039	4070	4320±194
V_3102	89.3	120.8	94.2	136.8	86.7	139.1	74.4	77.5±3.1
Zn2062	115	86.9	90.4	1691	117	1051	54.1	
Zn2138	122	90.0	91.7	1469	114	985	56.7	55.2±3.4
Zn 原吸数据	128	93.9	92.2				56.0	
Al3082	8.41	10.35	8.44	9.83	5.85	10.34	12.30	13.42±0.04
Al3092	8.59	10.50	8.68	10.00	5.91	10.49	12.51	
Fe2399	3.45	4.68	4.30	3.90	3.69	3.80	3.58	4.14±0.09
Fe2599	3.39	4.69	4.29	3.90	3.61	3.81	3.49	
K_7664	2.11	2.52	2.41	1.69	1.95	2.07	2.67	2.61±0.06
Na5895	1.55	1.37	1.40	1.17	1.37	1.05	2.06	2.12±0.03
Ca1840	1.59	1.10	1.28	5.70	0.55	7.78	3.65	3.50±0.08
Ca3179	1.58	1.06	1.21	5.71	0.54	7.81	3.49	
Mg2790	1.40	1.83	1.70	1.31	0.67	1.17	1.30	1.32±0.06

注：1.铝、铁、钾、钠、钙、镁等为氧化物含量，单位%；其它元素为 mg/kg。

2.标准方法：铜、锌 GB/T 17138-1997；铬 GB/T 17137-1997；铅 GB/T 17141-1997；  
镍 GB/T 17139-1997。

#### 5.6.2.2 微波消解

称取 0.125~0.25 g（精确至 0.1 mg）样品，置于微波消解罐中，加 5 ml 硝酸，3 ml 氢氟酸，2 ml 过氧化氢，加盖密封，于微波消解器中按微波工作条件或参照消解仪说明书微波消解。取出冷至室温，转入聚四氟乙烯烧杯中，用少量水洗涤消解罐数次，并入聚四氟乙烯烧杯，滴 3~5 滴高氯酸，置电热板上加热至近干，加 0.25 ml 硝酸，温热溶解，定容至 25 ml。立即移入干燥洁净的聚乙烯瓶中，保存备用。

不加样品，按样品消解步骤和条件进行处理，制备空白溶液。

微波消解参考条件见表 5-8。

表 5-8 微波消解参考条件

步骤	时间 t/min	功率 P/W	温度 $\theta$ /°C
1	7	250	180
2	7	400	200
3	7	650	220
4	7	250	220

按上步骤消解测定了部分有证标准物质，结果见表 5-9，其相对误差为 -10.0% ~5%。分析了部分实际样品，并与原子吸收等方法进行了比对，结果见表 5-10，铜、铬等元素结果均在质控要求范围内。

#### 5.6.2.3 样品定容转移试验

样品定容后需转移至聚乙烯瓶中保存。曾根据“GB/T 17138-1997 《土壤质量 铜、锌的测定 火焰原子吸收分光光度法》”分析步骤，样品消解定容后存放容量瓶中，ESS-4 样品锌第一天测定值为 69.8 mg/kg，第二天测定值为 70.2 mg/kg；某实际样品第一天测定值为 98.6 mg/kg，第二天测定值为 99.9 mg/kg；第三天测定值为 101.5 mg/kg。锌含量每天增加 1 mg/kg 左右，因而建议样品消解后转移至聚乙烯瓶中保存。

表 5-9 微波消解土壤标样测定结果

标准样品 元素	GSS-2		GSS-15		GSS-9		GSS-8		ESS-1		GSD-4		GSD-10	
	测定值	标准值	测定值	标准值	测定值	标准值	测定值	标准值	测定值	标准值	测定值	标准值	测定值	标准值
Ba	857	930±81	630	716±16	486	520±40	457	480±36	610	618±24	473	470±60	37.3	42±11
Be	1.79	1.8±0.3	2.62	2.7±0.1	2.12	2.1±0.1	1.98	1.9±0.3	2.13	2.55	2.15	2.4±0.4	0.35	0.9±0.3
Co	7.8	8.7±1.4	19.4	17.6±0.7	12.3	14±3	11.5	12.7±1.7	15.4	14.8±0.7	20.6	18±3	16.2	15.3±1.7
Cr	44.1	47±6	83.1	87±4	65.5	75±4	62.2	68±8	61.9	57.2±4.2	92.7	81±9	146.9	136±15
Cu	15.1	16.3±1.4	36.1	37±2	23.9	26±4	22.7	24.3±1.8	18.7	20.9±0.8	39.7	37±4	20.2	22.6±2.0
La	162	164±11	49.2	47±2	37.1	38±2	35.5	36±3	34.8	35.7±2.5	38.9	40±6	12.1	13.0±0.9
Li	22	22±1	44.1	44±3	37.9	39±3	36	35±2	27.8	29	50.4	51±3	13	13.0±0.7
Mn	505	510±25	901	963±20	505	520±30	622	650±35	1018	1097±27	782	825±50	943	1010±44
Mo	0.99	0.98±0.17	0.73	0.92±0.07	0.57	0.45±0.15	0.91	1.16±0.15	0.46	0.54±0.08	0.53	0.86±0.27	1.1	1.2±0.2
Ni	19.2	19.4±1.9	38.4	41±1	31.8	33±3	28.45	31.5±2.7	27.5	29.6±1.8	36	40±5	30.2	30±3
P	420	446±38	543	560±20	468	490±40	763	775±39	359	410±73	415	470±60	272	271±23
Pb	18.3	20±4	38.6	38±2	23.9	25±5	18.6	21±3	20.9	23.6±1.2	26.3	30±7	29.5	27±3
Sr	162	187±14	124	115±4	156	165±13	234	236±19	209	225±11	169	142±18	27.7	25±4
Ti	2764	2710±120	5326	5270±220	4276	4240±240	3952	3800±180	4382	4320±194	5160	5340±240	1211	1270±100
V	65.1	62±6	124.7	119±3	91.6	90±10	81.9	81±7	80.9	77.5±3.1	112	118±9	104	107±7
Zn	43.5	42±5	95.2	94±4	61.2	61±6	71.8	68±6	53.8	55.2±3.4	99.6	101±15	43.7	46±5
Al	9.86	10.31 ± 0.15	14.06	15.3±0.1	12.49	13.3±0.1	11.28	11.92±0.23	12.32	13.42 ± 0.04	14.38	15.69 ± 0.19	2.9	2.84±0.11
Fe	3.32	3.52±0.10	6.01	6.44±0.07	4.42	4.8±0.1	4.32	4.48±0.07	3.62	4.14±0.09	5.2	5.91±0.15	3.33	3.86±0.13
K	2.64	2.54±0.07	2.28	2.36±0.04	2.08	1.98±0.04	2.46	2.42±0.06	2.59	2.61±0.06	2.14	2.23±0.09	0.12	0.125±0.020
Na	1.58	1.62±0.06	1.21	1.26±0.05	1.24	1.28±0.04	1.69	1.72±0.06	1.97	2.12±0.03	0.32	0.30±0.03	0.06	0.039±0.014
Ca	2.34	2.36±0.07	1.43	1.53±0.04	4.76	5.0±0.1	7.76	8.27±0.18	3.29	3.50±0.08	6.78	7.54±0.17	0.74	0.70±0.04
Mg	1.04	1.04±0.06	1.63	1.80±0.06	1.49	1.52±0.13	2.23	2.38±0.10	1.24	1.32±0.06	1.12	1.02±0.06	0.12	0.12±0.05

注：铝、铁、钾、钠、钙、镁等为氧化物含量，单位%；其它元素为 mg/kg。

表 5-10 部分样品微波酸溶测定结果

样品编号 元素及谱线	TS7	T8	T9	T9 平行	S10
Ba4554	352	318	376	347	341
Be3130	1.95	2.17	2.27	2.40	2.26
Co2307	10.07	11.87	11.73	12.24	11.35
Cr2677	65.41	72.51	74.84	76.88	74.70
Cr 原吸结果	60.5	64.5	62.1	60.0	62.6
Cu3247	15.15	21.41	19.87	20.58	18.72
Cu 原吸结果	17.7	20.9	20.2	20.3	19.1
La3949	34.1	28.6	27.5	27.8	28.9
Li6707	28.82	30.93	32.82	31.38	28.12
Mn2576	489	555	625	638	646
Mo2020	0.16	0.14	0.39	0.20	0.27
Ni2316	25.39	28.98	29.84	30.31	28.89
Ni 原吸结果	27.1	29.1	30.1	30.8	26.2
P_2136	582	723	643	701	813
Pb2203	18.5	18.3	20.1	21.9	15.6
Pb 原吸结果	20.1	19.5	21.0	19.9	16.1
Sr2152	168.	173	188	195	203
Sr4077	179	171	187	176	184
Ti3349	3422	3506	3422	3355	3396
V_3102	74.5	84.2	85.1	86.9	82.5
Zn2138	79.9	42.4	126	129	50.74
Al3082	8.75	7.71	10.10	9.81	7.52
Fe2399	3.57	3.98	4.08	4.08	3.83
Fe2599	3.47	3.86	3.96	3.94	3.69
K_7664	2.04	1.98	2.25	2.05	1.97
Na5895	1.74	1.44	1.56	1.46	1.64
Ca1840	5.02	5.05	5.81	5.84	5.46
Mg2790	1.55	1.34	1.80	1.76	1.34

注：①铝、铁、钾、钠、钙、镁等为氧化物含量，单位%；其它元素为 mg/kg。铝、铁、钾、钠、钙、镁等为氧化物含量，单位%。

②标准方法：铜、锌 GB/T 17138-1997；铬 GB/T 17137-1997；铅 GB/T 17141-1997；镍 GB/T 17139-1997。

## 5.7. 分析步骤

本标准按照 HJ 168-2010 的要求确定分析步骤，包括仪器调试与校准，测定，空白试验。

### 5.7.1 仪器调试与校准

按照仪器说明书，开机，点火预热，进行仪器的调试，找出最佳工作参数-发射功率、雾化器压力、辅助器流量、观察方式（仅对相向观察）、观察高度，测定波长等，建立测试方法。

#### 5.7.1.1 发射功率

几乎所有的谱线强度都随功率的增加而增加<sup>[20]</sup>。但功率过大也会带来背景辐射增强。信噪比变差，检出限反而高。对于水溶液样品，一般选用的功率为 950~1350 W。在测定易激发又易电离的碱金属元素钾、钠等时，可选用更低的功率，为 750~950 W，而在测定较难激发的砷、锑等元素时，可选用 1350 W 的功率，对于多元素同时测定，可选择 RF 功率为 1150 W。

#### 5.7.1.2 雾化器流量(压力)

雾化器流量大小直接影响雾化器提升量、雾化效率、雾滴粒径、气溶胶在通道中的停留时间，从而影响各元素的检出限。本方法通过试验，确定雾化器流量为 24.0 psi。

### 5.7.2 酸效应

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，吕杰<sup>[26]</sup>分别采用 2%(V+V) HNO<sub>3</sub>，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%，3%，4%，5%，6%(V+V) HNO<sub>3</sub>，观察不同浓度的硝酸介质对元素发射信号的影响，结果显示 2%介质配制的标准溶液的发射信号稳定且最大。而在《矿物岩石分析》手册中，ICP-AES 法分析水系沉积物、土壤等多元素时则选用 7% HCl 介质。试验了盐酸及硝酸对元素发射强度的影响，当基体酸浓度太高时，待测元素的发射信号显著下降。本文分别采用不同浓度的盐酸、硝酸作为介质配制相同浓度的混合样，考察不同无机酸对测定的影响，通过进行峰值扫描，将同一元素的不同介质的峰进行比较，因土壤样品处理后多加硝酸，且保持酸度为 1%。本方法选择实验介质为 1%硝酸及 7%(V+V) 盐酸进行试验。结果(表 5-11)显示除铁、锰、钠等发射强度在 7%(V+V) 盐酸介质中高于 1%硝酸介质，其他元素在 1%硝酸介质灵敏度高，因而本方法确认测定介质为 1%硝酸。

表 5-11 钡等元素在不同酸介质中的发射强度

元素 及谱线	Ba 455.403	Be 313.042	Co 228.615	Cr 283.563	Cu 324.754	La 408.672	Li 670.783	Mn 257.610
1%硝酸	74130	379800	4725	8162	32340	1490	23240	166
7%盐酸	19391	367134	3520	6080	28368	1456	24867	286
元素 及谱线	Mo 202.030	Ni 231.604	P 213.618	Pb 220.353	Sr 407.771	Ti 334.941	V 309.310	Zn 213.856
1%硝酸	2502	3204	134	738	108200	65020	28060	6363
7%盐酸	2549	3181	106	841	85585	70995	53505	4731

元素 及谱线	Al	Fe	K	Na	Ca	Mg		
	396.152	261.762	766.491	589.592	317.933	285.213		
1%硝酸	35120	9684	278700	11614	14640	50290		
7%盐酸	26449	16889	225851	91810	13309	46297		

### 5.7.3 校准曲线

制备各测定元素的校准系列或工作曲线。根据土壤各元素含量范围确定校准曲线的浓度范围。校准曲线配制浓度范围见表 5-12。对于污染土壤，则根据污染元素，测定校准曲线应适当放宽，尽量使样品浓度结果在校准曲线范围内。

表 5-12 土壤沉积物测定的标准溶液浓度范围

元素	浓度范围 (mg/L)
Be、Mo	0.00~0.50
Co、Cr、Cu、La、Li、Ni、Pb、Sr、Zn、V	0.00~1.00
Ba、P、Mn	0.00~10.00
Ti	0.00~40.00
Fe、Ca、Mg、Na、K	0.00~300
Al	0.00~500

注：1.元素分组可根据所使用仪器也可根据有证标准物质分组情况而定，元素浓度范围根据所使用仪器适当调整。

2.每个元素的校准曲线浓度点至少 5 个。

另选择 GBW07401~GBW07405(GSS-1~GSS-5)有证标准物质，采用与样品相同的消解方法，建立工作曲线，见表 5-13。

表 5-13 工作曲线有证标准物质含量

序号	元素或组分	GSS-1	GSS-2	GSS-3	GSS-4	GSS-5
1	钡 (Ba)	590	930	1210	213	296
2	铍 (Be)	2.5	1.8	1.4	1.85	2
3	钴 (Co)	14.2	8.7	5.5	22	12
4	铬 (Cr)	62	47	32	370	118
5	铜 (Cu)	21	16.3	11.4	40	144
6	镧 (La)	34	164	21	53	36
7	锂 (Li)	35	22	18.4	55	56
8	锰 (Mn)	1760	510	304	1420	1360
9	钼 (Mo)	1.4	0.98	0.31	2.6	4.6
10	镍 (Ni)	20.4	19.4	12	64	40
11	磷 (P)	735	446	320	695	390
12	铅 (Pb)	98	20	26	58	552

序号	元素或组分	GSS-1	GSS-2	GSS-3	GSS-4	GSS-5
13	锶 (Sr)	155	187	380	77	42
14	钛 (Ti)	4830	2710	2240	10800	6290
15	钒 (V)	86	62	36	247	166
16	锌 (Zn)	680	42	31	210	494
17	三氧化二铝 (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	14.18	10.31	12.24	23.45	21.58
18	三氧化二铁 (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	5.19	3.52	2.00	10.30	12.62
19	氧化钾 (K <sub>2</sub> O)	2.59	2.54	3.04	1.03	1.50
20	氧化钠 (Na <sub>2</sub> O)	1.66	1.62	2.71	0.11	0.12
21	氧化钙 (CaO)	1.72	2.36	1.27	0.26	0.10
22	氧化镁 (MgO)	1.81	1.04	0.58	0.49	0.61

注：元素含量单位为 mg/kg，氧化物含量单位为%。

#### 5.7.4 测定和空白

按照建立的方法，进行校准曲线的测定，建立校准曲线后，进行样品和实验室空白的测定。

#### 5.7.5 方法检出限和测定下限

##### 5.7.5.1 方法检出限

按照HJ 168 附录A中的规定，按照给定分析方法的全过程进行样品消解和测定，共进行7次平行测定。方法检出限 (MDL) 计算公式如下：

$$MDL = t \times S$$

其中：“t”表示研究值的 99%可信度和采用 n-1 自由度的估计的标准偏差，7 次重复测量时 t=3.143；“S”表示重复测定 7 次的标准偏差。

方法编制组实验室内方法检出限见表 5-14 ~ 表 5-15。

表 5-14 检出限测定 (四酸消解-电热板)

元素 及谱线	测定次数							平均值 $\bar{x}_i$	相对 偏差 $S_i$	检出限	测定 下限
	1	2	3	4	5	6	7				
Ba455.403	0.1654	0.1685	0.1727	0.2421	0.2187	0.2296	0.0798	0.182	0.055	0.173	0.69
Be313.042	0.0366	0.0351	0.0396	0.0311	0.0418	0.0405	0.0019	0.032	0.014	0.044	0.18
Co228.615	0.0127	0.0133	0.0166	0.0127	0.0168	0.0153	0.0004	0.013	0.006	0.018	0.071
Cr283.568	0.2570	0.2501	0.2571	0.2267	0.2599	0.2666	0.2833	0.257	0.017	0.054	0.22
Cu324.754	0.0212	0.0297	0.0239	0.0202	0.0293	0.0258	0.0013	0.022	0.010	0.030	0.12
La408.671	0.4954	0.3530	0.4323	0.4694	0.4674	0.4132	0.4385	0.438	0.047	0.146	0.58
Li 670.783	0.0533	0.0361	0.0488	0.0435	0.0372	0.0395	0.0043	0.038	0.016	0.050	0.20
Mn257.610	0.5702	0.4615	0.4499	0.4583	0.4587	0.4525	0.5585	0.487	0.053	0.167	0.67
Mo202.032	0.0816	0.0984	0.0726	0.0843	0.1106	0.1872	0.1141	0.107	0.039	0.121	0.48
Ni231.604	0.0351	0.0308	0.0425	0.0362	0.0309	0.0490	0.0312	0.037	0.007	0.022	0.087
P 213.618	0.1877	0.1264	0.1584	0.1901	0.1549	0.1925	0.1562	0.167	0.024	0.077	0.301

元素 及谱线	测定次数							平均值 $\bar{x}_i$	相对 偏差 $S_i$	检出限	测定 下限
	1	2	3	4	5	6	7				
Pb 220.353	0.0474	0.0645	0.0720	0.0571	0.0631	0.0499	0.0738	0.061	0.010	0.032	0.13
Sr 407.771	0.0405	0.0422	0.0324	0.0420	0.0419	0.0406	0.0524	0.042	0.006	0.018	0.073
Ti 334.941	0.3247	0.4987	0.5529	0.5035	0.5626	0.5515	0.3645	0.48	0.10	0.30	1.21
V 309.310	0.0512	0.0445	0.0404	0.0473	0.0487	0.0350	0.0345	0.043	0.007	0.021	0.083
Zn 213.857	0.0869	0.0853	0.0874	0.0873	0.0857	0.0863	0.0910	0.087	0.002	0.006	0.024
Al 308.215	0.0762	0.0739	0.0701	0.0676	0.0718	0.0843	0.0062	0.064	0.026	0.082	0.33
Fe 234.350	0.0375	0.0367	0.0498	0.0553	0.0542	0.0450	0.0042	0.040	0.018	0.055	0.22
K 766.491	0.0045	0.0040	0.0055	0.0055	0.0053	0.0055	0.0046	0.005	0.001	0.002	0.008
Na 589.592	0.0124	0.0135	0.0133	0.0124	0.0130	0.0137	0.0131	0.013	0.001	0.002	0.006
Ca 396.847	0.0059	0.0066	0.0055	0.0068	0.0054	0.0065	0.0062	0.006	0.001	0.002	0.007
Mg 285.213	0.0046	0.0038	0.0037	0.0038	0.0057	0.0060	0.0042	0.005	0.001	0.003	0.012

注：1、元素含量单位为 mg/kg，铝、铁、钾、钠、钙、镁为氧化物-含量单位为%。

2、t 值为 3.143。

3、因“水质 32 种元素的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法”编制说明中有波长选择试验，故本方法中未重复进行。

表 5-15 检出限测定（微波消解）

元素 及谱线	测定次数							平均值 $\bar{x}_i$	相对 偏差 $S_i$	检出限	测定 下限
	1	2	3	4	5	6	7				
Ba 455.403	0.1948	0.1573	0.2165	0.2099	0.2266	0.1774	0.2686	0.2073	0.036	0.11	0.45
Be 313.042	0.0434	0.0402	0.0433	0.0428	0.0461	0.0396	0.0587	0.0449	0.006	0.020	0.081
Co 228.615	0.0137	0.0171	0.0114	0.0132	0.0148	0.0120	0.1547	0.0338	0.053	0.17	0.67
Cr 267.716	0.2687	0.2945	0.3297	0.2599	0.2553	0.2878	0.2288	0.2750	0.032	0.10	0.41
Cu 324.754	0.0209	0.0237	0.0209	0.0306	0.0218	0.0232	0.0274	0.0241	0.004	0.011	0.046
La 408.671	0.5406	0.5450	0.5927	0.3648	0.5226	0.4841	0.3221	0.4817	0.101	0.32	1.26
Li 670.783	0.0444	0.0581	0.0572	0.0393	0.0581	0.0450	0.0544	0.0509	0.008	0.025	0.10
Mn 257.610	0.6049	0.5431	0.6030	0.6092	0.5640	0.6830	0.4713	0.5826	0.066	0.21	0.83
Mo 202.032	0.1185	0.1013	0.1205	0.0857	0.1023	0.0930	0.1194	0.1058	0.014	0.044	0.18
Ni 231.604	0.0392	0.0368	0.0357	0.0458	0.0414	0.0445	0.0328	0.0395	0.005	0.015	0.06
P 213.618	0.1937	0.1412	0.1644	0.1653	0.1853	0.1203	0.1507	0.1601	0.025	0.079	0.32
Pb 220.353	0.0508	0.0499	0.0602	0.0559	0.0718	0.0642	0.0597	0.0589	0.008	0.024	0.10
Sr 407.771	0.0605	0.0570	0.0567	0.0492	0.0581	0.0474	0.0506	0.0542	0.005	0.016	0.063



元素 及谱线	测定次数							平均值 $\bar{x}_i$	相对 偏差 $S_i$	检出限	测定 下限
	1	2	3	4	5	6	7				
Ti 334.941	0.3373	0.4231	0.3456	0.3098	0.2867	0.4034	0.2651	0.3387	0.058	0.18	0.73
V309.310	0.0453	0.0339	0.0374	0.0351	0.0354	0.0509	0.0339	0.0388	0.007	0.021	0.08
Zn 213.857	0.9163	0.9410	0.7565	0.8746	0.9287	0.9551	0.5107	0.8404	0.160	0.50	2.01
Al 308.215	0.0706	0.0753	0.0482	0.0597	0.0587	0.0754	0.0375	0.0608	0.014	0.045	0.18
Fe234.350	0.0454	0.0439	0.0484	0.0539	0.0439	0.0540	0.0356	0.0464	0.006	0.020	0.080
K766.491	0.0039	0.0054	0.0041	0.0044	0.0048	0.0045	0.0047	0.0045	0.001	0.002	0.006
Na589.592	0.0201	0.0213	0.0205	0.0213	0.0206	0.0207	0.0191	0.0205	0.001	0.002	0.009
Ca396.847	0.0064	0.0070	0.0066	0.0045	0.0067	0.0046	0.0069	0.0061	0.001	0.003	0.014
Mg285.213	0.0049	0.0051	0.0051	0.0050	0.0058	0.0065	0.0076	0.0057	0.001	0.003	0.012

注：1、元素含量单位为 mg/kg，铝、铁、钾、钠、钙、镁为氧化物-含量单位为%。

2、t 值为 3.143。

3、因“水质 32 种元素的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法”编制说明中有波长选择试验，故本方法中未重复进行。

#### 5.7.5.2 测定下限

各元素测定下限见表 5-16。据 HJ 168 计算，测定下限为 4 倍检出限。在 ICP 光谱分析中通常用 5 倍检出限浓度作为定量限。本方法测定下限执行 HJ 168，因而定量下限相对偏低，因而对于分析结果在定量下限附近的目标元素，如铍、钼等元素，尤其是仲裁分析时，建议使用石墨炉原子吸收法、等离子体质谱法等其他方法进行验证。

表 5-16 测定元素推荐波长下测定下限

元素及谱线	测定下限 (电热板)	测定下限 (微波消解)	元素及谱线	测定下限 (电热板)	测定下限 (微波消解)
Ba455.403	0.69	0.45	Pb 220.353	0.13	0.096
Be313.042	0.18	0.081	Sr 407.771	0.073	0.063
Co228.615	0.071	0.67	Ti 334.941	1.21	0.73
Cr267.716	0.22	0.41	V309.310	0.083	0.083
Cu324.754	0.12	0.046	Zn 213.857	0.024	2.01
La408.671	0.58	1.26	Al 308.215	0.33	0.18
Li 670.783	0.2	0.098	Fe234.350	0.22	0.080
Mn257.610	0.67	0.83	K766.491	0.008	0.0063
Mo202.032	0.48	0.18	Na589.592	0.006	0.0094
Ni231.604	0.087	0.059	Ca396.847	0.007	0.014

元素及谱线	测定下限 (电热板)	测定下限 (微波消解)	元素及谱线	测定下限 (电热板)	测定下限 (微波消解)
P 213.618	0.301	0.32	Mg285.213	0.012	0.012

#### 5.7.6 精密度与准确度

方法编制组采用四酸电热板消解分析了国家一级标样（土壤、水系沉积物、湖积物）ESS-3、GSD-9 及实际样品（土壤及底泥），微波消解分析了国家一级标样（土壤、水系沉积物、湖积物）ESS-1、GSS-9 及实际样品（土壤及底泥），各样品精密度测定结果见表 5-17~表 5-18，汇总表见表 5-19。

表 5-17 方法精密度与准确度（四酸电热板）

元素及谱线	Ba455.403	Be313.042	Co228.615	Cr267.716	Cu324.754	La394.910	Li 670.783	Mn257.610	Mo202.032	Ni231.604	P 213.618
1	353	1.94	22.0	96.8	29.7	36.3	44.3	812	1.22	32.9	324
2	351	1.91	21.1	97.5	29.6	34.9	44.6	797	1.22	33.6	320
3	348	1.99	21.4	95.4	30.0	33.0	44.1	803	1.19	33.8	330
4	359	2.03	19.8	96.2	29.7	34.7	44.2	806	1.21	33.3	328
5	350	2.00	21.5	99.9	29.9	33.6	44.2	808	1.22	32.9	331
6	349	2.02	19.8	95.9	29.9	34.1	44.7	800	1.22	33.0	325
平均值 $\bar{x}_i$	352	1.98	20.9	96.9	29.8	34.4	44.3	804	1.21	33.2	327
标准偏差 $S_i$	3.89	0.05	0.95	1.62	0.15	1.16	0.25	5.50	0.01	0.40	4.19
相对标准偏差 $RSD\%$	1.1	2.4	4.6	1.7	0.52	3.4	0.56	0.68	1.0	1.2	1.3
标准值	355±15	2.05	22.0±1.7	98.0±7.1	29.4±1.6	34.2±4.3	44.6	819±28	1.4±0.2	33.7±2.1	323±69
相对误差 $RE_i\%$	-0.9	-3.4	-4.8	-1.1	1.3	0.7	-0.6	-1.8	-13.4	-1.3	1.1
元素及谱线	Pb 220.353	Sr 407.771	Ti 334.941	V309.310	Zn 213.857	Al 308.215	Fe234.350	K766.491	Na589.592	Ca396.847	Mg285.213
1	32.1	41.7	6488	116	91.8	13.80	5.89	1.69	0.11	0.09	0.61
2	31.9	42.2	6462	114	92.2	13.66	5.89	1.67	0.11	0.09	0.61
3	32.0	42.3	6476	112	92.2	13.76	5.87	1.68	0.10	0.08	0.62
4	32.1	42.7	6490	114	92.3	13.80	5.86	1.69	0.10	0.08	0.62
5	32.0	43.0	6490	114	91.7	13.83	5.87	1.68	0.11	0.08	0.62
6	31.9	41.9	6492	112	92.2	13.66	5.88	1.67	0.11	0.08	0.61
平均值 $\bar{x}_i$	32.0	42.3	6483	114	92.1	13.75	5.88	1.68	0.106	0.08	0.62
标准偏差 $S_i$	0.07	0.49	11.89	1.52	0.24	0.07	0.01	0.01	0.005	0.002	0.005

相对标准偏差 $RSD\%$	0.21	1.2	0.18	1.3	0.26	0.54	0.23	0.58	4.4	2.5	0.81
标准值	33.3±1.3	43.7±2.3	6574±182	116±5	89.3±4.0	14.41±0.07	6.18±0.19	1.70±0.03	0.10±0.001	0.08±0.03	0.61±0.03
相对误差 $RE_i\%$	-3.9	-3.2	-1.4	-2.0	3.1	-4.6	-4.9	-1.3	6.2	5.7	0.9

注：元素含量单位为 mg/kg，铝、铁、钾、钠、钙、镁为氧化物-含量单位为%。

续表 5-17 方法精密度与准确度（四酸电热板）

元素及谱线	Ba455.403	Be313.042	Co228.615	Cr267.716	Cu324.754	La394.910	Li 670.783	Mn257.610	Mo202.032	Ni231.604	P 213.618
1	414	1.70	14.0	83.0	31.5	37.3	30.7	608	0.56	31.4	653
2	424	1.71	14.8	82.8	31.1	39.8	31.4	614	0.57	31.0	652
3	414	1.81	14.2	82.3	30.6	38.8	31.1	617	0.55	31.4	653
4	407	1.69	13.6	84.3	31.5	38.0	30.3	605	0.57	30.9	658
5	425	1.62	13.9	84.6	31.0	38.5	29.8	608	0.56	30.9	653
6	418	1.61	14.2	82.1	32.0	39.3	30.2	614	0.56	31.1	659
平均值 $\bar{x}_i$	417	1.69	14.1	83.2	31.3	38.6	30.6	611	0.56	31.1	655
标准偏差 $S_i$	6.55	0.07	0.40	1.04	0.50	0.90	0.60	4.70	0.00	0.24	3.08
相对标准偏差 $RSD\%$	1.6	4.3	2.9	1.2	1.6	2.3	2.0	0.77	0.81	0.76	0.47
标准值	430±18	1.8±0.3	14.4±1.2	85±7	32±2	40±3	30±1	620±20	0.64±0.11	32±2	670±23
相对误差 $RE_i\%$	-3.0	-6.2	-2.1	-2.1	-2.3	-3.5	2.0	-1.5	-12.3	-2.8	-2.3
元素及谱线	Pb 220.353	Sr 407.771	Ti 334.941	V309.310	Zn 213.857	Al 308.215	Fe234.350	K766.491	Na589.592	Ca396.847	Mg285.213
1	21.2	161	5328	89.8	75.8	10.29	4.72	1.93	1.45	5.32	2.35
2	21.2	163	5338	91.5	78.3	10.34	4.75	1.94	1.46	5.29	2.35

3	20.7	163	5398	89.9	77.2	10.42	4.78	1.94	1.47	5.31	2.37
4	21.3	162	5292	94.6	75.9	10.36	4.73	1.93	1.45	5.30	2.36
5	21.6	161	5342	91.4	76.1	10.33	4.72	1.93	1.46	5.33	2.35
6	20.4	160	5296	94.0	76.8	10.38	4.75	1.93	1.47	5.34	2.35
平均值 $\bar{x}_i$	21.1	161	5332	91.9	76.7	10.35	4.74	1.93	1.46	5.32	2.35
标准偏差 $S_i$	0.44	1.13	38.42	2.03	0.98	0.04	0.02	0.01	0.009	0.020	0.007
相对标准偏差 $RSD\%$	2.1	0.70	0.72	2.2	1.3	0.43	0.51	0.26	0.61	0.38	0.29
标准值	23±3	166±9	5500±160	97±6	78±4	10.58±0.10	4.86±0.07	1.99±0.06	1.44±0.04	5.35±0.09	2.39±0.06
相对误差 $RE_i\%$	-8.4	-2.7	-3.0	-5.3	-1.7	-2.1	-2.5	-2.8	1.5	-0.6	-1.5

注：元素含量单位为 mg/kg，铝、铁、钾、钠、钙、镁为氧化物-含量单位为%。

续表 5-17 方法精密度与准确度（四酸电热板）

元素及谱线	Ba455.403	Be313.042	Co228.615	Cr267.716	Cu324.754	La394.910	Li 670.783	Mn257.610	Mo202.032	Ni231.604	P 213.618
1	450	2.44	15.4	73.9	22.4	34.6	28.5	868	1.44	29.7	759
2	461	2.58	16.2	74.2	24.4	34.7	28.3	868	1.48	28.7	764
3	465	2.63	16.0	72.1	24.2	33.1	28.7	867	1.52	31.2	760
4	461	2.47	16.2	72.7	24.1	32.1	28.7	864	1.49	30.4	764
5	470	2.41	16.6	74.2	22.1	33.0	28.5	864	1.52	29.7	767
6	466	2.4	16.3	73.9	22.9	33.9	29.0	861	1.46	32.5	760
平均值 $\bar{x}_i$	462	2.49	16.1	73.5	23.3	33.6	28.6	865	1.48	30.4	762
标准偏差 $S_i$	7.00	0.09	0.39	0.89	0.99	1.01	0.24	2.82	0.03	1.33	3.05

相对标准偏差 $RSD\%$	1.5	3.8	2.4	1.2	4.3	3.0	0.84	0.33	2.2	4.4	0.40
元素及谱线	Pb 220.353	Sr 407.771	Ti 334.941	V309.310	Zn 213.857	Al 308.215	Fe234.350	K766.491	Na589.592	Ca396.847	Mg285.213
1	22.0	98.3	5299	93.9	53.3	13.18	3.69	2.14	1.01	1.47	1.03
2	22.8	99.6	5309	93.3	55.3	13.19	3.61	2.14	0.99	1.46	0.98
3	23.7	100	5313	94.9	54.3	13.21	3.69	2.14	1.04	1.48	1.04
4	22.6	100	5266	92.5	55.4	13.21	3.65	2.13	1.04	1.47	0.99
5	24.2	101	5306	94.2	55.1	13.21	3.68	2.14	1.03	1.46	0.99
6	23.3	99.3	5302	91.9	55.3	13.21	3.68	2.14	1.02	1.47	1.02
平均值 $\bar{x}_i$	23.1	99.7	5299	93	54.8	13.20	3.67	2.14	1.022	1.467	1.01
标准偏差 $S_i$	0.8	0.8	17.0	1.1	0.8	0.01	0.03	0.00	0.022	0.008	0.025
相对标准偏差 $RSD\%$	3.5	0.83	0.32	1.2	1.5	0.09	0.86	0.16	2.2	0.53	2.5

注：元素含量单位为 mg/kg，铝、铁、钾、钠、钙、镁为氧化物-含量单位为%。

续表 5-17 方法精密度与准确度（四酸电热板）

元素及谱线	Ba455.403	Be313.042	Co228.615	Cr267.716	Cu324.754	La394.910	Li 670.783	Mn257.610	Mo202.032	Ni231.604	P 213.618
1	460	0.99	15.7	61.8	31.6	41.1	35.1	657	0.59	26.7	492
2	471	1.00	16.9	61.7	31.2	40.6	35.0	663	0.60	25.9	500
3	461	1.05	16.2	61.4	30.7	40.8	35.1	647	0.63	26.1	507
4	453	0.95	15.5	59.0	31.6	39.3	35.2	654	0.63	26.1	512
5	472	1.04	16.0	63.1	31.1	38.6	34.9	658	0.56	26.5	489
6	465	1.09	16.2	61.2	32.1	35.3	35.0	663	0.57	26.9	498
平均值 $\bar{x}_i$	464	1.02	16.1	61.3	31.4	39.3	35.1	657	0.60	26.4	499

标准偏差 $S_i$	7.27	0.05	0.50	1.33	0.50	2.18	0.10	6.10	0.03	0.40	8.38
相对标准偏差 $RSD\%$	1.6	5.0	3.1	2.2	1.6	5.6	0.30	0.93	4.7	1.5	1.7
元素及谱线	Pb 220.353	Sr 407.771	Ti 334.941	V309.310	Zn 213.857	Al 308.215	Fe234.350	K766.491	Na589.592	Ca396.847	Mg285.213
1	22.6	130	4665	86.3	65.2	11.09	4.05	1.60	1.22	1.14	1.82
2	23.9	131	4671	89.8	64.5	10.94	3.95	1.53	1.26	1.15	1.76
3	24.1	124	4713	79.4	67.5	11.12	3.94	1.57	1.27	1.09	1.80
4	21.4	131	4640	80.4	64.9	10.96	4.03	1.56	1.21	1.14	1.80
5	23.5	128	4695	77.7	66.5	11.03	4.05	1.57	1.23	1.13	1.78
6	23.6	123	4643	79.9	65.1	10.95	3.92	1.58	1.21	1.15	1.79
平均值 $\bar{x}_i$	23.2	128	4671	82	65.6	11.02	3.99	1.57	1.235	1.13	1.79
标准偏差 $S_i$	1.01	3.43	28.83	4.72	1.14	0.08	0.06	0.02	0.03	0.02	0.02
相对标准偏差 $RSD\%$	4.4	2.7	0.62	5.7	1.7	0.70	1.5	1.4	2.1	2.0	1.1

注：元素含量单位为 mg/kg，铝、铁、钾、钠、钙、镁为氧化物-含量单位为%。

表 5-18 方法精密度与准确度（微波消解）

元素及谱线	Ba455.403	Be313.042	Co228.615	Cr267.716	Cu324.754	La394.910	Li 670.783	Mn257.610	Mo202.032	Ni231.604	P 213.618
1	628	2.32	14.6	59.8	21.6	34.2	28.1	1074	0.46	31.4	394
2	629	2.27	13.5	58.8	20.9	33.9	29.1	1086	0.44	32.4	397
3	630	2.30	12.7	54.1	20.3	33.3	28.3	1092	0.44	32.6	396
4	622	2.33	13.3	57.2	21.1	33.9	28.7	1078	0.44	32.3	390
5	618	2.25	14.0	54.5	21.6	34.1	28.5	1076	0.44	32.2	395
6	634	2.36	12.2	53.5	21.4	33.7	28.2	1081	0.44	31.3	400

平均值 $\bar{x}_i$	627	2.30	13.4	56.3	21.2	33.8	28.5	1081	0.44	32.0	395
标准偏差 $S_i$	5.73	0.04	0.85	2.68	0.49	0.34	0.37	6.49	0.01	0.5	3.11
相对标准偏差 $RSD\%$	0.91	1.8	6.4	4.8	2.3	1.0	1.3	0.60	2.5	1.7	0.79
标准值	618±24	2.55	14.8±0.7	57.2±4.2	20.9±0.8	35.7±2.5	29.0	1097±27	0.54±0.08	29.6±1.8	410±73
相对误差 $RE_i\%$	1.5	-9.6	-9.5	-1.6	1.2	-5.2	-1.8	-1.4	-18.2	8.2	-3.6
元素及谱线	Pb 220.353	Sr 407.771	Ti 334.941	V309.310	Zn 213.857	Al 308.215	Fe234.350	K766.491	Na589.592	Ca396.847	Mg285.213
1	19.4	216	4184	75.6	55.1	12.73	3.73	2.53	2.15	3.46	1.30
2	20.2	217	4131	78.8	53.6	12.72	3.69	2.58	2.17	3.47	1.32
3	20.1	216	4245	78.2	53.5	12.75	3.79	2.56	2.16	3.46	1.33
4	19.0	218	4118	81.6	54.3	12.74	3.67	2.56	2.11	3.54	1.28
5	19.6	217	4127	82.8	53.1	12.73	3.71	2.59	2.13	3.53	1.29
6	18.6	216	4172	78.7	53.6	12.78	3.74	2.59	2.16	3.49	1.31
平均值 $\bar{x}_i$	19.5	216.7	4163	79	53.9	12.74	3.72	2.57	2.147	3.49	1.31
标准偏差 $S_i$	0.61	0.95	48.46	2.57	0.71	0.02	0.04	0.02	0.02	0.03	0.02
相对标准偏差 $RSD\%$	3.2	0.44	1.2	3.2	1.3	0.17	1.2	0.88	1.0	1.0	1.5
标准值	23.6±1.2	225±11	4320±194	77.5±3.1	55.2±3.4	13.42±0.04	4.14±0.09	2.61±0.06	2.12±0.03	3.50±0.08	1.32±0.06
相对误差 $RE_i\%$	-17.5	-3.7	-3.6	2.3	-2.4	-5.1	-10.1	-1.6	1.3	-0.2	-1.0

注：元素含量单位为 mg/kg，铝、铁、钾、钠、钙、镁为氧化物-含量单位为%。



续表 5-18 方法精密度与准确度 (微波消解)

元素及谱线	Ba455.403	Be313.042	Co228.615	Cr267.716	Cu324.754	La394.910	Li 670.783	Mn257.610	Mo202.032	Ni231.604	P 213.618
1	510	1.93	13.4	72.7	23.4	37.6	42.1	499	0.37	31.2	645
2	514	2.07	13.3	74.8	23.9	36.9	34.9	499	0.37	31.7	645
3	512	2.04	13.0	70.9	22.2	37.1	37.9	492	0.36	31.6	626
4	514	2.06	13.2	72.1	22.8	37.7	36.9	500	0.35	31.8	659
5	514	2.06	13.0	72.2	22.7	36.3	32.2	502	0.34	32.7	651
6	514	2.06	13.4	71.9	23.6	37.6	31.2	498	0.35	31.7	642
平均值 $\bar{x}_i$	513	2.04	13.2	72.4	23.1	37.2	35.9	498.5	0	31.77	644.6
标准偏差 $S_i$	1.73	0.05	0.20	1.29	0.67	0.54	4.00	3.35	0.01	0.51	10.99
相对标准偏差 $RSD\%$	0.34	2.6	1.5	1.8	2.9	1.4	11.2	0.67	3.1	1.6	1.7
标准值	520±43	2.2±0.1	14±2	75±5	25±3	38±2	38±2	520±24	0.4±0.1	33±3	670±23
相对误差 $RE_i\%$	-1.3	-7.4	-5.6	-3.4	-7.7	-2.2	-5.6	-4.1	-11.3	-3.7	-3.8
元素及谱线	Pb 220.353	Sr 407.771	Ti 334.941	V309.310	Zn 213.857	Al 308.215	Fe234.350	K766.491	Na589.592	Ca396.847	Mg285.213
1	23.0	167	3975	89.5	64.3	13.27	4.57	1.93	1.29	5.01	1.51
2	23.6	161	3927	90.6	63.0	13.41	4.52	1.94	1.32	4.93	1.49
3	23.4	165	4017	87.5	60.9	13.27	4.36	1.91	1.29	4.90	1.48
4	23.6	169	4087	88.6	62.6	13.20	4.40	1.96	1.37	4.98	1.54
5	23.1	166	4138	77.3	62.3	13.19	4.41	1.95	1.29	5.00	1.56
6	23.5	159	3894	93.4	63.3	13.14	4.44	1.96	1.30	4.93	1.49
平均值 $\bar{x}_i$	23	164.4	4006.4	88	63	13.2	4.45	1.94	1.31	4.96	1.51
标准偏差 $S_i$	0.24	3.94	93.55	5.52	1.14	0.09	0.08	0.02	0.03	0.04	0.03

相对标准偏差 $RSD\%$	1.0	2.4	2.3	6.3	1.8	0.71	1.8	0.92	2.3	0.90	2.1
标准值	25±3	172±9	4240±230	90±12	61±5	13.28±0.12	4.8±0.1	1.98±0.05	1.28±0.05	5.0±0.1	1.52±0.18
相对误差 $RE_i\%$	-6.6	-4.4	-5.5	-2.4	2.8	-0.3	-7.3	-2.0	2.3	-0.8	-0.6

注：元素含量单位为 mg/kg，铝、铁、钾、钠、钙、镁为氧化物-含量单位为%。

续表 5-18 方法精密度与准确度（微波消解）

元素及谱线	Ba455.403	Be313.042	Co228.615	Cr267.716	Cu324.754	La394.910	Li 670.783	Mn257.610	Mo202.032	Ni231.604	P 213.618
1	370	1.54	17.5	62.4	35.3	36.3	33.0	632	1.41	38.4	786
2	365	1.64	18.1	61.8	36.3	36.1	32.0	619	1.45	38.8	776
3	379	1.48	16.9	68.2	35.8	35.7	32.7	624	1.31	37.8	799
4	382	1.54	16.2	67.8	36.0	35.7	30.8	631	1.51	40.1	791
5	362	1.57	17.5	61.9	35.2	35.8	31.1	616	1.34	39.2	786
6	376	1.47	17.9	67.4	35.9	35.2	31.7	628	1.48	37.7	785
平均值 $\bar{x}_i$	372	1.54	17.3	64.9	35.7	35.8	31.9	625.0	1	38.67	787.2
标准偏差 $S_i$	8.08	0.06	0.67	3.20	0.40	0.37	0.84	6.42	0.08	0.93	7.36
相对标准偏差 $RSD\%$	2.2	4.0	3.9	4.9	1.1	1.0	2.7	1.0	5.4	2.4	0.93
元素及谱线	Pb 220.353	Sr 407.771	Ti 334.941	V309.310	Zn 213.857	Al 308.215	Fe234.350	K766.491	Na589.592	Ca396.847	Mg285.213
1	21.5	148	4025	92.9	98.9	11.95	4.72	1.64	1.11	1.63	1.31
2	21.4	142	4001	92.1	90.6	12.03	4.76	1.62	1.01	1.56	1.30
3	20.6	136	4028	86.6	96.0	11.89	4.69	1.65	1.01	1.61	1.35
4	22.6	152	4087	95.2	92.5	11.99	4.75	1.58	1.07	1.58	1.33
5	22.1	145	4048	92.8	102	12.13	4.73	1.62	1.06	1.59	1.31

6	20.8	139	3968	91.3	90.7	12.07	4.68	1.63	1.06	1.63	1.35
平均值 $\bar{x}_i$	21	143.7	4026	92	95	12.0	4.72	1.63	1.05	1.60	1.32
标准偏差 $S_i$	0.75	5.84	40.67	2.87	4.54	0.08	0.03	0.03	0.04	0.03	0.02
相对标准偏差 $RSD\%$	3.5	4.1	1.0	3.1	4.8	0.71	0.65	1.6	3.7	1.8	1.6

注：元素含量单位为 mg/kg，铝、铁、钾、钠、钙、镁为氧化物-含量单位为%。

续表 5-18 方法精密度与准确度（微波消解）

元素及谱线	Ba455.403	Be313.042	Co228.615	Cr267.716	Cu324.754	La394.910	Li 670.783	Mn257.610	Mo202.032	Ni231.604	P 213.618
1	441	2.20	13.6	83.7	21.1	26.8	28.2	538	0.50	29.1	659
2	450	1.80	12.0	82.9	20.8	25.6	27.8	543	0.58	28.5	648
3	459	2.00	13.2	85.3	20.7	26.0	26.8	542	0.60	28.9	653
4	452	2.10	12.2	86.9	20.6	26.2	28.1	533	0.47	28.8	663
5	456	2.20	13.3	78.8	21.3	26.1	28.2	550	0.53	29.7	637
6	461	2.00	12.2	76.4	21.2	26.6	26.9	541	0.57	28.8	640
平均值 $\bar{x}_i$	453	2.05	12.8	82.3	20.9	26.2	27.7	541.1	1	28.94	650.0
标准偏差 $S_i$	7.09	0.15	0.69	4.00	0.27	0.44	0.66	5.44	0.05	0.42	10.28
相对标准偏差 $RSD\%$	1.6	7.4	5.4	4.9	1.3	1.7	2.4	1.0	9.2	1.5	1.6
元素及谱线	Pb 220.353	Sr 407.771	Ti 334.941	V309.310	Zn 213.857	Al 308.215	Fe234.350	K766.491	Na589.592	Ca396.847	Mg285.213
1	31.5	198	2971	85.8	69.0	10.93	3.52	2.10	1.19	1.49	1.22
2	32.4	205	2987	89.0	65.1	10.98	3.60	1.99	1.17	1.42	1.29
3	32.0	209	3041	86.9	68.2	10.84	3.56	2.01	1.20	1.47	1.23
4	32.5	206	2964	86.1	64.9	10.80	3.46	2.09	1.17	1.49	1.26

5	31.6	220	2997	86.2	62.9	10.85	3.44	1.98	1.17	1.47	1.27
6	31.1	214	3003	87.4	63.9	10.77	3.47	2.07	1.18	1.45	1.23
平均值 $\bar{x}_i$	32	208.6	2994.0	87	66	10.9	3.51	2.04	1.18	1.46	1.25
标准偏差 $S_i$	0.55	7.88	27.45	1.19	2.42	0.08	0.06	0.05	0.01	0.03	0.03
相对标准偏差 $RSD\%$	1.7	3.8	0.92	1.4	3.7	0.73	1.8	2.5	1.0	1.9	2.1

注：元素含量单位为 mg/kg，铝、铁、钾、钠、钙、镁为氧化物-含量单位为%。

结果表明（表 5-19~表 5-20），四酸电热板方法测定的精密度为 0.09%~5.7%，微波酸溶方法测定的精密度为 0.18%~11.2%。四酸电热板方法测定的相对误差为-13.4%~2.0%，微波酸溶方法测定的精密度为-18.2%~2.8%，满足相关控制标准的要求。

表 5-19 标准样品及实际样品测定精密度

电热板			
元素及谱线	精密度(%)	元素及谱线	精密度(%)
Ba455.403	1.10 ~ 1.57	Pb 220.353	0.21 ~ 4.35
Be313.042	2.39 ~ 4.96	Sr 407.771	0.70 ~ 2.68
Co228.615	2.44 ~ 4.56	Ti 334.941	0.18 ~ 0.72
Cr267.716	1.21 ~ 2.17	V309.310	1.17 ~ 5.73
Cu324.754	0.52 ~ 4.25	Zn 213.857	0.26 ~ 1.74
La394.910	2.33 ~ 5.55	Al 308.215	0.093 ~ 0.70
Li 670.783	0.30 ~ 1.96	Fe234.350	0.23 ~ 1.48
Mn257.610	0.33 ~ 0.93	K766.491	0.16 ~ 1.35
Mo202.032	0.81 ~ 4.68	Na589.592	0.61 ~ 4.43
Ni231.604	0.76 ~ 4.39	Ca396.847	0.38 ~ 2.53
P 213.618	0.40 ~ 1.68	Mg285.213	0.29 ~ 2.46
微波消解			
元素及谱线	精密度(%)	元素及谱线	精密度(%)
Ba455.403	0.34 ~ 2.17	Pb 220.353	1.01 ~ 3.50
Be313.042	1.80 ~ 7.40	Sr 407.771	0.44 ~ 4.06
Co228.615	1.48 ~ 6.35	Ti 334.941	0.92 ~ 2.34
Cr267.716	1.78 ~ 4.93	V309.310	1.36 ~ 6.28
Cu324.754	1.12 ~ 2.89	Zn 213.857	1.32 ~ 4.77
La394.910	1.01 ~ 1.68	Al 308.215	0.18 ~ 0.73
Li 670.783	1.29 ~ 11.2	Fe234.350	0.65 ~ 1.78
Mn257.610	0.60 ~ 1.03	K766.491	0.88 ~ 2.51
Mo202.032	2.45 ~ 9.17	Na589.592	1.02 ~ 3.73
Ni231.604	1.45 ~ 4.54	Ca396.847	0.90 ~ 1.94
P 213.618	0.79 ~ 1.71	Mg285.213	1.46 ~ 2.11

表 5-20 标准样品准确度

元素及谱线	相对误差 (%)					
	电热板			微波消解		
Ba455.403	-0.9	~	-3.0	1.5	~	-1.3
Be313.042	-3.4	~	-6.2	-9.6	~	-7.4
Co228.615	-4.8	~	-2.1	-9.5	~	-5.6
Cr267.716	-1.1	~	-2.1	-1.6	~	-3.4
Cu324.754	1.3	~	-2.3	1.2	~	-7.7
La394.910	0.7	~	-3.5	-5.2	~	-2.2
Li 670.783	-0.6	~	2.0	-1.8	~	-5.6
Mn257.610	-1.8	~	-1.5	-1.4	~	-4.1
Mo202.032	-13.4	~	-12.3	-18.2	~	-11.3
Ni231.604	-1.3	~	-2.8	8.2	~	-3.7
P 213.618	1.1	~	-2.3	-3.6	~	-3.8
Pb 220.353	-3.9	~	-8.4	-7.0	~	-6.6
Sr 407.771	-3.2	~	-2.7	-3.7	~	-4.4
Ti 334.941	-1.4	~	-3.0	-3.6	~	-5.5
V309.310	-2.0	~	-5.3	2.3	~	-2.4
Zn 213.857	3.1	~	-1.7	-2.4	~	2.8
Al 308.215	-4.6	~	-2.1	-12.5	~	-0.3
Fe234.350	-4.9	~	-2.5	-10.1	~	-7.3
K766.491	-1.3	~	-2.8	-1.6	~	-2.0
Na589.592	6.2	~	1.5	1.3	~	2.3
Ca396.847	5.7	~	-0.6	-0.2	~	-0.8
Mg285.213	0.9	~	-1.5	-1.0	~	-0.6

分析了某地受污染土壤样品，并与其他方法进行比较，结果见表 5-21。不同方法分析结果的相对偏差在-11.9%~4.2%，满足土壤监测分析质控要求。

表 5-21 原子吸收法、X-荧光光谱法及本法分析土壤结果

序号	本方法	X-荧光	火焰原子吸收	与 X-荧光比较 (相对偏差%)	与火焰原子吸收比较 (相对偏差%)
1	89.2	101	90.6	-11.9	-1.6
2	125	131	122	-4.9	2.2
3	550	552	566	-0.4	-2.8
4	157	163	158	-3.7	-0.6
5	144	150	141	-3.7	1.9

序号	本方法	X-荧光	火焰原子吸收	与 X-荧光比较 (相对偏差%)	与火焰原子吸收比较 (相对偏差%)
6	5787	5753	5852	0.6	-1.1
7	47.9	49.7	47.7	-3.7	0.4
8	36.8	38.5	37.0	-4.5	-0.5
9	46.7	51.3	45.2	-9.4	3.3
10	98.6	104	96.0	-4.9	2.7
11	69.2	77.0	68.8	-10.7	0.6
12	238	259	243	-8.6	-2.2
13	249	243	278	2.4	-11.1
14	66.2	67.3	63.5	-1.6	4.2
15	43.1	46.2	44.0	-6.9	-2.2

## 5.8. 结果计算与表示

### 5.8.1. 结果计算

土壤或沉积物样品中待测元素的质量分数 (mg/kg) 按下式计算:

$$\omega = \frac{(\rho_1 - \rho_0) \times V}{m \times (1 - f)}$$

式中:

$\omega$ ——土壤或沉积物样品中无机元素的质量分数, mg/kg;

$\rho_1$ ——由校准曲线计算试样中元素的质量浓度, mg/L;

$\rho_0$ ——由校准曲线计算空白试样中元素的质量浓度, mg/L;

$V$ ——消解后试样定容体积, ml;

$m$ ——消解试样的称取量, g;

$f$ ——含水率, %。

### 5.8.2 结果表示

测定结果保留三位有效数字, 当小于 10.0 mg/kg 时, 小数点后保留两位。有证标准物质测定结果保留位数参照标准值结果。

## 5.9. 质量控制与质量保证

### 5.9.1 空白试验

每批样品须至少测定2个消解空白, 空白值应低于方法测定下限。否则应检查实验用水质量、试剂纯度、器皿洁净程度及仪器性能等。

### 5.9.2 校准有效性检查

每批样品分析均须绘制校准曲线，校准曲线的相关系数 $r \geq 0.995$ 。

每分析 10 个样品需用一个校准曲线的中间浓度校准溶液进行校准核查，其测定结果与最近一次校准曲线该点浓度的相对偏差应 $\leq \pm 10\%$ ，否则应重新绘制校准曲线。

### 5.9.3 精密度控制

每批样品应至少测定 10%的平行双样，样品数量少于 10 个时，应至少测定一个平行双样，两次平行测定结果的相对偏差应 $\leq \pm 30\%$ 。

### 5.9.4 准确度控制

每批样品至少分析一个有证标准物质质控样，有证标准物质测定结果其相对误差应控制在75%~120%。

## 5.10. 注意事项

5.10.1 使用工作曲线分析样品或校准曲线基体与样品匹配，此时不需元素间干扰系数校正。

5.10.2 每半年要做一次仪器谱线的校对以及元素间干扰系数的测定。

## 6. 方法验证

### 6.1. 方法验证方案

#### 6.1.1 参与方法验证的实验室、验证人员的基本情况

参与方法验证的有实验室资质的单位为：中国地质调查局南京地调中心（南京地质矿产研究所）、江苏省理化测试中心、江苏省地质矿产测试应用研究所、苏州市环境监测中心、淮安市环境监测中心站、江苏省环境监测中心。以上实验室分析人员均具有中等以上操作水平和实验经验，实验设备符合方法要求。具体验证实验室和人员基本情况见附一。

#### 6.1.2 方法验证方案

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试验。

(1)方法检出限的测定：按照样品分析的全部步骤，即电热板四酸消解和微波消解，对样品消解空白进行7次平行测定。计算7次平行测定的标准偏差，计算方法检出限。

(2)精密度的验证：按HJ168要求，各验证实验室采用统一样品平行测定6次，分别计算不同有证标准物质浓度样品的平均值、标准偏差、相对标准偏差。由于编制小组在2007年接到制修订任务后就陆续开展验证工作，验证样品有土壤有证标准物质、湖积物样品及水系沉积物。因海洋沉积物有证数据不全，此次验证未采用。

(3)准确度的验证：按HJ168要求，各验证实验室使用国家有证标准物质进行6次平行测定，计算相对误差和相对误差最终值。由于编制小组在2007年接到制修订任务后就陆续开展验证工作，验证样品有土壤有证标准物质、湖积物样品及水系沉积物。因海洋沉积物有证数据不全，此次验证未采用。

### 6.2. 方法验证过程



按照验证方案准备标准有证参考物质及方法验证报告表等分发各验证单位。与验证单位确定验证时间。要求在方法验证前，参加验证的操作人员应熟练掌握方法原理、操作步骤；方法验证过程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；进行数据记录、处理；最后按HJ 168的要求完成方法验证报告。

### 6.3. 方法验证结论

当称样量为 0.125 g，消解后定容体积为 25 ml 时，酸溶-电热板法的无机元素等方法检出限为 0.03 mg/kg~435 mg/kg，测定下限为 0.12 mg/kg~ $1.74 \times 10^3$  mg/kg；微波酸溶法的无机元素等方法检测出限为 0.04 mg/kg~389 mg/kg，测定下限为 0.16 mg/kg~ $1.56 \times 10^3$  mg/kg。

酸溶-电热板法的实验室内相对偏差为 0.062%~13%，实验室间相对偏差为 0.18% ~ 11%，重复性限为 0.01 mg/kg~ $2.5 \times 10^3$  mg/kg，再现性限为 0.02 mg/kg~ $8.0 \times 10^3$  mg/kg。微波酸溶的实验室内相对偏差为 0.11%~24%，实验室间相对偏差为 0.30%~12%，重复性限为 0.04 mg/kg ~ $3.6 \times 10^3$  mg/kg，再现性限为 0.05 mg/kg ~ $3.6 \times 10^3$  mg/kg。

对国家一级标样进行分析，酸溶-电热板法的相对误差为-20%~14%（电热板）、相对误差最终值为-23% ~24%；微波酸溶法的相对误差为-20%~20%，相对误差最终值为-22%~35%。结果表明该方法能够满足相关环境保护标准中土壤无机元素分析测试的需求。

## 7. 与开题报告的差异说明

开题论证会上专家建议增加聚四氟乙烯消解罐-烘箱消解法；实验室内验证选择能够代表多种土壤类别和沉积物类别的有证标准物质，实验室间验证选择一种统一样品。开题后，编制组试验了聚四氟乙烯消解罐-烘箱消解法，由于罐体密封性不好有泄漏，且调研省内使用消解罐单位，大家公认很难购置到密封性好的消解罐，故未做此方法及验证。另外，验证样品选择了土壤样品、湖积物样品，海洋沉积物由于有证数据不全面，故未选用。

## 8. 标准审查会情况

2018年1月19日，在召开的标准征求意见稿技术审查会上，各位专家针对标准征求意见稿进行讨论，提出了修改建议，编制组按照专家意见对标准文本及其编制说明进行了修改，见表7-1。

表7-1 国家环境保护标准预审会专家意见处理表

序号	意见和建议	处理意见与理由
1	标准名称改为“土壤和沉积物 22 种无机元素的测定 酸溶/电感耦合等离子发射光谱法”。	采纳。按要求修改。
2	检出限按取样量和定容体积以及消解方法分类重新整理。	采纳。见文本“适用范围”及编制说明6.3方法验证结论。
3	称样量和标准溶液配制中的称量强调准确至 0.1 mg。	采纳。见文本“试剂和材料”和“试

序号	意见和建议	处理意见与理由
		样的制备”。
4	铁、铝等以氧化物表示的均改为以元素表示。	采纳。见文本相应章节。
5	编制说明中补充 HJ 781-2016 和 HJ 350 附录 A。	部分采纳。编制说明中补充 HJ 781-2016。HJ 350 附录 A 见 3.2。
6	根据 HJ 168 和 HJ 565 的要求对标准进行编辑性修改。	采纳。

## 9. 参考文献

- [1] GB/T 15618-1995 土壤环境质量标准
- [2] 环发[2008]39 号 关于印发《全国土壤污染状况评价技术规定的通知》
- [3] HJ 350-2007 展览会用地土壤环境质量评价标准（暂行）
- [4] HJ/T 25-1999 工业企业通用土壤环境质量风险评价基准
- [5] HJ 332-2006 食用农产品产地环境质量评价标准
- [6] HJ 333-2006 温室蔬菜产地环境质量评价标准
- [7] 《土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准》（试行）（征求意见稿）（代替 GB 15618-1995）
- [8] 《土壤环境质量 建设用地土壤污染风险管控标准》（试行）（征求意见稿）
- [9] EPA Method 6010D Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry
- [10] EPA Method 6800 Elemental and molecular speciated isotopd dilution mass spectrometry
- [11] EPA Method 7000B – Flame Atomic Absorption Spectrophotometry
- [12] EPA Method 3005A – Acid Digestion of Waters for Total Recoverable or Dissolved Metals for Analysis by FLAA or ICP Spectroscopy
- [13] EPA Method 3010A – Acid Digestion of Aqueous Samples and Extracts for Total Metals for Analysis by FLAA or ICP Spectroscopy
- [14] EPA Method 3015A – Microwave Assisted Acid Digestion of Aqueous Samples and Extracts
- [15] EPA Method 3031 – Acid Digestion of Oils for Metals Analysis by Atomic Absorption or ICP Spectrometry
- [16] EPA Method 3050B – Acid Digestion of Sediments, Sludges, and Soils
- [17] EPA Method 3051A – Microwave Assisted Acid Digestion of Sediments, Sludges, Soils, and Oils
- [18] EPA Method 3052 – Microwave Assisted Acid Digestion of Siliceous and Organically Based Matrices
- [19] EPA Method 3060A – Alkaline Digestion for Hexavalent Chromium
- [20] Method 3040A – Dissolution Procedure for Oils, Greases, or Waxes
- [21] 颜世铭,吴敬炳,徐德扬等.微量元素导论[M].上海:同济大学出版社,1992,257
- [22] 王夔主编. 生命科学中的微量元素.北京: 中国计量出版社, 1991

- [23] 曾昭华,廖苏平,曾雪萍.中国癌症与土壤环境中钒元素的关系[J].吉林地质,2002,21(3),93-98
- [24] 毛文永.环境污染与致癌.北京:科学出版社,1981
- [25] DB14/T 914-2014 土壤中铅、铬的测定 电感耦合等离子体发射光谱法
- [26] DB14/T 915-2014 土壤中铜、锌的测定 电感耦合等离子体发射光谱法
- [27] DB51/T 1520-2012 土壤中总铬的测定 电感耦合等离子体发射光谱法
- [28] HJ 804-2016 土壤 8 种有效态元素的测定 二乙烯三胺五乙酸浸提-电感耦合等离子体发射光谱法
- [29] 齐文启,孙宗光.等离子体发射光谱仪的发展及其在环境监测中的应用[J].现代科学仪器,1998,(6):32-35
- [30] 陈新坤著.电感耦合等离子体原子发射光谱法原理和应用[M],天津:南开大学出版社,1987
- [31] 邱德仁编著.原子光谱分析[M],上海:复旦大学出版社,2001
- [32] 不破敬一郎著,王小如,李玉珍译.ICP-AES 发射光谱分析,北京:化学工业出版社
- [33] 沈兰荪著.ICP-AES 光谱干扰校正方法的研究[M],北京:北京工业大学出版社,1997
- [34] 《光谱学与光谱分析技术》编著.ICP 光谱分析应用技术,1982
- [35] 辛仁轩编著.等离子体发射光谱分析.北京:化学工业出版社,2005
- [36] 周天泽,邹洪编著.原子光谱样品处理技术.北京:化学工业出版社,2006
- [37] KINSTON H M,JASSIE L B.分析化学中的微波制样技术-原理及应用.郭振库,卜玉兰,刘正阳,等译.北京:气象出版社.1992
- [38] 陈素兰,胡冠九.全国土壤污染状况调查样品元素分析测试技术探讨[J].中国环境监测,2007,23(5):6-9
- [39] 陈超子,杨京蓉,田晓娅.ICP-AES 同时测定土壤和沉积物中全硼与其它微量及常量元素[J].光谱实验室,1995,12(5):19
- [40] 李芳,杨秀环,谢志永等.用 ICP-AES 双向观测同时测定土壤、沉积物和植物中常、微量元素[J].分析测试学报,2000,19(3):19
- [41] 赵庆令,李清彩.电感耦合等离子体发射光谱法同时测定土壤样品中 54 种组分[J],岩矿测试,2011,30(1),75-78
- [42] 辛仁轩.CID-ICP-AES测定碱土金属的分析性能[J].光谱学与光谱分析,2004,24(4):477-480
- [43] 铁丽云,黄可知.等离子发射光谱法测定粘土中的元素[J].陶瓷工程,2000,(3):47-48
- [44] 郑晓红.ICP-AES 法测定水和土壤中 Cu 的检出限不同计算方法的比较[J].仪器仪表与分析监测,1997,(2)
- [45] 陈素兰,胡冠九,陈波等.微波消解 ICP-AES 法测定土壤及底泥等中常量及微量元素[J].干旱环境监测,2006,20(2):69-72,82
- [46] 王鲁宁,宁军.ICP-AES 测定土壤样品中的 Be[J].光谱实验室,2006,23(3):483-484
- [47] 郭振华,张立英.ICP-AES 法测定岩石、土壤和水系沉积物中 22 种元素[J].化工矿产地质,2005,27(4):241-244

- [48] 古丽克孜·阿日甫.ICP-AES 法同时测定新疆石灰性土壤中多种有效元素含量[J].干旱环境监测, 2005, 19 (4):
- [49] 程武元.ICP 在土壤样品分析中常见问题的研究[J].甘肃冶金,2010,32(1):91-92
- [50] 王英滨,姜浩,龙梅等.等离子体发射光谱法测定地质样品中的硼.光谱实验室,1998,15(6):72-73
- [51] 黄声岚,黄近丹.电感耦合等离子体发射光谱法测定土壤元素[J].福建农业科技,2000 (4):
- [52] 肖毓全,陈晓秋,谢芳.等离子体直读光谱分析法在土壤环境样品分析中的应用[J].福建分析测试,2003,12(3):1795-1800
- [53] 王卿.电感耦合等离子体发射光谱仪在钡铍等多元素同时测定中的应用[J].山东国土资源,2005,21(9): 52-54
- [54] 李义久,周有福,汪世龙等.空气-氩气混合气冷却 ICP-AES 中钙、钡、铜、锌元素的谱线强度和信背比的研究[J].分析测试学报,1999,18(1):35-37
- [55] 陈丰,刘芳,沈良.微波消解/ICP-AES 法测定土壤中的环境有效态金属元素[J].上海环境科学,2003,22(12): 967-970
- [56] 《冶金分析试剂的提纯与配制》编写组.标准冶金分析试剂的提纯与配制.北京:冶金工业出版社,1973
- [57] 岩石矿物分析编写组.岩石矿物分析 (第二分册).第三版,北京:地质出版社,1991
- [58] GB/T 1.1-2009 标准化工作导则
- [59] HJ/T 166-2004 土壤环境监测技术规范
- [60] GB 17378.3-2007 海洋监测规范 第 3 部分: 样品采集、储存与运输
- [61] GB 17378.5-2007 海洋监测规范 第 5 部分: 沉积物分析
- [62] HJ/T 168-2010 环境监测分析方法标准制订技术导则
- [63] 国家环境保护部.土壤污染状况调查分析质量保证技术规定, 2006.11
- [64] DZ/T 0130.5-2006 地质矿产实验室测试质量管理规范 第 5 部分: 多目标地球化学调查 (1: 250000) 土壤样品化学成分分析
- [65] 李国刚,池靖,夏新等编著.环境监测质量管理工作指南.北京:中国环境科学出版社
- [66] 《水质 32 种元素的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法》编制说明(报批稿)

附一：

# 方法验证报告

方法名称：土壤和沉积物 痕量金属元素的测定 酸溶及微波酸溶/电感耦合等离子体原子发射光谱法

项目承担单位：江苏省环境监测中心

验证单位：中国地质调查局南京地调中心（南京地质矿产研究所）、江苏省理化测试中心、国土资源部华东矿产资源监督检测中心、苏州市环境监测中心、淮安市环境监测站和江苏省环境监测中心

项目负责人及职称：陈素兰（研究员级高工）

通讯地址：南京市凤凰西街 241 号 电话：025-86575234

报告编写人及职称：陈素兰（研究员级高工）

报告日期：2010 年 10 月 22 日

# 1 原始测试数据

## 1.1 验证实验室基本情况

本次验证的六家有资质实验室的具体情况见附表 1-1-1、附表 1-1-2 及附表 1-1-3。

附表 1-1-1 参加验证的人员情况登记表

单位	姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	参加分析工作年份
中国地质调查局南京地调中心（南京地质矿产研究所）	庞丽琴	女	45	高级工程师	岩矿测试	1988
江苏省理化测试中心	李新丽	女	42	高级工程师	化学	1992 年
	唐健	女	34	工程师	海洋生物学	1999 年
国土资源部南京矿产资源监督检测中心	江治	男	42	高级工程师	分析化学	1986
	乔爱香	女	38	工程师	岩矿测试	1990
苏州市环境监测中心	顾海东	男	38	高级工程师	环境化学	1996 年
	王雅玲	女	31	工程师	土壤学	2005 年
淮安市环境监测中心站	潘海燕	女	34	工程师	环境监测	1993 年
	陆梅	女	33	工程师	环境监测	1997 年
江苏省环境监测中心	陈素兰	女	48	研高	岩矿测试	1985.07
	陈波	男	33	工程师	环境监测	2003.06
	蔡熹	男	30	工程师	环境监测	2006.06

附表 1-1-2 主要仪器使用情况登记表

实验室编号	验证实验室	仪器名称 EY 规格型号	仪器编号	性能状况
1	中国地质调查局南京地调中心（南京地质矿产研究所）	Ultima2C 电感耦合等离子发射光谱仪（垂直）	NDY11	正常
		ETHOS 900 微波消解仪	NDY36	正常
2	江苏省理化测试中心	VISTA-MPX 电感耦合等离子体发射光谱仪（水平）	021000085	正常
		ETHOS A 微波消解仪	021000103	正常
3	国土资源部南京矿产资源监督检测中心	IRIS Intrepid 全谱直读电感耦合等离子体发射光谱仪（垂直）	HX001	正常
		ETHOS 900 型微波消解仪	HX057	正常
4	苏州市环境监测中心	JY2000 2 电感耦合等离子体发射光谱仪（垂直）	218	正常

实验室编号	验证实验室	仪器名称 EY 规格型号	仪器编号	性能状况
		ETHOS D 微波消解仪	223	正常
5	淮安市环境监测站	ICP-710 电感耦合等离子体发射光谱仪（水平）	YQ-4-036	正常
		ETHOS 900 型微波消解仪	YQ-4-057	正常
6	江苏省环境监测中心	IRIS ADVANTAGE 电感耦合等离子体发射光谱仪（双向）	0.3010202058	正常
		ETHOS 900 微波消解仪	124555	正常

附表 1-1-3 使用试剂（溶剂）登记表

实验室编号	验证实验室	名称	厂家、规格	纯化处理方法	备注
1	中国地质调查局南京地调中心（南京地质矿产研究所）	硝酸	南京化学试剂厂，优级纯	无	
		盐酸	南京化学试剂厂，优级纯	无	
		氢氟酸	南京化学试剂厂，优级纯	无	
		高氯酸	南京化学试剂厂，优级纯	无	
		过氧化氢	南京化学试剂厂，优级纯	无	
2	江苏省理化测试中心	硝酸	南京化学试剂厂，优级纯	无	
		盐酸	南京化学试剂厂，优级纯	无	
		氢氟酸	南京化学试剂厂，优级纯	无	
		高氯酸	南京化学试剂厂，优级纯	无	
		过氧化氢	南京化学试剂厂，优级纯	无	
3	国土资源部南京矿产资源监督检测中心	硝酸	苏州晶瑞化学制品有限公司，超纯	无	
		盐酸	苏州晶瑞化学制品有限公司，超纯	无	
		氢氟酸	苏州晶瑞化学制品有限公司，超纯	无	
		高氯酸	苏州晶瑞化学制品有限公司，超纯	无	
		过氧化氢	南京化学试剂厂，优级纯	无	
4	苏州市环境监测中心	硝酸	上海试剂厂，优级纯	无	
		盐酸	上海试剂厂，优级纯	无	
		氢氟酸	上海试剂厂，优级纯	无	
		高氯酸	上海试剂厂，优级纯	无	
		过氧化氢	上海试剂厂，优级纯	无	

实验室 编号	验证实验室	名称	厂家、规格	纯化处理 方法	备注
5	淮安市环境监测站	硝酸	上海试剂厂, 优级纯	无	
		盐酸	上海试剂厂, 优级纯	无	
		氢氟酸	上海试剂厂, 优级纯	无	
		高氯酸	上海试剂厂, 优级纯	无	
		过氧化氢	上海试剂厂, 优级纯	无	
6	江苏省环境监测中心	硝酸	苏州晶瑞化学制品有限公司, 超 纯	无	
		盐酸	苏州晶瑞化学制品有限公司, 超 纯	无	
		氢氟酸	苏州晶瑞化学制品有限公司, 超 纯		
		高氯酸	苏州晶瑞化学制品有限公司, 超 纯		
		过氧化氢	苏州晶瑞化学制品有限公司, 超 纯	无	

## 1.2 方法检出限、测定下限测试数据

6家有资质实验室方法检出限、测定下限原始数据见附表 1-2-1 至附表 1-2-12。

附表 1-2-1 验证实验室方法检出限、测定下限测试数据（电热板）

验证单位：中国地质调查局南京地调中心（南京地质矿产研究所）

验证日期：2008.02.18

元素	Ba455.4	Be313.0	Co228.6	Cr283.5	Cu324.7	La408.6	Li670.7	Mn257.6	
测定结果 (mg/kg)	1	0.258	0.021	0.019	0.417	0.022	0.011	0.044	0.249
	2	0.294	0.028	0.021	0.438	0.023	0.013	0.061	0.251
	3	0.225	0.022	0.014	0.332	0.021	0.011	0.061	0.244
	4	0.321	0.020	0.016	0.412	0.023	0.011	0.039	0.288
	5	0.303	0.020	0.018	0.432	0.029	0.011	0.050	0.319
	6	0.377	0.023	0.014	0.379	0.021	0.011	0.037	0.294
	7	0.260	0.029	0.011	0.379	0.017	0.015	0.061	0.440
平均值 $\bar{x}_i$ (mg/kg)	0.291	0.023	0.016	0.398	0.022	0.012	0.050	0.298	
标准偏差 $S_i$ (mg/kg)	0.050	0.004	0.003	0.038	0.004	0.002	0.011	0.069	
检出限 (mg/kg)	0.156	0.012	0.011	0.118	0.011	0.005	0.034	0.216	
测定下限 (mg/kg)	0.62	0.048	0.043	0.47	0.044	0.019	0.14	0.864	
元素	Mo202.0	Ni231.6	P178.2	Pb220.3	Sr407.7	Ti337.2	V309.3	Zn213.8	



测定结果 (mg/kg)	1	0.029	0.031	0.158	0.043	0.058	0.412	0.058	0.051
	2	0.022	0.040	0.188	0.061	0.061	0.259	0.046	0.055
	3	0.030	0.034	0.137	0.047	0.062	0.350	0.052	0.052
	4	0.019	0.028	0.147	0.038	0.081	0.403	0.048	0.053
	5	0.024	0.027	0.181	0.044	0.076	0.310	0.044	0.051
	6	0.019	0.035	0.149	0.051	0.080	0.345	0.052	0.062
	7	0.020	0.044	0.143	0.046	0.069	0.264	0.047	0.051
平均值 $\bar{x}_i$ (mg/kg)		0.023	0.034	0.158	0.047	0.070	0.335	0.050	0.053
标准偏差 $S_i$ (mg/kg)		0.005	0.006	0.020	0.007	0.009	0.061	0.005	0.004
检出限 (mg/kg)		0.014	0.019	0.061	0.023	0.030	0.19	0.015	0.013
测定下限 (mg/kg)		0.057	0.077	0.25	0.090	0.119	0.76	0.061	0.050
元素		Al396.1	Fe240.4	K766.4	Na589.5	Ca317.9	Mg285.2		
测定结果 (%)	1	0.107	0.030	0.009	0.011	0.009	0.009		
	2	0.074	0.038	0.002	0.013	0.007	0.008		
	3	0.077	0.025	0.002	0.013	0.009	0.009		
	4	0.115	0.028	0.009	0.010	0.009	0.009		
	5	0.131	0.023	0.009	0.009	0.008	0.009		
	6	0.113	0.027	0.009	0.012	0.006	0.011		
	7	0.068	0.028	0.002	0.012	0.009	0.009		
平均值 $\bar{x}_i$ (%)		0.098	0.029	0.006	0.012	0.008	0.009		
标准偏差 $S_i$ (%)		0.024	0.005	0.004	0.001	0.001	0.001		
检出限 (%)		0.077	0.015	0.012	0.004	0.004	0.003		
测定下限 (%)		0.31	0.059	0.046	0.015	0.015	0.010		

注：元素含量单位为 mg/kg，铝、铁、钾、钠、钙、镁为氧化物-含量单位为%。t 值为 3.143。

附表 1-2-2 验证实验室方法检出限、测定下限测试数据（微波消解）

验证单位：中国地质调查局南京地调中心（南京地质矿产研究所）

验证日期：2008.02.18

元素		Ba455.4	Be313.0	Co228.6	Cr283.5	Cu324.7	La408.6	Li670.7	Mn257.6
测定结果 (mg/kg)	1	0.245	0.025	0.014	0.221	0.021	0.016	0.038	0.585
	2	0.211	0.021	0.015	0.180	0.023	0.010	0.037	0.581
	3	0.219	0.019	0.016	0.233	0.030	0.010	0.037	0.451
	4	0.158	0.026	0.011	0.197	0.019	0.010	0.038	0.597
	5	0.161	0.027	0.012	0.203	0.029	0.010	0.046	0.612
	6	0.244	0.028	0.012	0.158	0.022	0.010	0.049	0.484
	7	0.223	0.024	0.014	0.217	0.024	0.010	0.054	0.505
平均值 $\bar{x}_i$ (mg/kg)		0.209	0.024	0.014	0.201	0.024	0.011	0.043	0.545

标准偏差 $S_i$ (mg/kg)		0.036	0.003	0.002	0.026	0.004	0.002	0.007	0.064
检出限 (mg/kg)		0.11	0.010	0.006	0.081	0.012	0.007	0.021	0.20
测定下限 (mg/kg)		0.45	0.039	0.026	0.32	0.049	0.029	0.085	0.80
元素		Mo202.0	Ni231.6	P178.2	Pb220.3	Sr407.7	Ti337.2	V309.3	Zn213.8
测定结果 (mg/kg)	1	0.118	0.043	0.187	0.073	0.075	0.397	0.042	0.053
	2	0.110	0.034	0.139	0.057	0.062	0.293	0.041	0.065
	3	0.110	0.045	0.199	0.061	0.079	0.314	0.054	0.067
	4	0.071	0.040	0.200	0.067	0.075	0.331	0.053	0.048
	5	0.111	0.032	0.180	0.051	0.051	0.274	0.034	0.068
	6	0.101	0.033	0.183	0.069	0.074	0.351	0.034	0.048
	7	0.105	0.043	0.155	0.062	0.072	0.309	0.044	0.060
平均值 $\bar{x}_i$ (mg/kg)		0.104	0.039	0.178	0.063	0.070	0.324	0.043	0.058
标准偏差 $S_i$ (mg/kg)		0.015	0.005	0.022	0.007	0.010	0.041	0.008	0.009
检出限 (mg/kg)		0.048	0.017	0.071	0.023	0.030	0.127	0.025	0.027
测定下限 (mg/kg)		0.19	0.069	0.28	0.094	0.12	0.51	0.10	0.11
元素		Al396.1	Fe240.4	K766.4	Na589.5	Ca317.9	Mg285.2		
测定结果 (%)	1	0.045	0.031	0.002	0.021	0.005	0.009		
	2	0.058	0.030	0.003	0.019	0.005	0.008		
	3	0.056	0.025	0.003	0.021	0.005	0.007		
	4	0.064	0.030	0.002	0.018	0.006	0.010		
	5	0.040	0.032	0.002	0.020	0.005	0.010		
	6	0.047	0.029	0.002	0.019	0.006	0.010		
	7	0.066	0.037	0.003	0.022	0.005	0.010		
平均值 $\bar{x}_i$ (%)		0.054	0.031	0.003	0.020	0.005	0.009		
标准偏差 $S_i$ (%)		0.010	0.003	0.000	0.001	0.001	0.001		
检出限 (%)		0.031	0.011	0.001	0.004	0.002	0.003		
测定下限 (%)		0.12	0.043	0.004	0.017	0.008	0.013		

注：元素含量单位为 mg/kg，铝、铁、钾、钠、钙、镁为氧化物-含量单位为%。t 值为 3.143。

附表 1-2-3 验证实验室方法检出限、测定下限测试数据（电热板）

验证单位：江苏省理化测试中心

验证日期：2010.11.8

元素		Ba	Be	Co	Cr	Cu	La	Li	Mn
		455.403	313.042	228.615	267.716	324.754	408.671	670.783	257.610
测定结果 (mg/kg)	1	0.237	0.027	0.016	0.216	0.021	0.014	0.056	0.597
	2	0.222	0.022	0.011	0.250	0.024	0.010	0.048	0.518
	3	0.242	0.029	0.017	0.238	0.030	0.016	0.054	0.471

	4	0.243	0.021	0.016	0.169	0.029	0.010	0.057	0.451
	5	0.212	0.020	0.014	0.195	0.020	0.016	0.048	0.491
	6	0.179	0.027	0.010	0.236	0.023	0.010	0.058	0.529
	7	0.276	0.023	0.013	0.210	0.026	0.011	0.048	0.631
平均值 $\bar{x}_i$ (mg/kg)		0.230	0.024	0.014	0.216	0.025	0.013	0.053	0.527
标准偏差 $S_i$ (mg/kg)		0.030	0.004	0.003	0.028	0.004	0.003	0.005	0.066
检出限 (mg/kg)		0.096	0.011	0.008	0.089	0.012	0.009	0.015	0.207
测定下限 (mg/kg)		0.38	0.04	0.03	0.36	0.05	0.04	0.06	0.83
元素		Mo 202.032	Ni 231.604	P 213.618	Pb 220.353	Sr 407.771	Ti 334.941	V 309.310	Zn 213.857
测定结果 (mg/kg)	1	0.086	0.042	0.149	0.051	0.076	0.300	0.044	0.047
	2	0.119	0.049	0.150	0.053	0.061	0.333	0.049	0.060
	3	0.119	0.038	0.140	0.061	0.065	0.262	0.034	0.063
	4	0.081	0.045	0.177	0.063	0.080	0.409	0.052	0.060
	5	0.106	0.040	0.169	0.070	0.079	0.261	0.041	0.072
	6	0.119	0.045	0.146	0.075	0.072	0.289	0.044	0.055
	7	0.099	0.046	0.172	0.059	0.099	0.327	0.043	0.070
平均值 $\bar{x}_i$ (mg/kg)		0.104	0.044	0.158	0.062	0.076	0.312	0.044	0.061
标准偏差 $S_i$ (mg/kg)		0.016	0.004	0.015	0.009	0.012	0.051	0.006	0.008
检出限 (mg/kg)		0.052	0.012	0.046	0.027	0.039	0.161	0.018	0.026
测定下限 (mg/kg)		0.21	0.047	0.19	0.107	0.16	0.65	0.071	0.11
元素		Al 308.215	Fe 238.204	K 766.491	Na 589.592	Ca 396.847	Mg 279.553		
测定结果 (%)	1	0.108	0.036	0.002	0.019	0.005	0.006		
	2	0.108	0.039	0.003	0.020	0.005	0.008		
	3	0.103	0.037	0.003	0.020	0.007	0.006		
	4	0.108	0.034	0.003	0.021	0.006	0.007		
	5	0.116	0.036	0.003	0.018	0.005	0.007		
	6	0.114	0.038	0.002	0.019	0.005	0.006		
	7	0.091	0.046	0.002	0.018	0.005	0.005		
平均值 $\bar{x}_i$ (%)		0.107	0.038	0.003	0.019	0.006	0.006		
标准偏差 $S_i$ (%)		0.008	0.004	0.000	0.001	0.001	0.001		
检出限 (%)		0.026	0.012	0.001	0.004	0.002	0.003		
测定下限 (%)		0.10	0.049	0.004	0.015	0.009	0.010		

注：元素含量单位为 mg/kg，铝、铁、钾、钠、钙、镁为氧化物-含量单位为%。t 值为 3.143。

附表 1-2-4 验证实验室方法检出限、测定下限测试数据（微波消解）

验证单位：江苏省理化测试中心

验证日期：2010.11.8

元素		Ba	Be	Co	Cr	Cu	La	Li	Mn
		455.403	313.042	228.615	267.716	324.754	408.671	670.783	257.610
测定结果 (mg/kg)	1	0.306	0.023	0.010	0.206	0.026	0.012	0.043	0.586
	2	0.255	0.030	0.014	0.201	0.024	0.012	0.038	0.613
	3	0.245	0.020	0.012	0.251	0.027	0.015	0.046	0.736
	4	0.275	0.025	0.017	0.156	0.029	0.011	0.058	0.629
	5	0.306	0.026	0.011	0.232	0.019	0.010	0.051	0.555
	6	0.272	0.029	0.012	0.215	0.030	0.011	0.050	0.590
	7	0.217	0.024	0.014	0.193	0.026	0.011	0.048	0.789
平均值 $\bar{x}_i$ (mg/kg)		0.268	0.025	0.013	0.208	0.026	0.012	0.048	0.642
标准偏差 $S_i$ (mg/kg)		0.032	0.004	0.002	0.030	0.003	0.002	0.006	0.086
检出限 (mg/kg)		0.101	0.011	0.006	0.095	0.011	0.005	0.020	0.271
测定下限 (mg/kg)		0.41	0.04	0.03	0.38	0.04	0.02	0.08	1.08
元素		Mo	Ni	P	Pb	Sr	Ti	V	Zn
		202.032	231.604	213.618	220.353	407.771	334.941	309.310	213.857
测定结果 (mg/kg)	1	0.076	0.046	0.120	0.048	0.098	0.404	0.056	0.065
	2	0.072	0.046	0.166	0.067	0.088	0.359	0.034	0.072
	3	0.099	0.048	0.199	0.054	0.087	0.323	0.041	0.082
	4	0.113	0.048	0.162	0.066	0.113	0.351	0.053	0.067
	5	0.078	0.045	0.195	0.068	0.099	0.253	0.035	0.060
	6	0.110	0.044	0.191	0.053	0.108	0.274	0.037	0.073
	7	0.097	0.050	0.168	0.064	0.099	0.341	0.044	0.075
平均值 $\bar{x}_i$ (mg/kg)		0.092	0.047	0.172	0.060	0.099	0.329	0.043	0.071
标准偏差 $S_i$ (mg/kg)		0.017	0.002	0.027	0.008	0.009	0.051	0.009	0.007
检出限 (mg/kg)		0.052	0.007	0.086	0.026	0.030	0.162	0.027	0.023
测定下限 (mg/kg)		0.2091	0.027	0.34	0.10	0.12	0.65	0.11	0.092
元素		Al	Fe	K	Na	Ca	Mg		
		308.215	238.204	766.491	589.592	396.847	279.553		
测定结果 (%)	1	0.082	0.037	0.002	0.016	0.005	0.007		
	2	0.098	0.035	0.002	0.014	0.007	0.007		
	3	0.100	0.037	0.002	0.014	0.006	0.006		
	4	0.096	0.035	0.002	0.015	0.004	0.006		
	5	0.084	0.038	0.002	0.017	0.005	0.005		
	6	0.087	0.037	0.002	0.015	0.007	0.007		

	7	0.069	0.051	0.003	0.015	0.005	0.006		
平均值 $\bar{x}_i$ (%)		0.088	0.039	0.002	0.015	0.006	0.006		
标准偏差 $S_i$ (%)		0.011	0.006	0.000	0.001	0.001	0.001		
检出限 (%)		0.034	0.017	0.000	0.003	0.003	0.002		
测定下限 (%)		0.14	0.070	0.001	0.013	0.013	0.008		

注：元素含量单位为 mg/kg，铝、铁、钾、钠、钙、镁为氧化物-含量单位为%。t 值为 3.143。

附表 1-2-5 验证实验室方法检出限、测定下限测试数据（电热板）

验证单位：国土资源部南京矿产资源监督检测中心

验证日期：2008.05.04

元素		Ba4554	Be3130	Co2286	Cr2677	Cr2835	Cu3247	La4086	Li6707
测定结果 (mg/kg)	1	0.0517	0.0068	0.1896	0.3222	0.3032	0.0144	0.0237	0.0492
	2	0.0453	0.0022	0.2843	0.3534	0.1137	0.0152	0.0494	0.0449
	3	0.0425	0.0099	0.1360	0.2656	0.4178	0.0084	0.0151	0.0316
	4	0.0441	0.0061	0.2720	0.3697	0.3417	0.0086	0.0254	0.0029
	5	0.0389	-0.0010	0.3406	0.2916	0.2658	0.0107	0.0387	0.0115
	6	0.0422	0.0058	0.1360	0.2389	0.2273	0.0097	0.0084	0.0058
	7	0.0438	0.0030	0.1346	0.2864	0.2278	0.0100	0.0538	0.0110
平均值 $\bar{x}_i$ (mg/kg)		0.0441	0.0047	0.2133	0.3040	0.2710	0.0110	0.0306	0.0224
标准偏差 $S_i$ (mg/kg)		0.004	0.004	0.085	0.047	0.097	0.003	0.017	0.019
检出限 (mg/kg)		0.012	0.011	0.267	0.148	0.304	0.009	0.054	0.060
测定下限 (mg/kg)		0.049	0.045	1.068	0.590	1.215	0.034	0.216	0.241
元素		Mn2576	Mo2020	Ni2316	P_1782	P_2136	Pb2203	Sr2152	Sr4077
测定结果 (mg/kg)	1	0.6293	0.1376	0.0307	0.1921	0.2127	0.0723	0.0170	0.0901
	2	0.6458	0.0834	0.0109	0.1761	0.1413	0.0886	0.0164	0.0894
	3	0.5954	0.0973	0.0481	0.1921	0.1320	0.0253	0.0246	0.0861
	4	0.5494	0.1261	0.0326	0.2242	0.1218	0.0651	0.0107	0.0812
	5	0.5217	0.0556	0.0341	0.1441	0.1312	0.0976	0.0101	0.1023
	6	0.5505	0.1100	0.0292	0.1272	0.1413	0.0848	0.0394	0.0770
	7	0.5317	0.1252	0.0396	0.1320	0.1666	0.0687	0.0152	0.0776
平均值 $\bar{x}_i$ (mg/kg)		0.5748	0.1050	0.0322	0.1697	0.1496	0.0718	0.0191	0.0862
标准偏差 $S_i$ (mg/kg)		0.049	0.029	0.011	0.036	0.031	0.024	0.010	0.009
检出限 (mg/kg)		0.154	0.090	0.036	0.114	0.098	0.074	0.032	0.028
测定下限 (mg/kg)		0.614	0.359	0.143	0.456	0.391	0.296	0.128	0.111
元素		Ti3349	Ti3372	V_3102	Zn2062	Zn2138	Al3961	Fe2399	Fe2404
测定结果 (%)	1	0.3953	0.4027	0.0360	0.0112	0.0108	0.0378	0.0251	0.0499
	2	0.3838	0.3409	0.0345	0.0108	0.0101	0.0053	0.0428	0.0245

	3	0.3547	0.3625	0.0344	0.0098	0.0095	0.0180	0.0215	0.0451
	4	0.3395	0.3470	0.0267	0.0094	0.0095	0.0264	0.0426	0.0317
	5	0.3535	0.3446	0.0309	0.0099	0.0086	0.0169	0.0754	0.0295
	6	0.3387	0.3376	0.0349	0.0082	0.0091	0.0420	0.0431	0.0332
	7	0.3453	0.2987	0.0154	0.0093	0.0090	0.0306	0.0177	0.0333
平均值 $\bar{x}_i$ (%)		0.3587	0.3477	0.0304	0.0098	0.0095	0.0253	0.0383	0.0353
标准偏差 $S_i$ (%)		0.022	0.031	0.007	0.001	0.001	0.013	0.020	0.009
检出限 (%)		0.070	0.098	0.023	0.003	0.002	0.040	0.062	0.028
测定下限 (%)		0.279	0.390	0.092	0.013	0.009	0.161	0.247	0.113
元素		Fe2599	K_7664	Na5895	Ca1840	Ca3179	Mg2852	Mg2936	
测定结果 (%)	1	0.0489	-0.0050	0.0910	0.0280	0.0277	0.0270	0.0464	
	2	0.0432	0.0030	0.0912	0.0267	0.0273	0.0247	0.0632	
	3	0.0390	0.0035	0.0890	0.0247	0.0249	0.0221	0.0441	
	4	0.0368	0.0017	0.0891	0.0241	0.0239	0.0216	0.0634	
	5	0.0364	-0.0014	0.0889	0.0240	0.0236	0.0218	0.0717	
	6	0.0370	0.0029	0.0906	0.0240	0.0232	0.0194	0.0494	
	7	0.0354	0.0032	0.0878	0.0229	0.0229	0.0196	0.0493	
平均值 $\bar{x}_i$ (%)		0.0395	0.0011	0.0897	0.0249	0.0248	0.0223	0.0554	
标准偏差 $S_i$ (%)		0.005	0.003	0.001	0.002	0.002	0.003	0.011	
检出限 (%)		0.015	0.010	0.004	0.006	0.006	0.008	0.033	
测定下限 (%)		0.061	0.040	0.016	0.022	0.025	0.034	0.133	

注：元素含量单位为 mg/kg，铝、铁、钾、钠、钙、镁为氧化物-含量单位为%。t 值为 3.143。

附表 1-2-6 验证实验室方法检出限、测定下限测试数据（微波消解）

验证单位：国土资源部南京矿产资源监督检测中心

验证日期：2008.05.04

元素		Ba4554	Be3130	Co2286	Cr2677	Cr2835	Cu3247	La4086	Li6707
测定结果 (mg/kg)	1	0.0302	0.0112	0.1091	0.2044	0.2958	0.0354	0.0391	0.0635
	2	0.0417	0.0178	0.0986	0.1816	0.3383	0.0021	0.0218	0.0119
	3	0.0299	0.0162	0.1372	0.2011	0.2327	0.0298	0.0266	0.0131
	4	0.0399	0.0064	0.1337	0.1948	0.1910	-0.0009	0.0212	0.0200
	5	0.0296	0.0137	0.1080	0.2175	0.1907	0.0298	0.0232	0.0221
	6	0.0299	0.0230	0.1026	0.1750	0.2753	0.0805	0.0262	0.0554
	7	0.0301	0.0281	0.0565	0.1981	0.2332	0.0190	0.0195	0.0159
平均值 $\bar{x}_i$ (mg/kg)		0.0330	0.0166	0.1065	0.1961	0.2510	0.0280	0.0254	0.0288
标准偏差 $S_i$ (mg/kg)		0.005	0.007	0.027	0.014	0.055	0.027	0.007	0.021
检出限 (mg/kg)		0.017	0.023	0.084	0.045	0.172	0.085	0.021	0.067

测定下限 (mg/kg)		0.067	0.091	0.335	0.179	0.690	0.340	0.083	0.268
元素		Mn2576	Mo2020	Ni2316	P_1782	P_2136	Pb2203	Sr2152	Sr4077
测定结果 (mg/kg)	1	0.8252	0.1008	0.3448	0.1396	0.1084	0.0715	0.0127	0.0857
	2	0.7182	0.0991	0.3661	0.1252	0.0926	0.0693	0.0186	0.0803
	3	0.6540	0.1134	0.3728	0.1040	0.1780	0.0737	0.0296	0.0812
	4	0.7608	0.1332	0.3768	0.1498	0.0847	0.0291	0.0185	0.0809
	5	0.8259	0.1082	0.3768	0.1577	0.1005	0.0708	0.0271	0.0807
	6	0.7928	0.0978	0.3771	0.1040	0.0689	0.0734	0.0170	0.0989
	7	0.7431	0.1290	0.3777	0.1398	0.0531	0.0751	0.0142	0.0860
平均值 $\bar{x}_i$ (mg/kg)		0.7600	0.1116	0.3703	0.1314	0.0980	0.0661	0.0197	0.0848
标准偏差 $S_i$ (mg/kg)		0.062	0.014	0.012	0.021	0.040	0.016	0.006	0.007
检出限 (mg/kg)		0.194	0.045	0.038	0.067	0.125	0.052	0.020	0.021
测定下限 (mg/kg)		0.777	0.181	0.150	0.267	0.502	0.206	0.080	0.084
元素		Ti3349	Ti3372	V_3102	Zn2062	Zn2138	Al3961	Fe2399	Fe2404
测定结果 (%)	1	0.5597	0.3127	0.0954	0.1313	0.1376	0.1161	0.0138	0.0366
	2	0.5787	0.3308	0.0633	0.1313	0.1307	0.1171	0.0142	0.0370
	3	0.5818	0.3349	0.0881	0.1310	0.1316	0.1168	0.0143	0.0369
	4	0.5830	0.3349	0.0719	0.1283	0.1310	0.1167	0.0139	0.0375
	5	0.5831	0.3365	0.0966	0.1886	0.1901	0.1168	0.0135	0.0372
	6	0.5844	0.3359	0.0888	0.1295	0.1286	0.1165	0.0144	0.0376
	7	0.5848	0.3364	0.0793	0.1272	0.1301	0.1167	0.0151	0.0373
平均值 $\bar{x}_i$ (%)		0.5793	0.3317	0.0833	0.1382	0.1400	0.1167	0.0142	0.0372
标准偏差 $S_i$ (%)		0.009	0.009	0.012	0.022	0.022	0.000	0.001	0.000
检出限 (%)		0.028	0.027	0.039	0.070	0.070	0.001	0.002	0.001
测定下限 (%)		0.112	0.108	0.156	0.280	0.280	0.004	0.007	0.004
元素		Fe2599	K_7664	Na5895	Ca1840	Ca3179	Mg2852	Mg2936	
测定结果 (%)	1	0.0672	0.0026	0.0203	0.0063	0.0084	0.0053	0.0102	
	2	0.0679	0.0021	0.0177	0.0065	0.0088	0.0052	0.0094	
	3	0.0681	0.0021	0.0195	0.0063	0.0086	0.0053	0.0114	
	4	0.0682	0.0023	0.0198	0.0060	0.0083	0.0052	0.0084	
	5	0.0682	0.0023	0.0206	0.0062	0.0082	0.0053	0.0096	
	6	0.0683	0.0020	0.0204	0.0059	0.0082	0.0052	0.0091	
	7	0.0682	0.0022	0.0202	0.0053	0.0083	0.0052	0.0115	
平均值 $\bar{x}_i$ (%)		0.0680	0.0022	0.0198	0.0061	0.0084	0.0052	0.0099	
标准偏差 $S_i$ (%)		0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.001	
检出限 (%)		0.001	0.001	0.003	0.001	0.001	0.000	0.004	
测定下限 (%)		0.005	0.003	0.013	0.005	0.003	0.001	0.015	

注：元素含量单位为 mg/kg，铝、铁、钾、钠、钙、镁为氧化物-含量单位为%。t 值为 3.143。

附表 1-2-7 验证实验室方法检出限、测定下限测试数据（电热板）

验证单位：苏州市环境监测中心

验证日期：2012.06.29

元素		Ba455.4	Be313.0	Co228.6	Cr283.5	Cu324.7	La408.6	Li670.7	Mn257.6
测定结果 (mg/kg)	1	0.2425	0.0239	0.1103	0.2168	0.0373	0.0536	0.0140	0.7248
	2	0.2418	0.0192	0.1176	0.1264	0.0328	0.0402	0.0116	0.7041
	3	0.2987	0.0293	0.1042	0.1699	0.0274	0.0472	0.0246	0.7252
	4	0.2423	0.0175	0.0911	0.1647	0.0316	0.0478	0.0140	0.7107
	5	0.2401	0.0140	0.1072	0.2060	0.0371	0.0583	0.0703	0.7076
	6	0.2397	0.0204	0.1049	0.1489	0.0103	0.0419	0.0723	0.5941
	7	0.2441	0.0128	0.0656	0.2121	0.0146	0.0478	0.0642	0.7361
平均值 $\bar{x}_i$ (mg/kg)		0.2499	0.0196	0.1001	0.1778	0.0273	0.0481	0.0387	0.7004
标准偏差 $S_i$ (mg/kg)		0.022	0.006	0.017	0.035	0.011	0.006	0.029	0.048
检出限 (mg/kg)		0.068	0.018	0.054	0.11	0.034	0.020	0.090	0.15
测定下限 (mg/kg)		0.27	0.07	0.22	0.44	0.14	0.08	0.36	0.61
元素		Mo202.0	Ni231.6	P178.2	Pb220.3	Sr407.7	Ti337.2	V309.3	Zn213.8
测定结果 (mg/kg)	1	0.0020	0.0376	0.1685	0.0514	0.0734	0.5996	0.0737	0.1190
	2	0.0544	0.0376	0.1833	0.0733	0.0938	0.6008	0.0754	0.1165
	3	0.0338	0.0318	0.2351	0.0723	0.0924	0.5999	0.0693	0.1170
	4	0.0519	0.0298	0.1834	0.0337	0.0927	0.5996	0.0531	0.1176
	5	0.0338	0.0375	0.1667	0.0727	0.0938	0.5987	0.0717	0.1182
	6	0.0682	0.0327	0.1757	0.0373	0.0938	0.5996	0.0628	0.1166
	7	0.0563	0.0376	0.2341	0.0713	0.0920	0.5996	0.0717	0.1175
平均值 $\bar{x}_i$ (mg/kg)		0.043	0.035	0.192	0.059	0.090	0.600	0.068	0.117
标准偏差 $S_i$ (mg/kg)		0.022	0.003	0.030	0.018	0.007	0.001	0.008	0.001
检出限 (mg/kg)		0.069	0.011	0.093	0.056	0.023	0.002	0.024	0.003
测定下限 (mg/kg)		0.27	0.04	0.37	0.22	0.09	0.01	0.10	0.01
元素		Al396.1	Fe240.4	K766.4	Na589.5	Ca317.9	Mg285.2		
测定结果 (%)	1	0.0878	0.0145	0.0010	0.0102	0.0010	0.0087		
	2	0.0778	0.0159	0.0016	0.0119	0.0008	0.0075		
	3	0.0669	0.0142	0.0014	0.0119	0.0005	0.0073		
	4	0.0688	0.0136	0.0015	0.0125	0.0007	0.0081		
	5	0.0648	0.0147	0.0013	0.0120	0.0009	0.0089		
	6	0.0781	0.0142	0.0017	0.0128	0.0007	0.0063		
	7	0.0779	0.0141	0.0017	0.0122	0.0008	0.0078		



平均值 $\bar{x}_i$ (%)	0.0746	0.0145	0.0015	0.0119	0.0008	0.0078		
标准偏差 $S_i$ (%)	0.008	0.001	0.0003	0.001	0.0002	0.001		
检出限 (%)	0.026	0.002	0.001	0.003	0.001	0.004		
测定下限 (%)	0.10	0.01	0.003	0.01	0.002	0.02		

注：元素含量单位为 mg/kg，铝、铁、钾、钠、钙、镁为氧化物-含量单位为%。t 值为 3.143。

附表 1-2-8 验证实验室方法检出限、测定下限测试数据（微波消解）

验证单位：苏州市环境监测中心

验证日期：2012.06.29

元素		Ba455.4	Be313.0	Co228.6	Cr283.5	Cu324.7	La408.6	Li670.7	Mn257.6
测定结果 (mg/kg)	1	0.2141	0.0177	0.1008	0.2737	0.0089	0.0080	0.0345	0.4310
	2	0.2303	0.0251	0.0779	0.1544	0.0110	0.0105	0.0412	0.5308
	3	0.2677	0.0233	0.1004	0.1849	0.0175	0.0122	0.0320	0.6116
	4	0.2147	0.0232	0.1073	0.1725	0.0168	0.0097	0.0401	0.4316
	5	0.2032	0.0204	0.0825	0.2014	0.0930	0.0149	0.0371	0.6027
	6	0.2767	0.0227	0.0977	0.1578	0.0134	0.0072	0.0319	0.6265
	7	0.2630	0.0222	0.0920	0.1709	0.0137	0.0197	0.0407	0.6838
平均值 $\bar{x}_i$ (mg/kg)		0.2385	0.0221	0.0941	0.1879	0.0249	0.0117	0.0368	0.5597
标准偏差 $S_i$ (mg/kg)		0.030	0.002	0.011	0.041	0.030	0.004	0.004	0.098
检出限 (mg/kg)		0.094	0.007	0.033	0.129	0.095	0.014	0.013	0.309
测定下限 (mg/kg)		0.38	0.03	0.13	0.52	0.38	0.05	0.05	1.2
元素		Mo202.0	Ni231.6	P178.2	Pb220.3	Sr407.7	Ti337.2	V309.3	Zn213.8
测定结果 (mg/kg)	1	0.0278	0.0402	0.1765	0.0401	0.0723	0.3695	0.0497	0.0670
	2	0.0263	0.0306	0.1478	0.0441	0.0754	0.4161	0.0434	0.0464
	3	0.0293	0.0332	0.1085	0.0542	0.0923	0.4406	0.0489	0.0534
	4	0.0125	0.0357	0.1204	0.0434	0.0509	0.3670	0.0414	0.0415
	5	0.0283	0.0325	0.1630	0.0532	0.0762	0.4011	0.0441	0.0507
	6	0.0229	0.0316	0.1342	0.0513	0.0796	0.4442	0.0525	0.0619
	7	0.0285	0.0294	0.1441	0.0472	0.0700	0.4650	0.0508	0.0549
平均值 $\bar{x}_i$ (mg/kg)		0.0251	0.0333	0.1421	0.0476	0.0738	0.4148	0.0473	0.0537
标准偏差 $S_i$ (mg/kg)		0.006	0.004	0.024	0.005	0.012	0.038	0.004	0.009
检出限 (mg/kg)		0.019	0.011	0.074	0.017	0.039	0.119	0.013	0.027
测定下限 (mg/kg)		0.07	0.05	0.30	0.07	0.16	0.47	0.05	0.11
元素		Al396.1	Fe240.4	K766.4	Na589.5	Ca317.9	Mg285.2		
测定结果 (%)	1	0.0705	0.0304	0.0012	0.0092	0.0065	0.0099		
	2	0.1219	0.0120	0.0010	0.0127	0.0055	0.0069		
	3	0.1377	0.0111	0.0012	0.0108	0.0105	0.0074		

	4	0.1292	0.0124	0.0013	0.0125	0.0098	0.0088		
	5	0.1183	0.0274	0.0009	0.0095	0.0089	0.0096		
	6	0.1014	0.0275	0.0010	0.0120	0.0087	0.0095		
	7	0.0924	0.0461	0.0011	0.0115	0.0090	0.0097		
平均值 $\bar{x}_i$ (%)		0.1102	0.0238	0.0011	0.0112	0.0084	0.0088		
标准偏差 $S_i$ (%)		0.023	0.013	0.000	0.001	0.002	0.001		
检出限 (%)		0.074	0.040	0.000	0.004	0.006	0.004		
测定下限 (%)		0.29	0.16	0.002	0.02	0.02	0.02		

注：元素含量单位为 mg/kg，铝、铁、钾、钠、钙、镁为氧化物-含量单位为%。t 值为 3.143。

附表 1-2-9 验证实验室方法检出限、测定下限测试数据（电热板）

验证单位：淮安市环境监测中心站

验证日期：2008.04.14

元素		Ba	Be	Co	Cr	Cu	La	Li	Mn
		455.403	313.042	228.615	267.716	324.754	408.671	670.783	257.610
测定结果 (mg/kg)	1	0.237	0.029	0.017	0.194	0.018	0.014	0.045	0.502
	2	0.216	0.028	0.013	0.059	0.028	0.014	0.048	0.693
	3	0.183	0.021	0.014	0.182	0.029	0.015	0.049	0.587
	4	0.243	0.022	0.011	0.212	0.030	0.016	0.040	0.628
	5	0.203	0.021	0.017	0.204	0.030	0.014	0.056	0.623
	6	0.208	0.029	0.011	0.197	0.021	0.011	0.061	0.488
	7	0.301	0.025	0.011	0.226	0.019	0.014	0.050	0.541
平均值 $\bar{x}_i$ (mg/kg)		0.227	0.025	0.013	0.182	0.025	0.014	0.050	0.580
标准偏差 $S_i$ (mg/kg)		0.038	0.004	0.003	0.056	0.005	0.001	0.007	0.074
检出限 (mg/kg)		0.12	0.01	0.01	0.18	0.02	0.005	0.02	0.23
测定下限 (mg/kg)		0.48	0.05	0.03	0.70	0.07	0.02	0.09	0.93
元素		Mo	Ni	P	Pb	Sr	Ti	V	Zn
		202.032	231.604	213.618	220.353	407.771	334.941	309.310	213.857
测定结果 (mg/kg)	1	0.109	0.044	0.158	0.064	0.066	0.341	0.034	0.054
	2	0.095	0.050	0.169	0.063	0.072	0.366	0.046	0.082
	3	0.075	0.040	0.170	0.076	0.061	0.391	0.056	0.065
	4	0.110	0.058	0.161	0.045	0.062	0.356	0.042	0.070
	5	0.103	0.052	0.189	0.074	0.071	0.311	0.038	0.071
	6	0.081	0.055	0.143	0.058	0.063	0.252	0.043	0.051
	7	0.075	0.044	0.191	0.066	0.062	0.244	0.034	0.047
平均值 $\bar{x}_i$ (mg/kg)		0.093	0.049	0.169	0.064	0.065	0.323	0.042	0.063
标准偏差 $S_i$ (mg/kg)		0.016	0.007	0.017	0.010	0.005	0.057	0.008	0.013

检出限 (mg/kg)		0.049	0.021	0.054	0.032	0.015	0.178	0.024	0.040
测定下限 (mg/kg)		0.20	0.08	0.21	0.13	0.06	0.71	0.10	0.16
元素		Al 308.215	Fe 238.204	K 766.491	Na 589.592	Ca 396.847	Mg 279.553		
测定结果 (%)	1	0.066	0.046	0.002	0.017	0.006	0.006		
	2	0.056	0.038	0.002	0.017	0.007	0.005		
	3	0.065	0.044	0.002	0.015	0.006	0.006		
	4	0.052	0.047	0.002	0.016	0.007	0.006		
	5	0.051	0.044	0.002	0.015	0.005	0.006		
	6	0.051	0.044	0.002	0.014	0.006	0.006		
	7	0.083	0.039	0.001	0.018	0.007	0.006		
平均值 $\bar{x}_i$ (%)		0.061	0.043	0.002	0.016	0.006	0.006		
标准偏差 $S_i$ (%)		0.012	0.003	0.000	0.001	0.001	0.000		
检出限 (%)		0.037	0.010	0.001	0.004	0.002	0.001		
测定下限 (%)		0.15	0.04	0.01	0.02	0.01	0.004		

注：元素含量单位为 mg/kg，铝、铁、钾、钠、钙、镁为氧化物-含量单位为%。t 值为 3.143。

附表 1-2-10 验证实验室方法检出限、测定下限测试数据（微波消解）

验证单位：淮安市环境监测中心站

验证日期：2008.04.14

元素		Ba 455.403	Be 313.042	Co 228.615	Cr 267.716	Cu 324.754	La 408.671	Li 670.783	Mn 257.610
测定结果 (mg/kg)	1	0.228	0.024	0.013	0.158	0.025	0.012	0.049	0.584
	2	0.228	0.022	0.012	0.399	0.028	0.012	0.040	0.539
	3	0.073	0.037	0.015	0.183	0.025	0.009	0.043	0.562
	4	0.268	0.023	0.013	0.166	0.026	0.013	0.048	0.667
	5	0.072	0.065	0.014	0.213	0.024	0.017	0.059	0.602
	6	0.209	0.024	0.014	0.161	0.024	0.016	0.043	0.536
	7	0.216	0.055	0.015	0.515	0.037	0.010	0.046	0.434
平均值 $\bar{x}_i$ (mg/kg)		0.185	0.036	0.013	0.257	0.027	0.013	0.047	0.561
标准偏差 $S_i$ (mg/kg)		0.079	0.018	0.001	0.142	0.005	0.003	0.006	0.071
检出限 (mg/kg)		0.248	0.055	0.004	0.447	0.014	0.009	0.020	0.224
测定下限 (mg/kg)		0.991	0.221	0.015	1.786	0.057	0.035	0.080	0.898
元素		Mo 202.032	Ni 231.604	P 213.618	Pb 220.353	Sr 407.771	Ti 334.941	V 309.310	Zn 213.857
测定结果 (mg/kg)	1	0.094	0.049	0.172	0.064	0.069	0.327	0.042	0.058
	2	0.106	0.050	0.190	0.047	0.060	0.394	0.048	0.050

	3	0.094	0.037	0.168	0.059	0.041	0.363	0.045	0.082
	4	0.092	0.047	0.172	0.060	0.069	0.329	0.043	0.056
	5	0.104	0.041	0.162	0.059	0.049	0.351	0.040	0.090
	6	0.104	0.039	0.178	0.063	0.049	0.270	0.043	0.047
	7	0.093	0.044	0.158	0.052	0.044	0.303	0.055	0.095
平均值 $\bar{x}_i$ (mg/kg)		0.098	0.044	0.171	0.058	0.054	0.334	0.045	0.068
标准偏差 $S_i$ (mg/kg)		0.006	0.005	0.010	0.006	0.012	0.040	0.005	0.020
检出限 (mg/kg)		0.019	0.016	0.033	0.020	0.037	0.127	0.016	0.063
测定下限 (mg/kg)		0.074	0.064	0.131	0.078	0.147	0.507	0.064	0.251
元素		Al	Fe	K	Na	Ca	Mg		
		308.215	238.204	766.491	589.592	396.847	279.553		
测定结果 (%)	1	0.061	0.037	0.004	0.018	0.006	0.006		
	2	0.061	0.040	0.002	0.018	0.007	0.006		
	3	0.074	0.051	0.003	0.018	0.006	0.005		
	4	0.086	0.038	0.003	0.017	0.006	0.007		
	5	0.041	0.036	0.003	0.017	0.006	0.005		
	6	0.051	0.052	0.004	0.018	0.006	0.006		
	7	0.051	0.039	0.004	0.016	0.005	0.005		
平均值 $\bar{x}_i$ (%)		0.061	0.042	0.003	0.017	0.006	0.006		
标准偏差 $S_i$ (%)		0.015	0.007	0.001	0.001	0.000	0.001		
检出限 (%)		0.048	0.021	0.002	0.003	0.001	0.003		
测定下限 (%)		0.193	0.085	0.006	0.013	0.006	0.011		

注：元素含量单位为 mg/kg，铝、铁、钾、钠、钙、镁为氧化物-含量单位为%。t 值为 3.143。

附表 1-2-11 验证实验室方法检出限、测定下限测试数据（电热板）

验证单位：江苏省环境监测中心

元素及谱线	测定次数							平均值 $\bar{x}_i$	相对偏差 $S_i$	检出限	测定下限
	1	2	3	4	5	6	7				
Ba455.403	0.1654	0.1685	0.1727	0.2421	0.2187	0.2296	0.0798	0.182	0.055	0.173	0.69
Be313.042	0.0366	0.0351	0.0396	0.0311	0.0418	0.0405	0.0019	0.032	0.014	0.044	0.18
Co228.615	0.0127	0.0133	0.0166	0.0127	0.0168	0.0153	0.0004	0.013	0.006	0.018	0.071
Cr283.568	0.2570	0.2501	0.2571	0.2267	0.2599	0.2666	0.2833	0.257	0.017	0.054	0.22
Cu324.754	0.0212	0.0297	0.0239	0.0202	0.0293	0.0258	0.0013	0.022	0.010	0.030	0.12
La408.671	0.4954	0.3530	0.4323	0.4694	0.4674	0.4132	0.4385	0.438	0.047	0.146	0.58
Li 670.783	0.0533	0.0361	0.0488	0.0435	0.0372	0.0395	0.0043	0.038	0.016	0.050	0.20
Mn257.610	0.5702	0.4615	0.4499	0.4583	0.4587	0.4525	0.5585	0.487	0.053	0.167	0.67

Mo202.032	0.0816	0.0984	0.0726	0.0843	0.1106	0.1872	0.1141	0.107	0.039	0.121	0.48
Ni231.604	0.0351	0.0308	0.0425	0.0362	0.0309	0.0490	0.0312	0.037	0.007	0.022	0.087
P 213.618	0.1877	0.1264	0.1584	0.1901	0.1549	0.1925	0.1562	0.167	0.024	0.077	0.301
Pb 220.353	0.0474	0.0645	0.0720	0.0571	0.0631	0.0499	0.0738	0.061	0.010	0.032	0.13
Sr 407.771	0.0405	0.0422	0.0324	0.0420	0.0419	0.0406	0.0524	0.042	0.006	0.018	0.073
Ti 334.941	0.3247	0.4987	0.5529	0.5035	0.5626	0.5515	0.3645	0.48	0.10	0.30	1.21
V309.310	0.0512	0.0445	0.0404	0.0473	0.0487	0.0350	0.0345	0.043	0.007	0.021	0.083
Zn 213.857	0.0869	0.0853	0.0874	0.0873	0.0857	0.0863	0.0910	0.087	0.002	0.006	0.024
Al 308.215	0.0762	0.0739	0.0701	0.0676	0.0718	0.0843	0.0062	0.064	0.026	0.082	0.33
Fe234.350	0.0375	0.0367	0.0498	0.0553	0.0542	0.0450	0.0042	0.040	0.018	0.055	0.22
K766.491	0.0045	0.0040	0.0055	0.0055	0.0053	0.0055	0.0046	0.005	0.001	0.002	0.008
Na589.592	0.0124	0.0135	0.0133	0.0124	0.0130	0.0137	0.0131	0.013	0.001	0.002	0.006
Ca396.847	0.0059	0.0066	0.0055	0.0068	0.0054	0.0065	0.0062	0.006	0.001	0.002	0.007
Mg285.213	0.0046	0.0038	0.0037	0.0038	0.0057	0.0060	0.0042	0.005	0.001	0.003	0.012

注：元素含量单位为 mg/kg，铝、铁、钾、钠、钙、镁为氧化物-含量单位为%。t 值为 3.143。

附表 1-2-12 验证实验室方法检出限、测定下限测试数据（微波消解）

验证单位：江苏省环境监测中心

元素 及谱线	测定次数							平均值 $\bar{x}_i$	相对 偏差 $S_i$	检出限	测定 下限
	1	2	3	4	5	6	7				
Ba455.403	0.1948	0.1573	0.2165	0.2099	0.2266	0.1774	0.2686	0.2073	0.036	0.11	0.45
Be313.042	0.0434	0.0402	0.0433	0.0428	0.0461	0.0396	0.0587	0.0449	0.006	0.020	0.081
Co228.615	0.0137	0.0171	0.0114	0.0132	0.0148	0.0120	0.1547	0.0338	0.053	0.17	0.67
Cr267.716	0.2687	0.2945	0.3297	0.2599	0.2553	0.2878	0.2288	0.2750	0.032	0.10	0.41
Cu324.754	0.0209	0.0237	0.0209	0.0306	0.0218	0.0232	0.0274	0.0241	0.004	0.011	0.046
La408.671	0.5406	0.5450	0.5927	0.3648	0.5226	0.4841	0.3221	0.4817	0.101	0.32	1.26
Li 670.783	0.0444	0.0581	0.0572	0.0393	0.0581	0.0450	0.0544	0.0509	0.008	0.025	0.10
Mn257.610	0.6049	0.5431	0.6030	0.6092	0.5640	0.6830	0.4713	0.5826	0.066	0.21	0.83
Mo202.032	0.1185	0.1013	0.1205	0.0857	0.1023	0.0930	0.1194	0.1058	0.014	0.044	0.18
Ni231.604	0.0392	0.0368	0.0357	0.0458	0.0414	0.0445	0.0328	0.0395	0.005	0.015	0.06
P 213.618	0.1937	0.1412	0.1644	0.1653	0.1853	0.1203	0.1507	0.1601	0.025	0.079	0.32
Pb 220.353	0.0508	0.0499	0.0602	0.0559	0.0718	0.0642	0.0597	0.0589	0.008	0.024	0.10
Sr 407.771	0.0605	0.0570	0.0567	0.0492	0.0581	0.0474	0.0506	0.0542	0.005	0.016	0.063
Ti 334.941	0.3373	0.4231	0.3456	0.3098	0.2867	0.4034	0.2651	0.3387	0.058	0.18	0.73

V309.310	0.0453	0.0339	0.0374	0.0351	0.0354	0.0509	0.0339	0.0388	0.007	0.021	0.08
Zn 213.857	0.9163	0.9410	0.7565	0.8746	0.9287	0.9551	0.5107	0.8404	0.160	0.50	2.01
Al 308.215	0.0706	0.0753	0.0482	0.0597	0.0587	0.0754	0.0375	0.0608	0.014	0.045	0.18
Fe234.350	0.0454	0.0439	0.0484	0.0539	0.0439	0.0540	0.0356	0.0464	0.006	0.020	0.080
K766.491	0.0039	0.0054	0.0041	0.0044	0.0048	0.0045	0.0047	0.0045	0.001	0.002	0.006
Na589.592	0.0201	0.0213	0.0205	0.0213	0.0206	0.0207	0.0191	0.0205	0.001	0.002	0.009
Ca396.847	0.0064	0.0070	0.0066	0.0045	0.0067	0.0046	0.0069	0.0061	0.001	0.003	0.014
Mg285.213	0.0049	0.0051	0.0051	0.0050	0.0058	0.0065	0.0076	0.0057	0.001	0.003	0.012

注：元素含量单位为 mg/kg，铝、铁、钾、钠、钙、镁为氧化物-含量单位为%。t 值为 3.143。

### 1.3 方法精密度原始测试数据

六家实验室进行了方法精密度的验证工作。四酸电热板消解了国家一级标准样（土壤、水系沉积物、湖积物）ESS-3、GSD-9，微波消解了国家一级标准样（土壤、水系沉积物、湖积物）ESS-1、GSS-9，及实际样品（土壤及底泥），按照方法样品分析步骤进行分析。验证数据见附表 1-3-1 至附表 1-3-12。

附表 1-3-1 精密度及准确度原始测试数据 (电热板)

验证单位: 中国地质调查局南京地调中心 (南京地质矿产研究所)

验证日期: 2008.02.18

元素及谱线	Ba455.4	Be313.0	Co228.6	Cr283.5	Cu324.7	La394.9	Li670.7	Mn257.6	Mo202.0	Ni231.6	P178.2
1	348	2.01	21.3	90.3	30.0	33.3	43.3	791	1.2	33.1	343
2	361	1.82	20.6	99.4	29.1	32.3	43.9	795	1.3	33.3	349
3	339	1.81	21.0	90.6	29.7	34.3	43.8	799	1.2	32.9	349
4	326	1.99	20.6	89.5	29.5	36.4	43.8	800	1.3	33.1	352
5	320	1.72	21.0	90.5	29.7	36.4	43.5	794	1.2	32.7	351
6	335	1.77	21.6	90.1	29.5	34.4	44.0	798	1.2	33.1	354
平均值 $\bar{x}_i$	338	1.85	21.0	91.7	29.6	34.5	43.7	796	1.21	33.0	350
标准偏差 $S_i$	14.75	0.12	0.40	3.77	0.27	1.63	0.23	3.44	0.06	0.21	3.70
相对标准偏差 $RSD\%$	4.4	6.6	1.9	4.1	0.92	4.7	0.52	0.43	4.6	0.62	1.1
标准值	355±15	2.05	22.0±1.7	98.0±7.1	29.4±1.6	34.2±4.3	44.6	819±28	1.4±0.2	33.7±2.1	323±69
相对误差 $RE_i\%$	-4.7	-9.7	-4.4	-6.4	0.6	0.9	-2.0	-2.8	-13.6	-2.0	8.2
元素及谱线	Pb220.3	Sr407.7	Ti337.2	V309.3	Zn213.8	Al396.1	Fe240.4	K766.4	Na589.5	Ca317.9	Mg285.2
1	32.0	43.3	6510	115	90.7	13.66	5.50	1.64	0.10	0.08	0.61
2	31.6	43.1	6532	116	91.9	13.79	5.52	1.66	0.11	0.09	0.63
3	31.0	42.6	6540	116	92.2	13.82	5.54	1.66	0.11	0.08	0.60
4	31.2	43.1	6536	119	92.0	13.83	5.53	1.66	0.11	0.10	0.61
5	31.6	42.4	6506	113	91.3	13.69	5.52	1.64	0.10	0.08	0.59
6	30.4	42.7	6545	115	91.6	13.79	5.54	1.66	0.11	0.09	0.60

平均值 $\bar{x}_i$	31.3	42.9	6528	116	91.6	13.76	5.53	1.65	0.110	0.088	0.61
标准偏差 $S_i$	0.55	0.35	16.27	1.95	0.55	0.07	0.02	0.01	0.005	0.01	0.01
相对标准偏差 $RSD\%$	1.8	0.82	0.25	1.7	0.60	0.53	0.28	0.48	4.4	5.8	1.9
标准值	33.3±1.3	43.7±2.3	6574±182	116±5	89.3±4.0	14.41±0.07	6.18±0.19	1.70±0.03	0.10±0.001	0.08±0.03	0.61±0.03
相对误差 $RE_i\%$	-6.0	-1.9	-0.7	-0.3	2.6	-4.5	-10.6	-2.6	9.8	9.4	-0.5
元素及谱线	Ba455.4	Be313.0	Co228.6	Cr283.5	Cu324.7	La394.9	Li670.7	Mn257.6	Mo202.0	Ni231.6	P178.2
1	427	1.7	14.0	82.9	35	39.09	31	591	0.48	31	634
2	431	1.8	13.6	84.1	35	38.57	30	595	0.48	31	644
3	435	1.8	14.2	82.9	35	38.15	31	587	0.48	31	642
4	438	1.8	14.6	82.4	35	37.80	30	592	0.48	31	630
5	413	1.8	13.3	82.4	34	38.15	31	592	0.49	31	647
6	414	1.8	14.4	82.3	35	38.83	30	592	0.48	31	642
平均值 $\bar{x}_i$	427	1.77	14.0	82.8	34.6	38.4	30.5	592	0.48	30.9	640
标准偏差 $S_i$	10.57	0.02	0.49	0.67	0.10	0.48	0.22	2.63	0.01	0.18	6.28
相对标准偏差 $RSD\%$	2.5	1.4	3.5	0.81	0.30	1.3	0.73	0.44	5.6	0.60	1.0
标准值	430±18	1.8±0.3	14.4±1.2	85±7	32±2	40±3	30±1	620±20	0.64±0.11	32±2	670±23
相对误差 $RE_i\%$	-0.8	-1.4	-2.7	-2.5	8.1	-3.9	1.7	-4.6	-24.9	-3.4	-4.5
元素及谱线	Pb220.3	Sr407.7	Ti337.2	V309.3	Zn213.8	Al396.1	Fe240.4	K766.4	Na589.5	Ca317.9	Mg285.2
1	22	157	5161	92	78.7	10.29	4.62	1.92	1.47	5.29	2.34
2	21	161	5186	89	80.5	10.26	4.67	1.93	1.45	5.28	2.33
3	23	162	5206	92	80.6	10.24	4.63	1.92	1.45	5.29	2.34
4	22	164	5176	93	80.6	10.26	4.64	1.92	1.47	5.29	2.34



5	23	161	5242	94	79.7	10.26	4.63	1.92	1.47	5.28	2.32
6	20	161	5193	92	80.2	10.25	4.62	1.92	1.46	5.30	2.33
平均值 $\bar{x}_i$	22.0	161.0	5194	92	80.0	10.26	4.63	1.92	1.461	5.289	2.33
标准偏差 $S_i$	0.99	2.09	28.20	1.53	0.74	0.02	0.02	0.004	0.010	0.009	0.008
相对标准偏差 $RSD\%$	4.5	1.3	0.54	1.7	0.92	0.15	0.36	0.21	0.71	0.17	0.32
标准值	23±3	166±9	5500±160	97±6	78±4	10.58±0.10	4.86±0.07	1.99±0.06	1.44±0.04	5.35±0.09	2.39±0.06
相对误差 $RE_i\%$	-4.2	-3.0	-5.6	-5.4	2.6	-3.0	-4.6	-3.5	1.5	-1.1	-2.4
元素及谱线	Ba455.4	Be313.0	Co228.6	Cr283.5	Cu324.7	La394.9	Li670.7	Mn257.6	Mo202.0	Ni231.6	P178.2
1	452	2.45	14.9	68.4	21.4	31.2	28.6	870	1.54	26.4	792
2	446	2.59	14.8	67.5	22.7	32.3	28.7	874	1.45	27.3	778
3	453	2.67	14.8	68.0	22.8	31.8	29.5	871	1.53	26.3	753
4	450	2.63	14.9	68.7	21.5	31.2	29.4	900	1.57	26.8	785
5	441	2.48	15.2	67.4	20.6	30.8	29.4	867	1.54	27.5	774
6	445	2.69	14.9	68.0	22.1	34.2	29.0	866	1.51	28.3	773
平均值 $\bar{x}_i$	448	2.59	14.9	68.0	21.9	31.9	29.1	875	1.52	27.1	776
标准偏差 $S_i$	4.64	0.10	0.13	0.49	0.83	1.26	0.38	12.65	0.04	0.75	13.03
相对标准偏差 $RSD\%$	1.0	3.8	0.87	0.72	3.8	3.9	1.3	1.4	2.7	2.8	1.7
元素及谱线	Pb220.3	Sr407.7	Ti337.2	V309.3	Zn213.8	Al396.1	Fe240.4	K766.4	Na589.5	Ca317.9	Mg285.2
1	19.8	94.4	5326	90.3	52.4	13.05	3.78	2.12	0.96	1.39	1.01
2	21.1	95.4	5280	90.1	53.3	13.05	3.77	2.07	0.97	1.41	1.01
3	20.5	96.3	5293	88.2	52.9	13.06	3.77	2.16	0.97	1.44	1.02
4	20.4	95.8	5265	85.6	53.6	13.05	3.77	2.09	0.97	1.43	1.01

5	20.8	96.2	5290	87.3	54.5	13.04	3.76	2.15	0.97	1.45	1.01
6	20.6	95.5	5275	89.0	53.4	13.06	3.75	2.14	0.97	1.38	1.01
平均值 $\bar{x}_i$	20.5	95.6	5288	88	53.4	13.05	3.77	2.12	0.97	1.42	1.01
标准偏差 $S_i$	0.42	0.69	21.33	1.81	0.72	0.01	0.01	0.04	0.001	0.03	0.001
相对标准偏差 $RSD\%$	2.0	0.72	0.40	2.0	1.4	0.07	0.28	1.7	0.13	1.9	0.062
元素及谱线	Ba455.4	Be313.0	Co228.6	Cr283.5	Cu324.7	La394.9	Li670.7	Mn257.6	Mo202.0	Ni231.6	P178.2
1	483	1.04	16.7	61.8	31.18	42.7	33.4	673	0.68	25.7	508
2	469	0.99	14.2	62.3	31.18	42.2	32.8	668	0.60	26.0	495
3	460	1.11	14.6	63.2	30.02	43.7	35.2	652	0.71	25.8	491
4	465	1.01	15.0	60.3	30.31	50.4	34.8	666	0.61	25.9	519
5	461	1.01	15.9	61.3	30.16	34.2	32.4	663	0.64	25.7	490
6	457	1.06	17.3	62.0	30.74	41.7	32.1	662	0.62	25.7	492
平均值 $\bar{x}_i$	466	1.04	15.6	61.8	30.6	42.5	33.5	664	0.64	25.8	499
标准偏差 $S_i$	9.29	0.04	1.24	0.97	0.51	5.17	1.28	7.01	0.04	0.13	11.89
相对标准偏差 $RSD\%$	2.0	4.2	7.9	1.6	1.7	12.2	3.8	1.1	6.8	0.49	2.4
元素及谱线	Pb220.3	Sr407.7	Ti337.2	V309.3	Zn213.8	Al396.1	Fe240.4	K766.4	Na589.5	Ca317.9	Mg285.2
1	25.1	117	4728	87.2	64.7	11.20	4.15	1.68	1.26	1.13	1.94
2	25.6	117	4679	84.9	65.8	11.05	4.08	1.64	1.26	1.15	1.89
3	23.5	116	4658	83.1	66.4	10.98	4.06	1.59	1.31	1.10	1.86
4	24.0	117	4717	82.2	65.7	10.96	4.05	1.61	1.31	1.13	1.88
5	22.9	117	4642	82.1	67.3	10.95	4.08	1.64	1.29	1.08	1.90
6	23.6	117	4656	83.4	66.3	10.96	4.05	1.66	1.30	1.13	1.92

平均值 $\bar{x}_i$	24.1	116.8	4680	84	66.0	11.02	4.08	1.64	1.287	1.118	1.90
标准偏差 $S_i$	1.04	0.51	35.20	1.95	0.87	0.10	0.04	0.03	0.02	0.02	0.03
相对标准偏差 $RSD\%$	4.3	0.44	0.75	2.3	1.3	0.88	0.94	1.9	1.7	2.2	1.5

注：元素含量单位为 mg/kg，铝、铁、钾、钠、钙、镁为氧化物-含量单位为%。验证样品依序为 ESS-3、GSD-9、样 1、样 2。

附表 1-3-2 精密度及准确度原始测试数据（电热板）

验证单位：江苏省理化测试中心

验证日期：2010.11.8

元素及谱线	Ba455.403	Be313.042	Co228.615	Cr267.716	Cu324.754	La394.910	Li 670.783	Mn257.610	Mo202.032	Ni231.604	P 213.618
1	319	1.94	21.0	97.2	29.4	35.1	43.8	795	1.36	33.5	316
2	335	1.93	21.2	90.1	29.8	34.1	43.8	801	1.17	33.8	319
3	308	1.99	20.3	90.1	29.6	35.5	43.4	797	1.37	33.5	316
4	312	1.91	20.1	89.8	29.4	35.2	43.9	797	1.17	33.5	319
5	325	1.91	20.6	90.3	29.7	36.5	43.9	795	1.35	33.2	319
6	314	1.92	20.6	90.2	29.9	35.8	43.7	798	1.36	33.1	319
平均值 $\bar{x}_i$	319	1.93	20.6	91.3	29.6	35.4	43.8	797	1.30	33.4	318
标准偏差 $S_i$	9.78	0.03	0.42	2.90	0.18	0.78	0.17	2.42	0.10	0.25	1.49
相对标准偏差 $RSD\%$	3.1	1.5	2.0	3.2	0.61	2.2	0.38	0.30	7.6	0.76	0.47
标准值	355±15	2.05	22.0±1.7	98.0±7.1	29.4±1.6	34.2±4.3	44.6	819±28	1.4±0.2	33.7±2.1	323±69
相对误差 $RE_i\%$	-10.2	-5.7	-6.2	-6.9	0.8	3.4	-1.9	-2.7	-7.5	-0.8	-1.6
元素及谱线	Pb 220.353	Sr 407.771	Ti 334.941	V309.310	Zn 213.857	Al 308.215	Fe234.350	K766.491	Na589.592	Ca396.847	Mg285.213
1	31.6	43.0	6492	112	91.6	13.79	5.54	1.66	0.12	0.08	0.60

2	31.5	42.8	6483	113	92.2	13.78	5.55	1.66	0.12	0.08	0.61
3	31.4	42.7	6497	115	91.3	13.70	5.54	1.64	0.11	0.08	0.61
4	31.0	43.0	6512	118	91.9	13.79	5.56	1.66	0.11	0.09	0.60
5	31.7	42.5	6498	116	92.4	13.76	5.57	1.66	0.12	0.08	0.61
6	31.4	42.8	6491	115	91.5	13.78	5.58	1.66	0.12	0.08	0.60
平均值 $\bar{x}_i$	31.4	42.8	6496	115	91.8	13.77	5.56	1.66	0.11	0.08	0.60
标准偏差 $S_i$	0.23	0.18	9.82	2.08	0.42	0.03	0.02	0.01	0.005	0.002	0.004
相对标准偏差 $RSD\%$	0.72	0.43	0.15	1.8	0.45	0.25	0.30	0.38	4.2	2.2	0.58
标准值	33.3±1.3	43.7±2.3	6574±182	116±5	89.3±4.0	14.41±0.07	6.18±0.19	1.70±0.03	0.10±0.001	0.08±0.03	0.61±0.03
相对误差 $RE_i\%$	-5.7	-2.1	-1.2	-1.0	2.8	-4.5	-10.0	-2.5	13.9	5.4	-0.8
元素及谱线	Ba455.403	Be313.042	Co228.615	Cr267.716	Cu324.754	La394.910	Li 670.783	Mn257.610	Mo202.032	Ni231.604	P 213.618
1	411	1.69	13.3	82.3	31.2	39.1	31.9	592	0.53	31.2	642
2	430	1.65	13.6	81.8	32.3	39.5	31.3	591	0.53	30.9	639
3	424	1.60	13.9	81.4	32.4	37.2	31.6	591	0.52	31.0	655
4	425	1.58	12.7	81.1	33.6	38.6	31.3	594	0.52	31.1	650
5	441	1.64	14.1	81.5	31.3	40.0	32.0	590	0.52	31.3	642
6	417	1.66	14.9	83.3	31.6	38.5	31.5	589	0.54	31.0	654
平均值 $\bar{x}_i$	425	1.63	13.8	81.9	32.1	38.8	31.6	591	0.53	31.1	647
标准偏差 $S_i$	10.53	0.04	0.76	0.80	0.90	0.96	0.30	1.77	0.01	0.12	7.08
相对标准偏差 $RSD\%$	2.5	2.6	5.5	1.0	2.8	2.5	0.94	0.30	1.1	0.40	1.1
标准值	430±18	1.8±0.3	14.4±1.2	85±7	32±2	40±3	30±1	620±20	0.64±0.11	32±2	670±23
相对误差 $RE_i\%$	-1.3	-9.2	-4.5	-3.6	0.2	-3.0	5.3	-4.6	-17.6	-2.8	-3.4

元素及谱线	Pb 220.353	Sr 407.771	Ti 334.941	V309.310	Zn 213.857	Al 308.215	Fe234.350	K766.491	Na589.592	Ca396.847	Mg285.213
1	20.6	163	5256	92.6	79.9	10.37	4.64	1.91	1.45	5.29	2.33
2	22.1	164	5300	94.5	80.7	10.36	4.64	1.91	1.48	5.28	2.33
3	22.2	162	5268	92.4	80.7	10.40	4.64	1.91	1.45	5.29	2.33
4	20.7	160	5305	92.8	79.8	10.36	4.64	1.93	1.45	5.30	2.32
5	21.0	162	5287	93.8	79.9	10.35	4.64	1.90	1.47	5.30	2.33
6	21.1	163	5309	93.9	79.8	10.38	4.65	1.91	1.48	5.30	2.33
平均值 $\bar{x}_i$	21.3	162	5288	93.3	80.1	10.37	4.64	1.92	1.46	5.29	2.33
标准偏差 $S_i$	0.7	1.4	21.4	0.9	0.4	0.02	0.01	0.01	0.016	0.009	0.003
相对标准偏差 $RSD\%$	3.2	0.86	0.40	0.93	0.52	0.16	0.11	0.52	1.1	0.17	0.12
标准值	23±3	166±9	5500±160	97±6	78±4	10.58±0.10	4.86±0.07	1.99±0.06	1.44±0.04	5.35±0.09	2.39±0.06
相对误差 $RE_i\%$	-7.5	-2.2	-3.9	-3.8	2.7	-2.0	-4.5	-3.7	1.5	-1.1	-2.6
元素及谱线	Ba455.403	Be313.042	Co228.615	Cr267.716	Cu324.754	La394.910	Li 670.783	Mn257.610	Mo202.032	Ni231.604	P 213.618
1	460	2.59	15.4	75.8	20.9	33.1	29.2	863	1.48	28.6	769
2	451	2.53	16.9	75.6	22.4	33.8	29.0	873	1.47	30.6	745
3	454	2.12	16.5	73.5	23.2	31.8	29.0	895	1.46	31.2	754
4	456	2.30	16.7	75.2	22.3	32.5	28.9	861	1.47	31.2	746
5	459	2.21	16.5	74.2	23.3	33.0	28.9	856	1.51	30.9	762
6	464	2.63	16.5	74.4	23.2	33.6	28.8	853	1.49	31.5	743
平均值 $\bar{x}_i$	457	2.40	16.4	74.8	22.6	32.9	29.0	867	1.48	30.7	753
标准偏差 $S_i$	4.72	0.22	0.51	0.90	0.95	0.73	0.14	15.52	0.02	1.05	10.43
相对标准偏差 $RSD\%$	1.0	9.0	3.1	1.2	4.2	2.2	0.49	1.8	1.1	3.4	1.4

元素及谱线	Pb 220.353	Sr 407.771	Ti 334.941	V309.310	Zn 213.857	Al 308.215	Fe234.350	K766.491	Na589.592	Ca396.847	Mg285.213
1	24.9	113	5292	96.4	51.4	13.21	3.69	2.16	1.01	1.42	0.99
2	24.4	114	5243	97.4	51.7	13.22	3.68	2.15	0.98	1.40	1.02
3	23.5	114	5281	96.0	52.0	13.23	3.67	2.15	1.04	1.46	0.99
4	25.4	115	5306	97.2	52.2	13.22	3.67	2.15	1.02	1.43	1.00
5	23.8	115	5257	97.2	52.3	13.23	3.66	2.15	1.04	1.40	1.04
6	24.4	115	5273	97.5	52.0	13.21	3.66	2.15	1.04	1.41	0.99
平均值 $\bar{x}_i$	24.4	114	5275	96.9	51.9	13.22	3.67	2.15	1.025	1.42	1.01
标准偏差 $S_i$	0.71	1.02	22.97	0.62	0.33	0.01	0.01	0.005	0.024	0.022	0.020
相对标准偏差 $RSD\%$	2.9	0.89	0.44	0.64	0.63	0.081	0.30	0.21	2.3	1.6	2.0
元素及谱线	Ba455.403	Be313.042	Co228.615	Cr267.716	Cu324.754	La394.910	Li 670.783	Mn257.610	Mo202.032	Ni231.604	P 213.618
1	471	1.01	16.5	63.8	30.9	38.6	37.4	663	0.63	27.9	501
2	468	1.16	14.3	63.9	32.6	43.0	28.4	676	0.54	28.2	492
3	460	1.08	15.9	62.2	31.9	38.4	32.6	642	0.62	27.4	486
4	459	1.06	15.5	62.2	32.2	37.8	35.7	659	0.63	27.1	489
5	465	1.06	15.7	61.5	31.8	49.0	33.7	650	0.66	27.1	499
6	448	1.13	14.3	61.0	33.2	44.8	33.9	656	0.59	27.9	509
平均值 $\bar{x}_i$	462	1.08	15.4	62.4	32.1	41.9	33.6	658	0.61	27.6	496
标准偏差 $S_i$	8.23	0.05	0.88	1.19	0.79	4.47	3.07	11.56	0.04	0.46	8.42
相对标准偏差 $RSD\%$	1.8	4.8	5.7	1.9	2.5	10.7	9.1	1.8	6.9	1.7	1.7
元素及谱线	Pb 220.353	Sr 407.771	Ti 334.941	V309.310	Zn 213.857	Al 308.215	Fe234.350	K766.491	Na589.592	Ca396.847	Mg285.213
1	24	121	4745	84	69.1	11.16	4.12	1.58	1.28	1.13	1.84

2	23	121	4720	82	66.8	11.10	4.09	1.54	1.22	1.06	1.91
3	24	122	4726	83	68.3	11.07	4.03	1.56	1.23	1.13	1.92
4	23	124	4703	80	67.7	11.05	4.04	1.59	1.25	1.08	1.89
5	22	129	4679	85	68.4	10.97	4.06	1.52	1.22	1.12	1.84
6	23	124	4686	84.5	69.7	11.06	4.07	1.53	1.24	1.13	1.87
平均值 $\bar{x}_i$	23.1	123.5	4710	83	68.3	11.07	4.07	1.55	1.24	1.11	1.88
标准偏差 $S_i$	0.55	3.19	25.03	1.96	1.02	0.06	0.03	0.03	0.02	0.03	0.04
相对标准偏差 $RSD\%$	2.4	2.6	0.53	2.4	1.5	0.56	0.84	1.6	1.7	2.7	1.9

注：元素含量单位为 mg/kg，铝、铁、钾、钠、钙、镁为氧化物-含量单位为%。验证样品依序为 ESS-3、GSD-9、样 1、样 2。

附表 1-3-3 精密度及准确度原始测试数据（电热板）

验证单位：国土资源部南京矿产资源监督检测中心

验证日期：2008.05.04

元素及谱线	Ba4554	Be3130	Co2286	Cr2835	Cu3247	La4086	Li6707	Mn2576	Mo2045	Ni2316	P_2136
1	385	1.88	22.4	110	28.9	40.1	47.7	840	1.14	37.5	319
2	343	1.89	22.5	106	29.4	34.5	47.7	835	1.19	36.8	320
3	374	1.90	22.4	107	28.8	36.9	47.4	838	1.19	36.7	328
4	371	1.87	22.8	105	29.9	35.5	49.8	857	1.05	37.1	336
5	348	1.82	22.1	102	28.2	33.6	47.0	824	1.14	35.5	318
6	365	1.84	22.3	103	28.9	36.2	48.1	840	1.19	36.6	322
平均值 $\bar{x}_i$	364	1.87	22.4	105	29.0	36.1	47.9	839	1.15	36.7	324
标准偏差 $S_i$	16.17	0.03	0.25	2.77	0.59	2.28	0.97	10.51	0.06	0.69	6.79

相对标准偏差 $RSD\%$	4.4	1.7	1.1	2.6	2.0	6.3	2.0	1.3	4.9	1.9	2.1
标准值	355±15	2.05	22.0±1.7	98.0±7.1	29.4±1.6	34.2±4.3	44.6	819±28	1.4±0.2	33.7±2.1	323±69
相对误差 $RE_i\%$	2.6	-9.0	1.8	7.5	-1.3	5.7	7.5	2.5	-17.9	8.9	0.3
元素及谱线	Pb2203	Sr4077	Ti3372	V_3102	Zn2062	Al3961	Fe2399	K_7664	Na8183	Ca1840	Mg2852
1	31.1	41.6	6013	124	90.0	14.60	6.34	1.54	0.11	0.07	0.61
2	31.6	41.5	5954	123	89.1	14.56	6.30	1.54	0.11	0.06	0.61
3	29.5	41.5	5975	124	97.2	14.33	6.35	1.53	0.11	0.06	0.61
4	30.5	42.2	5787	124	86.5	14.66	6.36	1.71	0.11	0.07	0.61
5	27.8	40.3	5989	120	83.8	14.14	6.11	1.64	0.10	0.06	0.58
6	31.8	41.2	5826	122	91.8	14.39	6.21	1.67	0.11	0.06	0.59
平均值 $\bar{x}_i$	30.4	41.4	5924	123	89.7	14.45	6.28	1.61	0.106	0.06	0.60
标准偏差 $S_i$	1.51	0.60	93.87	1.81	4.61	0.20	0.10	0.08	0.002	0.002	0.01
相对标准偏差 $RSD\%$	5.0	1.5	1.6	1.5	5.1	1.4	1.6	4.7	1.6	2.6	1.7
标准值	33.3±1.3	43.7±2.3	6574±182	116±5	89.3±4.0	14.41±0.07	6.18±0.19	1.70±0.03	0.10±0.001	0.08±0.03	0.61±0.03
相对误差 $RE_i\%$	-8.8	-5.3	-9.9	5.9	0.5	0.3	1.6	-5.6	5.6	-20.4	-1.3
元素及谱线	Ba4554	Be3130	Co2286	Cr2835	Cu3247	La4086	Li6707	Mn2576	Mo2045	Ni2316	P_2136
1	422	1.50	14.1	82.8	31.5	38.5	31.6	592	0.54	30.5	649
2	384	1.57	14.0	83.2	31.3	38.6	31.7	593	0.53	30.4	642
3	387	1.49	14.1	83.2	31.1	38.7	31.9	589	0.56	30.5	636
4	419	1.56	14.0	83.5	31.2	40.0	31.9	593	0.55	30.7	642
5	388	1.53	13.7	84.1	30.7	38.0	31.5	586	0.54	30.5	635
6	399	1.51	13.9	84.8	31.3	39.8	31.6	590	0.55	30.6	642



平均值 $\bar{x}_i$	400	1.53	14.0	83.6	31.2	38.9	31.7	591	0.55	30.5	641
标准偏差 $S_i$	16.69	0.03	0.15	0.74	0.26	0.82	0.13	2.65	0.01	0.08	5.14
相对标准偏差 $RSD\%$	4.2	2.3	1.0	0.89	0.85	2.1	0.41	0.45	2.3	0.28	0.80
标准值	430±18	1.8±0.3	14.4±1.2	85±7	32±2	40±3	30±1	620±20	0.64±0.11	32±2	670±23
相对误差 $RE_i\%$	-7.0	-15.1	-3.0	-1.7	-2.5	-2.7	5.7	-4.7	-14.7	-4.6	-4.3
元素及谱线	Pb2203	Sr4077	Ti3372	V_3102	Zn2062	Al3961	Fe2399	K_7664	Na8183	Ca1840	Mg2852
1	22.2	158	5297	92.0	76.6	10.33	4.75	1.92	1.48	5.31	2.34
2	21.3	160	5342	89.5	76.5	10.32	4.72	1.93	1.47	5.31	2.33
3	21.9	157	5351	90.1	75.9	10.34	4.74	1.93	1.46	5.29	2.33
4	22.0	161	5288	90.4	76.7	10.36	4.72	1.93	1.46	5.31	2.34
5	20.9	162	5268	89.2	75.8	10.24	4.78	1.92	1.45	5.29	2.34
6	20.8	163	5324	88.7	76.5	10.31	4.75	1.93	1.46	5.29	2.34
平均值 $\bar{x}_i$	21.5	160.3	5312	90	76.3	10.32	4.74	1.93	1.46	5.30	2.34
标准偏差 $S_i$	0.61	2.16	32.55	1.16	0.39	0.04	0.02	0.005	0.01	0.01	0.006
相对标准偏差 $RSD\%$	2.8	1.3	0.61	1.3	0.51	0.41	0.52	0.26	0.68	0.18	0.24
标准值	23±3	166±9	5500±160	97±6	78±4	10.58±0.10	4.86±0.07	1.99±0.06	1.44±0.04	5.35±0.09	2.39±0.06
相对误差 $RE_i\%$	-6.5	-3.4	-3.4	-7.2	-2.1	-2.5	-2.4	-3.0	1.7	-1.0	-2.2
元素及谱线	Ba4554	Be3130	Co2286	Cr2835	Cu3247	La4086	Li6707	Mn2576	Mo2045	Ni2316	P_2136
1	452	2.58	15.5	76.9	25.6	34.7	26.6	878	1.53	30.7	724
2	462	2.59	15.9	78.0	25.8	36.8	26.6	895	1.62	29.6	727
3	454	2.72	15.3	80.0	23.6	37.7	26.6	863	1.53	28.5	735
4	458	2.59	15.4	77.6	24.7	36.3	27.2	901	1.52	30.7	730

5	468	2.71	15.4	78.4	24.8	32.9	26.9	884	1.59	29.1	715
6	462	2.65	15.3	79.9	25.0	34.5	26.9	894	1.58	27.7	744
平均值 $\bar{x}_i$	459	2.64	15.5	78.5	24.9	35.5	26.8	886	1.56	29.4	729
标准偏差 $S_i$	5.6	0.1	0.2	1.3	0.8	1.7	0.2	13.8	0.0	1.2	10.1
相对标准偏差 $RSD\%$	1.2	2.3	1.5	1.6	3.1	4.9	0.83	1.6	2.6	4.1	1.4
元素及谱线	Pb2203	Sr4077	Ti3372	V_3102	Zn2062	Al3961	Fe2399	K_7664	Na8183	Ca1840	Mg2852
1	22.8	104	5367	83.4	53.9	13.11	3.71	2.12	1.01	1.48	1.00
2	21.8	106	5361	84.7	55.4	13.04	3.70	2.14	1.02	1.46	0.99
3	21.8	106	5351	84.5	54.7	13.01	3.69	2.13	1.02	1.46	0.99
4	22.7	106	5348	83.9	54.3	12.92	3.69	2.14	1.02	1.46	1.04
5	23.4	107	5344	84.2	54.5	13.09	3.69	2.14	1.02	1.47	1.02
6	22.8	107	5328	83.9	54.6	13.01	3.69	2.14	1.02	1.46	1.00
平均值 $\bar{x}_i$	22.5	106	5350	84	54.6	13.03	3.70	2.14	1.02	1.46	1.01
标准偏差 $S_i$	0.65	1.13	13.62	0.47	0.50	0.07	0.01	0.01	0.005	0.007	0.018
相对标准偏差 $RSD\%$	2.9	1.1	0.25	0.55	0.92	0.52	0.26	0.42	0.47	0.45	1.8
元素及谱线	Ba4554	Be3130	Co2286	Cr2835	Cu3247	La4086	Li6707	Mn2576	Mo2045	Ni2316	P_2136
1	477	1.08	15.1	62.9	30.0	40.6	33.5	657.0	0.54	26.6	507
2	469	1.03	14.9	62.0	29.5	41.7	34.3	636.9	0.56	25.6	516
3	480	1.06	15.1	61.6	29.2	43.2	33.8	629.5	0.46	26.8	489
4	478	1.05	15.5	61.1	28.9	43.0	34.6	634.7	0.63	26.7	501
5	469	1.04	15.0	61.0	30.3	42.7	34.7	637.3	0.61	27.2	492
6	472	1.06	15.8	61.5	30.9	41.7	34.5	634.3	0.64	27.8	496

平均值 $\bar{x}_i$	474	1.05	15.2	61.7	29.8	42.1	34.2	638	0.57	26.8	500
标准偏差 $S_i$	4.60	0.02	0.35	0.71	0.75	0.98	0.49	9.60	0.07	0.70	9.83
相对标准偏差 $RSD\%$	1.0	1.6	2.3	1.2	2.5	2.3	1.4	1.5	11.7	2.6	2.0
元素及谱线	Pb2203	Sr4077	Ti3372	V_3102	Zn2062	Al3961	Fe2399	K_7664	Na8183	Ca1840	Mg2852
1	25.7	129	4661	81.8	68.2	11.03	4.04	1.53	1.27	1.07	1.78
2	24.2	127	4627	84.0	65.9	10.93	3.97	1.60	1.22	1.12	1.84
3	26.0	124	4623	88.0	67.0	11.09	4.02	1.56	1.24	1.06	1.77
4	23.7	131	4626	82.8	64.9	11.03	4.01	1.60	1.30	1.12	1.82
5	25.1	128	4612	82.0	67.1	11.01	4.01	1.58	1.22	1.02	1.80
6	25.9	127	4617	79.6	63.5	10.92	4.01	1.58	1.24	1.04	1.83
平均值 $\bar{x}_i$	25.1	127.8	4628	83	66.1	11.00	4.01	1.57	1.25	1.07	1.81
标准偏差 $S_i$	0.97	2.42	17.27	2.84	1.69	0.06	0.02	0.03	0.03	0.04	0.03
相对标准偏差 $RSD\%$	3.9	1.9	0.37	3.4	2.6	0.58	0.59	1.8	2.5	3.7	1.7

注：元素含量单位为 mg/kg，铝、铁、钾、钠、钙、镁为氧化物-含量单位为%。验证样品依序为 ESS-3、GSD-9、样 1、样 2。

附表 1-3-4 精密度及准确度原始测试数据（电热板）

验证单位：苏州市环境监测中心

验证日期：2012.06.29

元素及谱线	Ba455.4	Be313.0	Co228.6	Cr283.5	Cu324.7	La394.9	Li670.7	Mn257.6	Mo202.0	Ni231.6	P178.2
1	349	1.91	21.7	90.0	29.5	32.6	43.9	799	1.21	33.0	320
2	339	1.90	20.3	89.5	29.7	35.9	44.0	804	1.22	34.1	316
3	331	1.91	19.9	88.4	29.8	34.7	44.3	809	1.21	33.9	322

4	361	1.89	21.4	89.9	30.0	33.9	44.5	802	1.21	34.4	319
5	369	1.89	22.2	89.9	29.9	35.8	44.0	800	1.21	33.6	329
6	347	1.91	20.9	99.6	29.7	33.3	44.0	807	1.22	34.2	325
平均值 $\bar{x}_i$	349	1.90	21.1	91.2	29.8	34.4	44.1	804	1.21	33.9	322
标准偏差 $S_i$	13.76	0.01	0.87	4.15	0.16	1.36	0.23	3.92	0.01	0.49	4.75
相对标准偏差 $RSD\%$	3.9	0.5	4.1	4.6	0.53	3.9	0.51	0.49	0.45	1.5	1.5
标准值	355±15	2.05	22.0±1.7	98.0±7.1	29.4±1.6	34.2±4.3	44.6	819±28	1.4±0.2	33.7±2.1	323±69
相对误差 $RE_i\%$	-1.7	-7.3	-4.3	-6.9	1.3	0.4	-1.0	-1.9	-13.3	0.5	-0.3
元素及谱线	Pb220.3	Sr407.7	Ti337.2	V309.3	Zn213.8	Al396.1	Fe240.4	K766.4	Na589.5	Ca317.9	Mg285.2
1	31.9	42.4	6493	117	91.1	13.63	5.77	1.72	0.11	0.09	0.62
2	32.2	42.2	6518	117	91.7	13.64	5.81	1.73	0.11	0.08	0.61
3	32.0	42.6	6490	119	92.1	13.71	5.79	1.74	0.11	0.08	0.61
4	32.1	42.2	6477	114	92.4	13.73	5.80	1.73	0.11	0.09	0.62
5	31.9	42.5	6505	117	91.8	13.77	5.80	1.73	0.11	0.09	0.61
6	32.2	42.7	6520	118	92.5	13.76	5.80	1.74	0.11	0.09	0.60
平均值 $\bar{x}_i$	32.0	42.4	6501	117	91.9	13.71	5.80	1.73	0.109	0.086	0.61
标准偏差 $S_i$	0.13	0.20	16.99	1.65	0.52	0.06	0.01	0.01	0.0003	0.003	0.007
相对标准偏差 $RSD\%$	0.42	0.47	0.26	1.4	0.56	0.44	0.25	0.49	0.26	3.6	1.2
标准值	33.3±1.3	43.7±2.3	6574±182	116±5	89.3±4.0	14.41±0.07	6.18±0.19	1.70±0.03	0.10±0.001	0.08±0.03	0.61±0.03
相对误差 $RE_i\%$	-3.8	-2.9	-1.1	1.0	3.0	-4.9	-6.2	1.9	8.9	7.0	0.6
元素及谱线	Ba455.4	Be313.0	Co228.6	Cr283.5	Cu324.7	La394.9	Li670.7	Mn257.6	Mo202.0	Ni231.6	P178.2
1	401	1.56	13.9	84.9	31.8	38.1	30.9	591	0.54	30.9	640

2	396	1.55	14.1	84.5	31.1	38.3	31.1	594	0.54	30.8	642
3	398	1.56	13.6	83.6	31.5	38.9	30.7	585	0.55	30.7	635
4	402	1.55	14.0	82.7	31.5	38.0	30.9	596	0.56	30.7	644
5	422	1.56	13.7	82.9	31.7	38.2	31.1	595	0.54	30.8	638
6	406	1.60	14.1	85.0	31.9	38.5	31.1	592	0.53	31.1	643
平均值 $\bar{x}_i$	404	1.56	13.9	83.9	31.6	38.3	31.0	592	0.54	30.8	640
标准偏差 $S_i$	9.40	0.02	0.22	0.99	0.30	0.35	0.17	4.09	0.0	0.17	3.46
相对标准偏差 $RSD\%$	2.3	1.2	1.6	1.2	1.0	0.90	0.56	0.69	2.4	0.55	0.54
标准值	430±18	1.8±0.3	14.4±1.2	85±7	32±2	40±3	30±1	620±20	0.64±0.11	32±2	670±23
相对误差 $RE_i\%$	-6.0	-13.1	-3.3	-1.3	-1.3	-4.2	3.2	-4.5	-15.1	-3.7	-4.4
元素及谱线	Pb220.3	Sr407.7	Ti337.2	V309.3	Zn213.8	Al396.1	Fe240.4	K766.4	Na589.5	Ca317.9	Mg285.2
1	22.5	160	5288	88.3	76.0	10.31	4.77	1.93	1.44	5.30	2.34
2	21.1	164	5322	93.5	77.2	10.34	4.74	1.93	1.44	5.30	2.33
3	21.6	162	5334	91.8	76.8	10.19	4.83	1.93	1.48	5.32	2.33
4	22.4	158	5285	92.5	76.1	10.27	4.77	1.93	1.46	5.32	2.34
5	22.1	165	5280	93.5	76.3	10.25	4.80	1.92	1.47	5.31	2.33
6	21.1	161	5293	91.7	77.3	10.29	4.77	1.94	1.47	5.30	2.33
平均值 $\bar{x}_i$	21.8	162.0	5300	91.9	76.6	10.27	4.78	1.93	1.46	5.31	2.33
标准偏差 $S_i$	0.62	2.42	22.30	1.90	0.56	0.05	0.03	0.005	0.014	0.009	0.007
相对标准偏差 $RSD\%$	2.8	1.5	0.42	2.1	0.73	0.51	0.64	0.26	0.95	0.18	0.31
标准值	23±3	166±9	5500±160	97±6	78±4	10.58±0.10	4.86±0.07	1.99±0.06	1.44±0.04	5.35±0.09	2.39±0.06
相对误差 $RE_i\%$	-5.2	-2.4	-3.6	-5.3	-1.8	-2.9	-1.7	-3.1	1.4	-0.8	-2.3

元素及谱线	Ba455.4	Be313.0	Co228.6	Cr283.5	Cu324.7	La394.9	Li670.7	Mn257.6	Mo202.0	Ni231.6	P178.2
1	458	2.65	14.6	67.8	20.5	31.5	28.2	880	1.51	30.6	756
2	461	2.55	13.8	69.4	20.9	33.3	29.9	854	1.45	30.6	763
3	454	2.60	15.8	69.1	21.7	33.7	31.2	847	1.48	31.8	749
4	455	2.55	15.2	68.3	22.1	36.9	32.5	833	1.47	30.6	740
5	459	2.50	14.7	66.7	22.4	34.9	27.3	866	1.54	31.0	760
6	448	2.50	15.0	67.1	21.6	35.5	34.6	850	1.50	31.0	741
平均值 $\bar{x}_i$	456	2.56	14.9	68.1	21.5	34.3	30.6	855	1.49	30.9	752
标准偏差 $S_i$	4.74	0.06	0.67	1.07	0.72	1.90	2.72	16.33	0.03	0.47	9.85
相对标准偏差 $RSD\%$	1.0	2.3	4.5	1.6	3.3	5.5	8.9	1.9	2.0	1.5	1.3
元素及谱线	Pb220.3	Sr407.7	Ti337.2	V309.3	Zn213.8	Al396.1	Fe240.4	K766.4	Na589.5	Ca317.9	Mg285.2
1	23.0	104	5301	90.5	54.8	13.35	3.67	2.15	1.02	1.46	0.99
2	22.1	112	5273	91.5	55.3	13.26	3.68	2.14	0.97	1.43	0.99
3	23.9	107	5264	90.4	55.5	13.06	3.63	2.14	1.03	1.41	0.98
4	21.6	114	5224	89.8	54.9	13.25	3.62	2.14	0.96	1.40	0.99
5	20.7	101	5264	89.5	54.5	13.10	3.60	2.14	0.98	1.43	0.97
6	21.5	109	5252	89.9	56.0	13.12	3.65	2.17	1.01	1.41	0.98
平均值 $\bar{x}_i$	22.1	108	5263	90.3	55.2	13.19	3.64	2.15	1.00	1.42	0.98
标准偏差 $S_i$	1.15	4.74	25.00	0.73	0.54	0.11	0.03	0.01	0.029	0.023	0.008
相对标准偏差 $RSD\%$	5.2	4.4	0.48	0.81	1.0	0.86	0.84	0.57	2.9	1.6	0.84
元素及谱线	Ba455.4	Be313.0	Co228.6	Cr283.5	Cu324.7	La394.9	Li670.7	Mn257.6	Mo202.0	Ni231.6	P178.2
1	470	1.09	15.8	60.6	32.0	42.3	32.3	668	0.58	26.8	513

2	475	1.10	15.5	60.1	32.4	42.1	32.7	671	0.64	29.7	502
3	462	1.13	15.9	61.0	33.8	45.1	33.7	667	0.57	28.1	502
4	460	1.05	15.9	59.0	32.3	43.3	33.4	660	0.71	27.0	495
5	465	1.10	15.4	60.9	33.4	43.3	34.2	646	0.67	27.4	492
6	457	1.01	15.9	60.8	32.6	46.3	33.3	665	0.59	28.9	502
平均值 $\bar{x}_i$	465	1.08	15.7	60.4	32.7	43.7	33.2	662.8	0.63	28.0	501
标准偏差 $S_i$	6.76	0.04	0.20	0.77	0.69	1.63	0.66	8.84	0.06	1.13	7.17
相对标准偏差 $RSD\%$	1.5	3.9	1.2	1.3	2.1	3.7	2.0	1.3	9.2	4.0	1.4
元素及谱线	Pb220.3	Sr407.7	Ti337.2	V309.3	Zn213.8	Al396.1	Fe240.4	K766.4	Na589.5	Ca317.9	Mg285.2
1	23.7	127	4654	90.6	65.3	10.92	3.97	1.57	1.23	1.13	1.79
2	25.7	122	4694	92.8	62.5	10.97	4.07	1.54	1.27	1.14	1.83
3	24.1	123	4634	85.1	63.6	11.04	3.95	1.54	1.25	1.15	1.83
4	24.6	131	4701	91.1	64.4	10.94	4.04	1.53	1.24	1.13	1.78
5	24.0	129	4697	87.1	62.5	11.01	4.06	1.60	1.28	1.13	1.90
6	25.9	128	4645	90.6	63.9	10.96	4.06	1.60	1.22	1.13	1.79
平均值 $\bar{x}_i$	24.7	127	4671	89.6	63.7	10.97	4.03	1.56	1.25	1.14	1.82
标准偏差 $S_i$	0.92	3.39	29.90	2.87	1.10	0.05	0.05	0.03	0.02	0.009	0.045
相对标准偏差 $RSD\%$	3.7	2.7	0.64	3.2	1.7	0.42	1.3	2.1	1.9	0.76	2.5

注：元素含量单位为 mg/kg，铝、铁、钾、钠、钙、镁为氧化物-含量单位为%。验证样品依序为 ESS-3、GSD-9、样 1、样 2。

附表 1-3-5 精密度及准确度原始测试数据（电热板）

验证单位：淮安市环境监测中心站

验证日期：2008.04.14

元素及谱线	Ba455.403	Be313.042	Co228.615	Cr267.716	Cu324.754	La394.910	Li 670.783	Mn257.610	Mo202.032	Ni231.604	P 213.618
1	335	1.95	20.2	87.0	27.3	33.5	43.2	792	1.44	33.2	316
2	330	1.83	20.6	94.0	28.8	33.6	43.9	801	1.45	33.1	295
3	348	2.00	20.0	91.5	27.6	34.1	44.6	805	1.38	33.1	303
4	327	1.89	19.8	92.7	27.5	33.8	43.9	785	1.52	33.1	287
5	320	2.10	21.5	89.5	28.0	33.5	44.1	810	1.32	33.1	311
6	320	1.82	19.5	92.1	28.3	33.2	44.1	803	1.25	33.1	280
平均值 $\bar{x}_i$	330	1.93	20.3	91.1	27.9	33.6	44.0	799	1.39	33.1	299
标准偏差 $S_i$	10.56	0.11	0.71	2.51	0.56	0.31	0.45	9.18	0.10	0.06	13.92
相对标准偏差 $RSD\%$	3.2	5.6	3.5	2.8	2.0	0.9	1.0	1.1	7.0	0.17	4.7
标准值	355±15	2.05	22.0±1.7	98.0±7.1	29.4±1.6	34.2±4.3	44.6	819±28	1.4±0.2	33.7±2.1	323±69
相对误差 $RE\%$	-7.0	-5.8	-7.9	-7.0	-5.0	-1.7	-1.4	-2.4	-0.5	-1.8	-7.5
元素及谱线	Pb 220.353	Sr 407.771	Ti 334.941	V309.310	Zn 213.857	Al 308.215	Fe234.350	K766.491	Na589.592	Ca396.847	Mg285.213
1	31.5	38.5	6460	117	90.0	12.80	5.57	1.71	0.10	0.08	0.61
2	32.3	39.3	6517	118	90.2	12.77	5.40	1.71	0.10	0.08	0.60
3	32.6	40.5	6443	115	89.4	12.78	5.54	1.72	0.10	0.08	0.61
4	30.1	41.6	6532	117	88.3	12.78	5.56	1.71	0.10	0.08	0.60
5	30.8	39.1	6549	114	89.1	12.77	5.53	1.69	0.10	0.08	0.61
6	30.5	38.9	6493	112	91.8	12.82	5.42	1.70	0.10	0.08	0.61



平均值 $\bar{x}_i$	31.3	39.7	6499	116	89.8	12.79	5.50	1.71	0.10	0.081	0.61
标准偏差 $S_i$	1.01	1.17	41.49	2.26	1.19	0.02	0.07	0.01	0.00	0.001	0.005
相对标准偏差 $RSD\%$	3.2	2.9	0.64	2.0	1.3	0.16	1.3	0.57	1.8	1.7	0.77
标准值	33.3±1.3	43.7±2.3	6574±182	116±5	89.3±4.0	14.41±0.07	6.18±0.19	1.70±0.03	0.10±0.001	0.08±0.03	0.61±0.03
相对误差 $RE_i\%$	-6.0	-9.3	-1.1	-0.4	0.6	-11.3	-10.9	0.4	0.7	1.8	-0.6
元素及谱线	Ba455.403	Be313.042	Co228.615	Cr267.716	Cu324.754	La394.910	Li 670.783	Mn257.610	Mo202.032	Ni231.604	P 213.618
1	435	1.7	14.3	83.1	32	39.00	32	616	0.54	31	646
2	413	1.6	14.4	80.6	30	37.15	30	599	0.54	31	649
3	427	1.6	13.5	83.6	30	37.28	32	604	0.53	31	654
4	413	1.8	13.6	83.4	31	37.15	32	614	0.54	31	653
5	430	1.7	13.8	83.8	31	38.33	32	617	0.54	31	653
6	406	1.5	13.6	79.6	31	39.00	30	601	0.54	31	661
平均值 $\bar{x}_i$	421	1.65	13.9	82.4	30.9	38.0	31.2	608	0.54	30.9	653
标准偏差 $S_i$	11.57	0.10	0.40	1.80	0.65	0.90	0.89	8.09	0.002	0.29	5.08
相对标准偏差 $RSD\%$	2.8	6.1	2.9	2.2	2.1	2.4	2.9	1.3	0.38	0.92	0.78
标准值	430±18	1.8±0.3	14.4±1.2	85±7	32±2	40±3	30±1	620±20	0.64±0.11	32±2	670±23
相对误差 $RE_i\%$	-2.2	-8.5	-3.7	-3.1	-3.4	-5.0	4.1	-1.9	-16.1	-3.5	-2.6
元素及谱线	Pb 220.353	Sr 407.771	Ti 334.941	V309.310	Zn 213.857	Al 308.215	Fe234.350	K766.491	Na589.592	Ca396.847	Mg285.213
1	21	161	5271	92	76.5	10.30	4.70	1.94	1.44	5.31	2.35
2	20	161	5292	92	76.1	10.28	4.65	1.91	1.46	5.28	2.35
3	20	168	5317	90	77.3	10.23	4.64	1.92	1.45	5.28	2.34
4	21	161	5332	91	77.4	10.26	4.68	1.93	1.46	5.30	2.36

5	21	161	5284	90	77.3	10.40	4.70	1.94	1.45	5.30	2.37
6	22	162	5303	91	76.0	10.34	4.66	1.93	1.44	5.31	2.35
平均值 $\bar{x}_i$	21.0	162.1	5300	91	76.8	10.30	4.67	1.93	1.451	5.295	2.35
标准偏差 $S_i$	0.75	2.72	22.27	0.81	0.66	0.06	0.03	0.01	0.008	0.01	0.01
相对标准偏差 $RSD\%$	3.6	1.7	0.42	0.89	0.86	0.59	0.57	0.74	0.52	0.25	0.53
标准值	23±3	166±9	5500±160	97±6	78±4	10.58±0.10	4.86±0.07	1.99±0.06	1.44±0.04	5.35±0.09	2.39±0.06
相对误差 $RE_i\%$	-8.8	-2.4	-3.6	-6.2	-1.6	-2.6	-3.9	-3.1	0.8	-1.0	-1.6
元素及谱线	Ba455.403	Be313.042	Co228.615	Cr267.716	Cu324.754	La394.910	Li 670.783	Mn257.610	Mo202.032	Ni231.604	P 213.618
1	452	2.53	15.7	70.7	23.2	35.8	29.6	845	1.57	32.3	767
2	446	2.65	15.7	70.7	23.1	34.7	33.0	841	1.42	31.8	776
3	452	2.46	16.2	70.1	23.9	37.2	25.3	836	1.51	32.4	776
4	445	2.51	15.4	70.6	22.4	32.3	30.0	861	1.40	31.3	775
5	462	2.45	16.4	69.2	23.2	31.1	27.4	840	1.49	31.9	783
6	450	2.50	14.1	71.4	24.0	37.8	28.5	837	1.45	32.4	783
平均值 $\bar{x}_i$	451	2.52	15.6	70.5	23.3	34.8	29.0	843	1.47	32.0	777
标准偏差 $S_i$	6.12	0.07	0.81	0.74	0.59	2.67	2.60	9.46	0.06	0.44	5.83
相对标准偏差 $RSD\%$	1.4	2.9	5.2	1.0	2.5	7.7	9.0	1.1	4.2	1.4	0.75
元素及谱线	Pb 220.353	Sr 407.771	Ti 334.941	V309.310	Zn 213.857	Al 308.215	Fe234.350	K766.491	Na589.592	Ca396.847	Mg285.213
1	24.0	105	5320	95.7	56.5	13.42	3.79	2.12	1.01	1.49	0.98
2	22.4	99	5334	94.5	55.4	13.23	3.71	2.20	0.99	1.47	0.98
3	21.8	102	5294	93.6	57.8	13.15	3.68	2.16	0.95	1.47	1.03
4	22.1	105	5246	94.8	57.5	13.09	3.67	2.17	1.06	1.45	0.99

5	22.5	103	5285	92.2	56.5	13.09	3.67	2.18	0.97	1.46	1.02
6	21.4	106	5252	94.5	56.3	13.08	3.67	2.19	1.01	1.46	1.04
平均值 $\bar{x}_i$	22.4	103	5288	94.2	56.7	13.18	3.70	2.17	1.00	1.47	1.01
标准偏差 $S_i$	0.88	2.72	35.17	1.19	0.90	0.13	0.05	0.03	0.04	0.01	0.03
相对标准偏差 $RSD\%$	3.9	2.6	0.67	1.3	1.6	1.0	1.3	1.2	4.0	0.78	2.6
元素及谱线	Ba455.403	Be313.042	Co228.615	Cr267.716	Cu324.754	La394.910	Li 670.783	Mn257.610	Mo202.032	Ni231.604	P 213.618
1	490	1.01	16.7	61.0	32.3	41.8	38.6	664	0.69	25.9	482
2	482	0.97	16.7	60.8	32.1	42.5	39.9	654	0.54	26.6	499
3	485	1.00	16.6	59.9	32.8	41.0	35.2	660	0.53	27.4	490
4	494	1.00	16.6	62.1	31.9	41.7	34.5	650	0.57	26.5	516
5	500	1.00	17.3	60.1	31.4	39.8	27.4	662	0.62	27.6	507
6	484	1.00	15.7	60.6	33.1	40.0	32.7	656	0.59	26.2	492
平均值 $\bar{x}_i$	489	1.00	16.6	60.7	32.3	41.1	34.7	658	0.59	26.7	498
标准偏差 $S_i$	6.92	0.01	0.53	0.77	0.62	1.08	4.47	4.96	0.06	0.66	12.13
相对标准偏差 $RSD\%$	1.4	1.4	3.2	1.3	1.9	2.6	12.9	0.75	10.0	2.5	2.4
元素及谱线	Pb 220.353	Sr 407.771	Ti 334.941	V309.310	Zn 213.857	Al 308.215	Fe234.350	K766.491	Na589.592	Ca396.847	Mg285.213
1	23.4	131	4632	87.3	62.5	10.98	4.07	1.56	1.22	1.08	1.76
2	24.4	124	4657	81.5	66.5	11.06	3.97	1.61	1.23	1.13	1.80
3	23.9	132	4693	89.4	65.6	10.93	3.97	1.55	1.25	1.12	1.79
4	24.2	129	4629	84.9	64.3	11.01	3.95	1.54	1.28	1.11	1.84
5	23.4	125	4679	86.9	65.2	10.98	4.01	1.60	1.28	1.15	1.82
6	22.9	125	4634	85.1	63.6	10.06	4.04	1.54	1.26	1.12	1.77

平均值 $\bar{x}_i$	23.7	128	4654	85.8	64.6	10.84	4.00	1.57	1.25	1.12	1.80
标准偏差 $S_i$	0.56	3.75	27.19	2.67	1.46	0.38	0.05	0.03	0.02	0.02	0.03
相对标准偏差 $RSD\%$	2.4	2.9	0.58	3.1	2.3	3.5	1.1	2.0	1.9	2.1	1.7

注：元素含量单位为 mg/kg，铝、铁、钾、钠、钙、镁为氧化物-含量单位为%。验证样品依序为 ESS-3、GSD-9、样 1、样 2。

附表 1-3-6 精密度及准确度原始测试数据（电热板）

验证单位：江苏省环境监测中心

元素及谱线	Ba455.403	Be313.042	Co228.615	Cr267.716	Cu324.754	La394.910	Li 670.783	Mn257.610	Mo202.032	Ni231.604	P 213.618
1	353	1.94	22.0	96.8	29.7	36.3	44.3	812	1.22	32.9	324
2	351	1.91	21.1	97.5	29.6	34.9	44.6	797	1.22	33.6	320
3	348	1.99	21.4	95.4	30.0	33.0	44.1	803	1.19	33.8	330
4	359	2.03	19.8	96.2	29.7	34.7	44.2	806	1.21	33.3	328
5	350	2.00	21.5	99.9	29.9	33.6	44.2	808	1.22	32.9	331
6	349	2.02	19.8	95.9	29.9	34.1	44.7	800	1.22	33.0	325
平均值 $\bar{x}_i$	352	1.98	20.9	96.9	29.8	34.4	44.3	804	1.21	33.2	327
标准偏差 $S_i$	3.89	0.05	0.95	1.62	0.15	1.16	0.25	5.50	0.01	0.40	4.19
相对标准偏差 $RSD\%$	1.1	2.4	4.6	1.7	0.52	3.4	0.56	0.68	1.0	1.2	1.3
标准值	355±15	2.05	22.0±1.7	98.0±7.1	29.4±1.6	34.2±4.3	44.6	819±28	1.4±0.2	33.7±2.1	323±69
相对误差 $RE_i\%$	-0.9	-3.4	-4.8	-1.1	1.3	0.7	-0.6	-1.8	-13.4	-1.3	1.1
元素及谱线	Pb 220.353	Sr 407.771	Ti 334.941	V309.310	Zn 213.857	Al 308.215	Fe234.350	K766.491	Na589.592	Ca396.847	Mg285.213
1	32.1	41.7	6488	116	91.8	13.80	5.89	1.69	0.11	0.09	0.61
2	31.9	42.2	6462	114	92.2	13.66	5.89	1.67	0.11	0.09	0.61

3	32.0	42.3	6476	112	92.2	13.76	5.87	1.68	0.10	0.08	0.62
4	32.1	42.7	6490	114	92.3	13.80	5.86	1.69	0.10	0.08	0.62
5	32.0	43.0	6490	114	91.7	13.83	5.87	1.68	0.11	0.08	0.62
6	31.9	41.9	6492	112	92.2	13.66	5.88	1.67	0.11	0.08	0.61
平均值 $\bar{x}_i$	32.0	42.3	6483	114	92.1	13.75	5.88	1.68	0.106	0.08	0.62
标准偏差 $S_i$	0.07	0.49	11.89	1.52	0.24	0.07	0.01	0.01	0.005	0.002	0.005
相对标准偏差 $RSD\%$	0.21	1.2	0.18	1.3	0.26	0.54	0.23	0.58	4.4	2.5	0.81
标准值	33.3±1.3	43.7±2.3	6574±182	116±5	89.3±4.0	14.41±0.07	6.18±0.19	1.70±0.03	0.10±0.001	0.08±0.03	0.61±0.03
相对误差 $RE_i\%$	-3.9	-3.2	-1.4	-2.0	3.1	-4.6	-4.9	-1.3	6.2	5.7	0.9
元素及谱线	Ba455.403	Be313.042	Co228.615	Cr267.716	Cu324.754	La394.910	Li 670.783	Mn257.610	Mo202.032	Ni231.604	P 213.618
1	414	1.70	14.0	83.0	31.5	37.3	30.7	608	0.56	31.4	653
2	424	1.71	14.8	82.8	31.1	39.8	31.4	614	0.57	31.0	652
3	414	1.81	14.2	82.3	30.6	38.8	31.1	617	0.55	31.4	653
4	407	1.69	13.6	84.3	31.5	38.0	30.3	605	0.57	30.9	658
5	425	1.62	13.9	84.6	31.0	38.5	29.8	608	0.56	30.9	653
6	418	1.61	14.2	82.1	32.0	39.3	30.2	614	0.56	31.1	659
平均值 $\bar{x}_i$	417	1.69	14.1	83.2	31.3	38.6	30.6	611	0.56	31.1	655
标准偏差 $S_i$	6.55	0.07	0.40	1.04	0.50	0.90	0.60	4.70	0.00	0.24	3.08
相对标准偏差 $RSD\%$	1.6	4.3	2.9	1.2	1.6	2.3	2.0	0.77	0.81	0.76	0.47
标准值	430±18	1.8±0.3	14.4±1.2	85±7	32±2	40±3	30±1	620±20	0.64±0.11	32±2	670±23
相对误差 $RE_i\%$	-3.0	-6.2	-2.1	-2.1	-2.3	-3.5	2.0	-1.5	-12.3	-2.8	-2.3
元素及谱线	Pb 220.353	Sr 407.771	Ti 334.941	V309.310	Zn 213.857	Al 308.215	Fe234.350	K766.491	Na589.592	Ca396.847	Mg285.213

1	21.2	161	5328	89.8	75.8	10.29	4.72	1.93	1.45	5.32	2.35
2	21.2	163	5338	91.5	78.3	10.34	4.75	1.94	1.46	5.29	2.35
3	20.7	163	5398	89.9	77.2	10.42	4.78	1.94	1.47	5.31	2.37
4	21.3	162	5292	94.6	75.9	10.36	4.73	1.93	1.45	5.30	2.36
5	21.6	161	5342	91.4	76.1	10.33	4.72	1.93	1.46	5.33	2.35
6	20.4	160	5296	94.0	76.8	10.38	4.75	1.93	1.47	5.34	2.35
平均值 $\bar{x}_i$	21.1	161	5332	91.9	76.7	10.35	4.74	1.93	1.46	5.32	2.35
标准偏差 $S_i$	0.44	1.13	38.42	2.03	0.98	0.04	0.02	0.01	0.009	0.020	0.007
相对标准偏差 $RSD\%$	2.1	0.70	0.72	2.2	1.3	0.43	0.51	0.26	0.61	0.38	0.29
标准值	23±3	166±9	5500±160	97±6	78±4	10.58±0.10	4.86±0.07	1.99±0.06	1.44±0.04	5.35±0.09	2.39±0.06
相对误差 $RE_i\%$	-8.4	-2.7	-3.0	-5.3	-1.7	-2.1	-2.5	-2.8	1.5	-0.6	-1.5
元素及谱线	Ba455.403	Be313.042	Co228.615	Cr267.716	Cu324.754	La394.910	Li 670.783	Mn257.610	Mo202.032	Ni231.604	P 213.618
1	450	2.44	15.4	73.9	22.4	34.6	28.5	868	1.44	29.7	759
2	461	2.58	16.2	74.2	24.4	34.7	28.3	868	1.48	28.7	764
3	465	2.63	16.0	72.1	24.2	33.1	28.7	867	1.52	31.2	760
4	461	2.47	16.2	72.7	24.1	32.1	28.7	864	1.49	30.4	764
5	470	2.41	16.6	74.2	22.1	33.0	28.5	864	1.52	29.7	767
6	466	2.4	16.3	73.9	22.9	33.9	29.0	861	1.46	32.5	760
平均值 $\bar{x}_i$	462	2.49	16.1	73.5	23.3	33.6	28.6	865	1.48	30.4	762
标准偏差 $S_i$	7.00	0.09	0.39	0.89	0.99	1.01	0.24	2.82	0.03	1.33	3.05
相对标准偏差 $RSD\%$	1.5	3.8	2.4	1.2	4.3	3.0	0.84	0.33	2.2	4.4	0.40
元素及谱线	Pb 220.353	Sr 407.771	Ti 334.941	V309.310	Zn 213.857	Al 308.215	Fe234.350	K766.491	Na589.592	Ca396.847	Mg285.213

1	22.0	98.3	5299	93.9	53.3	13.18	3.69	2.14	1.01	1.47	1.03
2	22.8	99.6	5309	93.3	55.3	13.19	3.61	2.14	0.99	1.46	0.98
3	23.7	100	5313	94.9	54.3	13.21	3.69	2.14	1.04	1.48	1.04
4	22.6	100	5266	92.5	55.4	13.21	3.65	2.13	1.04	1.47	0.99
5	24.2	101	5306	94.2	55.1	13.21	3.68	2.14	1.03	1.46	0.99
6	23.3	99.3	5302	91.9	55.3	13.21	3.68	2.14	1.02	1.47	1.02
平均值 $\bar{x}_i$	23.1	99.7	5299	93	54.8	13.20	3.67	2.14	1.022	1.467	1.01
标准偏差 $S_i$	0.81	0.83	17.02	1.10	0.84	0.01	0.03	0.003	0.02	0.008	0.02
相对标准偏差 $RSD\%$	3.5	0.83	0.32	1.2	1.5	0.09	0.86	0.16	2.2	0.53	2.5
元素及谱线	Ba455.403	Be313.042	Co228.615	Cr267.716	Cu324.754	La394.910	Li 670.783	Mn257.610	Mo202.032	Ni231.604	P 213.618
1	460	0.99	15.7	61.8	31.6	41.1	35.1	657	0.59	26.7	492
2	471	1.00	16.9	61.7	31.2	40.6	35.0	663	0.60	25.9	500
3	461	1.05	16.2	61.4	30.7	40.8	35.1	647	0.63	26.1	507
4	453	0.95	15.5	59.0	31.6	39.3	35.2	654	0.63	26.1	512
5	472	1.04	16.0	63.1	31.1	38.6	34.9	658	0.56	26.5	489
6	465	1.09	16.2	61.2	32.1	35.3	35.0	663	0.57	26.9	498
平均值 $\bar{x}_i$	464	1.02	16.1	61.3	31.4	39.3	35.1	657	0.60	26.4	499
标准偏差 $S_i$	7.27	0.05	0.50	1.33	0.50	2.18	0.10	6.10	0.03	0.40	8.38
相对标准偏差 $RSD\%$	1.6	5.0	3.1	2.2	1.6	5.6	0.30	0.93	4.7	1.5	1.7
元素及谱线	Pb 220.353	Sr 407.771	Ti 334.941	V309.310	Zn 213.857	Al 308.215	Fe234.350	K766.491	Na589.592	Ca396.847	Mg285.213
1	22.6	130	4665	86.3	65.2	11.09	4.05	1.60	1.22	1.14	1.82
2	23.9	131	4671	89.8	64.5	10.94	3.95	1.53	1.26	1.15	1.76

3	24.1	124	4713	79.4	67.5	11.12	3.94	1.57	1.27	1.09	1.80
4	21.4	131	4640	80.4	64.9	10.96	4.03	1.56	1.21	1.14	1.80
5	23.5	128	4695	77.7	66.5	11.03	4.05	1.57	1.23	1.13	1.78
6	23.6	123	4643	79.9	65.1	10.95	3.92	1.58	1.21	1.15	1.79
平均值 $\bar{x}_i$	23.2	128	4671	82.3	65.6	11.02	3.99	1.57	1.235	1.13	1.79
标准偏差 $S_i$	1.01	3.43	28.83	4.72	1.14	0.08	0.06	0.02	0.03	0.02	0.02
相对标准偏差 $RSD\%$	4.4	2.7	0.62	5.7	1.7	0.70	1.5	1.4	2.1	2.0	1.1

注：元素含量单位为 mg/kg，铝、铁、钾、钠、钙、镁为氧化物-含量单位为%。验证样品依序为 ESS-3、GSD-9、样 1、样 2。

附表 1-3-7 精密度及准确度原始测试数据（微波消解）

验证单位：中国地质调查局南京地调中心（南京地质矿产研究所）

验证日期：2008.02.18

元素及谱线	Ba455.4	Be313.0	Co228.6	Cr283.5	Cu324.7	La394.9	Li670.7	Mn257.6	Mo202.0	Ni231.6	P178.2
1	632	2.40	13.7	58.8	20.8	32.3	29.2	1079	0.46	29.8	402
2	635	2.31	13.7	58.4	21.8	38.0	29.1	1083	0.47	29.8	398
3	632	2.36	14.1	58.4	20.9	38.8	29.3	1077	0.46	28.8	395
4	618	2.28	14.8	56.8	21.2	38.0	29.6	1083	0.47	27.8	400
5	626	2.28	14.9	58.9	21.1	36.2	29.3	1083	0.46	28.3	402
6	614	2.30	14.3	57.9	20.6	36.9	29.7	1080	0.46	29.6	402
平均值 $\bar{x}_i$	626	2.32	14.2	58.2	21.1	36.7	29.4	1081	0.46	29.0	400
标准偏差 $S_i$	8.52	0.05	0.53	0.79	0.42	2.34	0.22	2.70	0.005	0.83	2.95
相对标准偏差 $RSD\%$	1.4	2.2	3.7	1.4	2.0	6.4	0.75	0.25	1.0	2.9	0.74



标准值	618±24	2.55	14.8±0.7	57.2±4.2	20.9±0.8	35.7±2.5	29.0	1097±27	0.54±0.08	29.6±1.8	410±73
相对误差 $RE_i\%$	1.3	-8.9	-3.9	1.8	0.8	2.8	1.2	-1.5	-14.1	-2.0	-2.5
元素及谱线	Pb220.3	Sr407.7	Ti337.2	V309.3	Zn213.8	Al396.1	Fe240.4	K766.4	Na589.5	Ca317.9	Mg285.2
1	20.8	231	4219	78.4	56.8	13.30	3.98	2.56	2.20	3.45	1.29
2	21.0	231	4114	78.6	57.1	13.25	3.96	2.57	2.22	3.45	1.31
3	21.5	231	4259	76.3	56.9	13.28	3.86	2.57	2.21	3.43	1.31
4	21.2	225	4218	76.4	57.3	13.27	3.79	2.57	2.22	3.47	1.27
5	20.7	230	4132	78.2	56.6	13.08	3.96	2.56	2.21	3.43	1.29
6	21.1	227	4204	76.0	57.3	13.16	3.97	2.56	2.22	3.49	1.29
平均值 $\bar{x}_i$	21.0	229	4191	77.3	57.0	13.22	3.92	2.57	2.21	3.46	1.29
标准偏差 $S_i$	0.27	2.36	56.15	1.20	0.29	0.09	0.08	0.01	0.008	0.02	0.02
相对标准偏差 $RSD\%$	1.3	1.0	1.3	1.6	0.52	0.65	2.0	0.21	0.37	0.68	1.2
标准值	23.6±1.2	225±11	4320±194	77.5±3.1	55.2±3.4	13.42±0.04	4.14±0.09	2.61±0.06	2.12±0.03	3.50±0.08	1.32±0.06
相对误差 $RE_i\%$	-10.8	1.9	-3.0	-0.3	3.3	-1.5	-5.3	-1.7	4.4	-1.2	-2.1
元素及谱线	Ba455.4	Be313.0	Co228.6	Cr283.5	Cu324.7	La394.9	Li670.7	Mn257.6	Mo202.0	Ni231.6	P178.2
1	510	1.93	13.4	72.7	23.4	36.5	42.1	499	0.60	31.2	645
2	513	1.98	13.5	70.8	23.3	37.2	41.0	497	0.50	30.7	640
3	511	1.83	13.6	70.1	23.9	36.1	43.5	497	0.40	31.3	641
4	501	1.83	13.2	70.7	22.7	35.9	38.6	497	0.52	30.2	639
5	509	1.93	13.7	71.0	23.4	36.4	37.4	496	0.33	30.3	646
6	509	2.14	12.5	71.4	24.0	36.4	44.1	495	0.33	31.3	645
平均值 $\bar{x}_i$	509	1.94	13.3	71.1	23.4	36.4	41.1	497	0	30.8	643

标准偏差 $S_i$	3.88	0.12	0.43	0.88	0.47	0.45	2.67	1.48	0.11	0.50	3.00
相对标准偏差 $RSD\%$	0.76	6.0	3.2	1.2	2.0	1.2	6.5	0.30	24.5	1.6	0.47
标准值	520±43	2.2±0.1	14±2	75±5	25±3	38±2	38±2	520±24	0.4±0.1	33±3	670±23
相对误差 $RE_i\%$	-2.1	-11.8	-4.9	-5.2	-6.2	-4.1	8.2	-4.5	12.0	-6.6	-4.1
元素及谱线	Pb220.3	Sr407.7	Ti337.2	V309.3	Zn213.8	Al396.1	Fe240.4	K766.4	Na589.5	Ca317.9	Mg285.2
1	23.0	167	3975	89.5	64.3	13.07	4.57	1.93	1.29	5.01	1.51
2	22.4	166	3963	88.4	63.1	13.18	4.58	1.91	1.28	4.95	1.50
3	21.8	168	3956	87.6	65.8	13.11	4.55	1.93	1.27	4.95	1.50
4	22.1	167	3954	88.3	65.5	13.16	4.54	1.92	1.27	4.90	1.50
5	22.4	168	3948	86.5	64.4	13.12	4.54	1.97	1.27	4.93	1.50
6	21.4	168	3946	88.3	64.1	13.12	4.54	1.92	1.27	4.91	1.50
平均值 $\bar{x}_i$	22.2	167	3957	88.1	64.5	13.13	4.55	1.93	1.28	4.94	1.50
标准偏差 $S_i$	0.55	0.73	10.39	0.99	0.99	0.04	0.02	0.02	0.006	0.04	0.004
相对标准偏差 $RSD\%$	2.5	0.44	0.26	1.1	1.5	0.29	0.37	1.1	0.49	0.78	0.29
标准值	25±3	172±9	4240±230	90±12	61±5	13.28±0.12	4.8±0.1	1.98±0.05	1.28±0.05	5.0±0.1	1.52±0.18
相对误差 $RE_i\%$	-11.3	-2.7	-6.7	-2.1	5.8	-1.2	-5.1	-2.5	-0.4	-1.2	-1.2
元素及谱线	Ba455.4	Be313.0	Co228.6	Cr283.5	Cu324.7	La394.9	Li670.7	Mn257.6	Mo202.0	Ni231.6	P178.2
1	376	1.63	17.9	64.5	35.2	32.5	31.6	629	1.33	37.7	832
2	369	1.53	17.7	70.8	36.5	36.4	32.0	613	1.24	38.8	809
3	359	1.59	16.8	68.4	35.9	35.3	30.9	614	1.46	37.2	818
4	360	1.57	17.6	61.6	35.0	36.9	32.1	616	1.42	38.4	827
5	378	1.61	17.4	67.8	36.6	33.7	31.5	616	1.33	39.3	807

6	366	1.57	16.2	66.0	35.9	34.8	31.8	625	1.39	37.9	798
平均值 $\bar{x}_i$	368	1.58	17.3	66.5	35.8	34.9	31.6	619	1.36	38.2	815
标准偏差 $S_i$	7.99	0.04	0.64	3.24	0.67	1.66	0.44	6.50	0.08	0.76	12.80
相对标准偏差 $RSD\%$	2.2	2.4	3.7	4.9	1.9	4.7	1.4	1.1	5.7	2.0	1.6
元素及谱线	Pb220.3	Sr407.7	Ti337.2	V309.3	Zn213.8	Al396.1	Fe240.4	K766.4	Na589.5	Ca317.9	Mg285.2
1	21.3	154	3846	86.3	110	11.72	4.74	1.57	1.09	1.68	1.32
2	20.7	136	3953	90.0	104	12.01	4.71	1.57	1.08	1.58	1.24
3	21.5	145	3904	87.5	98.6	12.49	4.70	1.56	1.06	1.62	1.31
4	20.6	149	3981	86.1	108	12.59	4.71	1.56	1.05	1.64	1.32
5	20.6	141	3933	88.0	104	12.02	4.70	1.57	1.09	1.64	1.28
6	20.5	164	3895	90.5	108	11.98	4.69	1.56	1.08	1.67	1.33
平均值 $\bar{x}_i$	20.9	148	3918	88.1	106	12.14	4.71	1.56	1.07	1.64	1.30
标准偏差 $S_i$	0.42	10.04	47.59	1.84	4.22	0.33	0.02	0.004	0.02	0.03	0.03
相对标准偏差 $RSD\%$	2.0	6.8	1.2	2.1	4.0	2.8	0.36	0.27	1.6	2.1	2.6
元素及谱线	Ba455.4	Be313.0	Co228.6	Cr283.5	Cu324.7	La394.9	Li670.7	Mn257.6	Mo202.0	Ni231.6	P178.2
1	464	1.72	13.9	82.3	20.4	25.7	29.3	555	0.45	29.9	659
2	460	1.84	13.6	79.6	20.2	27.3	28.6	534	0.49	29.2	666
3	446	1.78	13.1	81.4	21.7	26.6	26.9	532	0.54	28.9	643
4	456	1.84	13.8	81.1	20.6	25.9	26.4	524	0.47	29.3	649
5	452	1.89	12.8	80.5	21.6	26.6	27.3	531	0.42	30.3	651
6	461	1.65	12.2	83.3	22.3	25.8	26.6	522	0.39	30.1	657
平均值 $\bar{x}_i$	456	1.79	13.2	81.4	21.1	26.3	27.5	533	0.46	29.6	654

标准偏差 $S_i$	6.66	0.09	0.64	1.31	0.84	0.60	1.17	11.76	0.05	0.57	8.02
相对标准偏差 $RSD\%$	1.5	4.9	4.9	1.6	4.0	2.3	4.3	2.2	11.5	1.9	1.2
元素及谱线	Pb220.3	Sr407.7	Ti337.2	V309.3	Zn213.8	Al396.1	Fe240.4	K766.4	Na589.5	Ca317.9	Mg285.2
1	33.1	169	3155	80.7	69.7	10.91	3.51	2.00	1.22	1.43	1.19
2	33.7	190	3096	81.9	62.2	10.82	3.48	2.09	1.21	1.42	1.17
3	34.3	196	3214	80.8	68.4	10.78	3.47	2.06	1.21	1.41	1.17
4	32.6	174	3068	81.5	64.2	10.73	3.48	2.05	1.22	1.43	1.14
5	32.5	178	3200	79.8	70.9	10.76	3.50	2.08	1.27	1.42	1.14
6	33.5	171	3175	79.9	60.3	10.88	3.48	2.07	1.25	1.44	1.15
平均值 $\bar{x}_i$	33.3	180	3151	80.8	66.0	10.8	3.49	2.05	1.23	1.43	1.16
标准偏差 $S_i$	0.69	10.78	58.03	0.84	4.33	0.07	0.02	0.03	0.02	0.01	0.02
相对标准偏差 $RSD\%$	2.1	6.0	1.8	1.0	6.6	0.65	0.44	1.6	2.0	0.69	1.6

注：元素含量单位为 mg/kg，铝、铁、钾、钠、钙、镁为氧化物-含量单位为%。验证样品依序为 ESS-1、GSS-9、样 3、样 4。

附表 1-3-8 精密度及准确度原始测试数据（微波消解）

验证单位：江苏省理化测试中心

验证日期：2010.11.8

元素及谱线	Ba455.403	Be313.042	Co228.615	Cr267.716	Cu324.754	La394.910	Li 670.783	Mn257.610	Mo202.032	Ni231.604	P 213.618
1	625	2.41	14.2	59.2	21.3	37.1	29.3	1080	0.41	29.0	398
2	635	2.26	14.2	59.1	20.9	32.0	29.0	1086	0.45	27.4	398
3	623	2.35	13.2	58.8	20.9	33.1	29.2	1092	0.44	29.1	402
4	627	2.31	13.6	57.7	21.6	33.9	29.6	1086	0.45	29.4	404

5	634	2.27	14.2	59.1	20.8	33.0	29.2	1089	0.46	28.7	402
6	630	2.46	13.6	59.6	20.6	36.7	29.0	1087	0.45	27.7	404
平均值 $\bar{x}_i$	629	2.34	13.8	58.9	21.0	34.3	29.2	1087	0.44	28.6	401
标准偏差 $S_j$	4.95	0.08	0.44	0.65	0.37	2.11	0.23	3.89	0.02	0.80	2.83
相对标准偏差 $RSD\%$	0.79	3.5	3.2	1.1	1.7	6.1	0.78	0.36	3.8	2.8	0.71
标准值	618±24	2.55	14.8±0.7	57.2±4.2	20.9±0.8	35.7±2.5	29.0	1097±27	0.54±0.08	29.6±1.8	410±73
相对误差 $RE_i\%$	1.7	-8.1	-6.7	3.0	0.6	-3.9	0.8	-0.9	-17.7	-3.5	-2.1
元素及谱线	Pb 220.353	Sr 407.771	Ti 334.941	V309.310	Zn 213.857	Al 308.215	Fe234.350	K766.491	Na589.592	Ca396.847	Mg285.213
1	21.5	231	4245	76.4	56.8	13.34	3.96	2.56	2.17	3.40	1.29
2	21.1	231	4209	78.6	56.8	13.02	3.97	2.56	2.17	3.44	1.39
3	21.1	231	4219	78.0	56.8	13.22	4.04	2.55	2.16	3.44	1.27
4	21.2	226	4121	77.7	57.3	13.30	3.93	2.56	2.17	3.44	1.28
5	21.4	231	4239	75.9	56.7	13.31	3.89	2.56	2.16	3.46	1.30
6	20.8	224	4188	80.7	56.9	13.18	3.90	2.56	2.16	3.47	1.32
平均值 $\bar{x}_i$	21.2	229	4204	77.9	56.9	13.23	3.95	2.56	2.16	3.44	1.31
标准偏差 $S_j$	0.24	3.07	45.38	1.71	0.24	0.12	0.05	0.003	0.007	0.03	0.04
相对标准偏差 $RSD\%$	1.1	1.3	1.1	2.2	0.42	0.91	1.4	0.13	0.33	0.73	3.3
标准值	23.6±1.2	225±11	4320±194	77.5±3.1	55.2±3.4	13.42±0.04	4.14±0.09	2.61±0.06	2.12±0.03	3.50±0.08	1.32±0.06
相对误差 $RE_i\%$	-10.3	1.7	-2.7	0.5	3.0	-1.4	-4.6	-1.9	2.1	-1.7	-1.1
元素及谱线	Ba455.403	Be313.042	Co228.615	Cr267.716	Cu324.754	La394.910	Li 670.783	Mn257.610	Mo202.032	Ni231.604	P 213.618
1	514	1.81	13.3	74.8	23.9	36.8	34.9	499	0.45	31.7	645
2	510	1.78	13.7	72.4	24.0	37.2	34.2	498	0.46	32.5	641

3	514	1.86	13.4	71.9	23.6	36.3	31.2	498	0.43	31.7	642
4	509	1.86	13.8	71.8	22.7	35.4	33.8	494	0.55	32.1	647
5	512	1.80	13.5	72.2	23.3	36.2	34.5	496	0.46	32.3	648
6	512	1.76	13.2	71.9	22.7	35.2	38.2	495	0.36	31.9	647
平均值 $\bar{x}_i$	512	1.81	13.5	72.5	23.4	36.2	34.5	497	0.45	32.0	645
标准偏差 $S_i$	2.22	0.04	0.21	1.14	0.59	0.77	2.25	2.04	0.06	0.34	2.85
相对标准偏差 $RSD\%$	0.43	2.4	1.6	1.6	2.5	2.1	6.5	0.41	14.1	1.0	0.44
标准值	520±43	2.2±0.1	14±2	75±5	25±3	38±2	38±2	520±24	0.4±0.1	33±3	670±23
相对误差 $RE_i\%$	-1.6	-17.7	-3.6	-3.4	-6.6	-4.8	-9.3	-4.5	12.5	-2.9	-3.7
元素及谱线	Pb 220.353	Sr 407.771	Ti 334.941	V 309.310	Zn 213.857	Al 308.215	Fe 234.350	K 766.491	Na 589.592	Ca 396.847	Mg 285.213
1	23.6	161	3927	90.6	63.0	13.41	4.52	1.94	1.32	4.93	1.49
2	23.3	158	3906	92.9	63.7	13.21	4.46	1.97	1.30	4.94	1.48
3	23.5	159	3894	93.4	63.3	13.14	4.44	1.96	1.30	4.93	1.49
4	23.0	161	3900	93.2	63.8	13.14	4.45	1.95	1.30	4.92	1.49
5	23.7	158	3898	90.3	62.8	13.11	4.45	1.93	1.30	4.93	1.49
6	23.7	160	3900	93.5	63.7	13.12	4.46	1.97	1.30	4.93	1.49
平均值 $\bar{x}_i$	23.5	159	3904	92.3	63.4	13.19	4.46	1.95	1.31	4.93	1.49
标准偏差 $S_i$	0.27	1.18	12.03	1.45	0.41	0.11	0.03	0.01	0.008	0.006	0.002
相对标准偏差 $RSD\%$	1.1	0.74	0.31	1.6	0.65	0.87	0.70	0.74	0.60	0.13	0.11
标准值	25±3	172±9	4240±230	90±12	61±5	13.28±0.12	4.8±0.1	1.98±0.05	1.28±0.05	5.0±0.1	1.52±0.18
相对误差 $RE_i\%$	-6.2	-7.4	-7.9	2.6	3.9	-0.7	-7.0	-1.5	2.0	-1.4	-2.2
元素及谱线	Ba 455.403	Be 313.042	Co 228.615	Cr 267.716	Cu 324.754	La 394.910	Li 670.783	Mn 257.610	Mo 202.032	Ni 231.604	P 213.618

1	383	1.47	16.2	65.3	35.1	35.3	31.8	620	1.40	36.8	794
2	350	1.41	17.4	66.7	36.0	36.2	30.5	624	1.32	36.2	812
3	353	1.68	18.8	63.6	36.4	35.7	32.1	622	1.43	37.4	788
4	362	1.61	15.8	62.3	35.7	33.6	31.9	616	1.31	36.5	792
5	364	1.61	16.8	62.9	35.4	36.0	31.6	617	1.47	38.0	800
6	360	1.47	16.4	63.1	35.3	35.2	32.6	624	1.50	37.9	793
平均值 $\bar{x}_i$	362	1.54	16.9	64.0	35.6	35.3	31.7	620	1.41	37.1	797
标准偏差 $S_i$	11.61	0.10	1.08	1.68	0.49	0.92	0.70	3.44	0.08	0.76	8.55
相对标准偏差 $RSD\%$	3.2	6.7	6.4	2.6	1.4	2.6	2.2	0.55	5.5	2.0	1.1
元素及谱线	Pb 220.353	Sr 407.771	Ti 334.941	V309.310	Zn 213.857	Al 308.215	Fe234.350	K766.491	Na589.592	Ca396.847	Mg285.213
1	21.4	164	3985	90.4	97.4	11.99	4.79	1.57	1.06	1.55	1.38
2	21.2	172	4068	90.5	104	11.62	4.75	1.57	1.07	1.55	1.36
3	21.5	154	3952	92.2	106	12.59	4.74	1.57	1.06	1.57	1.34
4	20.9	170	3908	93.8	93.4	11.73	4.73	1.58	1.05	1.54	1.35
5	20.9	158	3974	91.3	97.0	11.92	4.74	1.58	1.05	1.55	1.37
6	20.7	141	3941	88.3	96.1	11.82	4.76	1.59	1.06	1.58	1.31
平均值 $\bar{x}_i$	21.1	160	3971	91.1	98.9	11.94	4.75	1.58	1.06	1.56	1.35
标准偏差 $S_i$	0.32	11.28	54.43	1.86	4.77	0.34	0.02	0.009	0.006	0.02	0.02
相对标准偏差 $RSD\%$	1.5	7.1	1.4	2.0	4.8	2.9	0.46	0.54	0.52	1.0	1.7
元素及谱线	Ba455.403	Be313.042	Co228.615	Cr267.716	Cu324.754	La394.910	Li 670.783	Mn257.610	Mo202.032	Ni231.604	P 213.618
1	442	1.89	13.4	80.3	22.7	25.6	27.5	517	0.57	28.5	639
2	452	1.68	12.5	81.0	22.3	26.1	26.9	536	0.56	29.3	644

3	444	1.57	12.3	81.6	21.9	26.0	29.6	526	0.47	29.6	620
4	440	1.81	13.2	80.6	22.2	26.0	28.7	566	0.56	29.1	649
5	437	1.87	13.7	81.5	21.5	26.4	26.9	534	0.52	29.5	625
6	440	1.58	12.9	81.1	22.6	26.1	27.5	560	0.45	29.7	627
平均值 $\bar{x}_i$	443	1.73	13.0	81.0	22.2	26.0	27.8	540	0.52	29.3	634
标准偏差 $S_i$	5.13	0.14	0.54	0.50	0.47	0.24	1.09	19.23	0.05	0.43	11.67
相对标准偏差 $RSD\%$	1.2	8.2	4.1	0.62	2.1	0.92	3.9	3.6	9.8	1.5	1.8
元素及谱线	Pb 220.353	Sr 407.771	Ti 334.941	V309.310	Zn 213.857	Al 308.215	Fe234.350	K766.491	Na589.592	Ca396.847	Mg285.213
1	31.7	177	2886	87.5	70.0	10.79	3.60	2.12	1.24	1.41	1.21
2	30.9	181	2944	87.1	73.0	10.66	3.59	2.04	1.26	1.48	1.16
3	32.8	189	2896	87.6	63.0	10.51	3.56	2.12	1.27	1.47	1.19
4	30.5	187	2985	88.0	69.8	10.73	3.58	2.16	1.28	1.44	1.11
5	31.6	181	2958	87.8	73.0	10.67	3.59	2.10	1.29	1.42	1.16
6	31.1	192	2894	88.1	72.7	10.49	3.56	2.14	1.28	1.43	1.18
平均值 $\bar{x}_i$	31.4	184	2927	87.7	70.3	10.64	3.58	2.11	1.27	1.44	1.17
标准偏差 $S_i$	0.82	5.76	40.97	0.37	3.85	0.12	0.02	0.04	0.02	0.03	0.03
相对标准偏差 $RSD\%$	2.6	3.1	1.4	0.42	5.5	1.1	0.43	1.9	1.5	1.8	2.9

注：元素含量单位为 mg/kg，铝、铁、钾、钠、钙、镁为氧化物-含量单位为%。验证样品依序为 ESS-1、GSS-9、样 3、样 4。



附表 1-3-9 精密度及准确度原始测试数据 (微波消解)

验证单位: 国土资源部南京矿产资源监督检测中心

验证日期: 2008.05.04

元素及谱线	Ba4554	Be3130	Co2286	Cr2835	Cu3247	La4086	Li6707	Mn2576	Mo2020	Ni2165	P_2136
1	595	2.34	15.1	57.9	20.3	42.7	28.8	1085	0.40	29.7	382
2	596	2.37	14.6	57.9	20.0	35.6	28.7	1092	0.44	29.7	382
3	593	2.33	14.2	55.4	19.8	38.9	28.9	1083	0.46	29.9	377
4	607	2.38	15.0	58.3	20.3	40.2	29.5	1103	0.45	30.8	379
5	613	2.35	14.6	56.4	19.6	35.5	29.0	1078	0.40	30.0	375
6	612	2.33	14.4	54.0	19.7	31.4	28.5	1073	0.44	29.9	373
平均值 $\bar{x}_i$	603	2.35	14.7	56.6	19.9	37.4	28.9	1086	0.43	30.0	378
标准偏差 $S_i$	8.94	0.02	0.34	1.69	0.32	4.01	0.35	10.78	0.03	0.43	3.75
相对标准偏差 $RSD\%$	1.5	1.0	2.3	3.0	1.6	10.7	1.2	1.0	6.2	1.4	1.0
标准值	618±24	2.55	14.8±0.7	57.2±4.2	20.9±0.8	35.7±2.5	29.0	1097±27	0.54±0.08	29.6±1.8	410±73
相对误差 $RE_i\%$	-2.5	-7.9	-1.0	-1.0	-4.6	4.7	-0.3	-1.0	-20.4	1.3	-7.8
元素及谱线	Pb2203	Sr4077	Ti3349	V_3093	Zn2138	Al3961	Fe2404	K_7664	Na5895	Ca3968	Mg2852
1	21.7	233	3982	77.7	51.7	13.31	4.11	2.34	2.13	3.64	1.30
2	21.9	235	3966	78.9	58.0	13.40	4.11	2.36	2.15	3.65	1.30
3	22.6	233	3970	77.2	59.1	13.28	4.06	2.34	2.13	3.54	1.29
4	21.3	237	3918	79.6	51.9	13.56	4.17	2.39	2.18	3.66	1.31
5	21.3	228	3992	76.4	53.7	13.14	3.95	2.52	2.08	3.54	1.25
6	22.0	225	3919	75.6	56.1	13.00	3.91	2.49	2.07	3.53	1.24

平均值 $\bar{x}_i$	21.8	232	3958	77.6	55.1	13.28	4.05	2.41	2.12	3.59	1.28
标准偏差 $S_i$	0.50	4.34	31.79	1.52	3.14	0.20	0.10	0.08	0.04	0.06	0.03
相对标准偏差 $RSD\%$	2.3	1.9	0.80	2.0	5.7	1.5	2.4	3.3	1.8	1.7	2.2
标准值	23.6±1.2	225±11	4320±194	77.5±3.1	55.2±3.4	13.42±0.04	4.14±0.09	2.61±0.06	2.12±0.03	3.50±0.08	1.32±0.06
相对误差 $RE_i\%$	-7.6	3.0	-8.4	0.1	-0.2	-1.0	-2.1	-7.7	0.2	2.7	-3.0
元素及谱线	Ba4554	Be3130	Co2286	Cr2835	Cu3247	La4086	Li6707	Mn2576	Mo2020	Ni2165	P_2136
1	512	1.97	13.6	71.9	22.4	36.8	40.4	498	0.50	31.4	633
2	507	1.90	14.2	70.7	22.2	36.2	28.3	496	0.45	30.9	628
3	512	1.84	13.0	70.9	22.2	36.2	37.9	492	0.47	31.6	626
4	508	1.86	12.9	71.7	22.6	37.4	36.2	493	0.48	31.7	626
5	509	1.85	12.9	70.9	22.3	35.2	36.9	491	0.49	31.3	628
6	517	1.85	13.0	68.8	22.7	36.2	42.8	492	0.50	31.4	631
平均值 $\bar{x}_i$	511	1.88	13.2	70.8	22.4	36.3	37.1	494	0.48	31.4	629
标准偏差 $S_i$	3.67	0.05	0.53	1.10	0.22	0.74	4.95	2.64	0.02	0.28	2.71
相对标准偏差 $RSD\%$	0.72	2.7	4.0	1.6	1.0	2.0	13.3	0.53	4.0	0.90	0.43
标准值	520±43	2.2±0.1	14±2	75±5	25±3	38±2	38±2	520±24	0.4±0.1	33±3	670±23
相对误差 $RE_i\%$	-1.7	-14.7	-5.5	-5.6	-10.4	-4.4	-2.4	-5.0	20.1	-4.9	-6.2
元素及谱线	Pb2203	Sr4077	Ti3349	V_3093	Zn2138	Al3961	Fe2404	K_7664	Na5895	Ca3968	Mg2852
1	24.1	164	4046	88.3	60.1	13.25	4.44	1.95	1.30	4.95	1.49
2	23.3	165	4021	86.8	61.0	13.17	4.38	1.93	1.29	4.91	1.48
3	23.4	165	4017	87.5	60.9	13.07	4.36	1.91	1.29	4.90	1.48
4	23.5	166	4021	89.2	60.5	13.05	4.43	1.91	1.29	4.88	1.48

5	23.3	165	4010	87.1	59.2	13.04	4.40	1.91	1.29	4.91	1.48
6	23.1	166	4029	87.4	60.5	13.01	4.38	1.90	1.28	4.90	1.49
平均值 $\bar{x}_i$	23.5	165	4024	87.7	60.4	13.10	4.40	1.92	1.29	4.91	1.49
标准偏差 $S_i$	0.34	0.49	12.35	0.89	0.66	0.09	0.03	0.02	0.01	0.02	0.004
相对标准偏差 $RSD\%$	1.5	0.30	0.31	1.0	1.1	0.70	0.74	1.1	0.51	0.49	0.30
标准值	25±3	172±9	4240±230	90±12	61±5	13.28±0.12	4.8±0.1	1.98±0.05	1.28±0.05	5.0±0.1	1.52±0.18
相对误差 $RE_i\%$	-6.2	-3.9	-5.1	-2.5	-1.0	-1.4	-8.4	-3.2	0.9	-1.9	-2.3
元素及谱线	Ba4554	Be3130	Co2286	Cr2835	Cu3247	La4086	Li6707	Mn2576	Mo2020	Ni2165	P_2136
1	359	1.58	16.5	65.6	35.2	36.4	31.8	612	1.35	39.1	776
2	365	1.62	15.9	62.1	36.8	35.3	32.9	604	1.23	39.7	758
3	372	1.62	17.0	66.1	35.4	35.8	31.2	608	1.44	38.3	768
4	368	1.58	17.9	60.4	43.1	36.1	32.1	614	1.38	37.0	785
5	366	1.54	18.0	62.7	35.9	35.7	31.5	620	1.18	37.8	766
6	360	1.60	17.3	61.6	35.8	35.9	31.9	612	1.30	39.5	790
平均值 $\bar{x}_i$	365	1.59	17.1	63.1	37.0	35.9	31.9	612	1.31	38.6	774
标准偏差 $S_i$	4.83	0.03	0.81	2.28	3.02	0.36	0.57	5.31	0.10	1.04	12.26
相对标准偏差 $RSD\%$	1.3	1.9	4.8	3.6	8.1	1.0	1.8	0.87	7.3	2.7	1.6
元素及谱线	Pb2203	Sr4077	Ti3349	V_3093	Zn2138	Al3961	Fe2404	K_7664	Na5895	Ca3968	Mg2852
1	20.9	154	3952	85.2	93.4	12.05	4.68	1.52	1.11	1.61	1.26
2	20.5	170	3986	85.4	100	12.39	4.69	1.57	1.12	1.63	1.24
3	20.9	144	4030	82.9	96.1	11.98	4.71	1.54	1.09	1.62	1.25
4	20.6	156	3991	83.6	95.2	12.01	4.72	1.56	1.07	1.65	1.20

5	20.2	160	4003	85.2	102	11.78	4.76	1.56	1.10	1.63	1.23
6	20.3	157	3967	82.6	99.4	11.70	4.68	1.56	1.08	1.66	1.22
平均值 $\bar{x}_i$	20.6	157	3988	84.1	97.7	11.99	4.71	1.55	1.10	1.63	1.23
标准偏差 $S_j$	0.30	8.33	27.41	1.28	3.33	0.24	0.03	0.02	0.02	0.02	0.02
相对标准偏差 $RSD\%$	1.5	5.3	0.69	1.5	3.4	2.0	0.67	1.1	1.9	1.1	1.6
元素及谱线	Ba4554	Be3130	Co2286	Cr2835	Cu3247	La4086	Li6707	Mn2576	Mo2020	Ni2165	P_2136
1	476	1.72	12.9	81.0	22.0	26.3	28.8	549	0.57	30.2	647
2	471	1.65	13.5	79.1	20.7	27.4	27.4	524	0.60	29.2	633
3	469	1.47	16.2	75.8	21.4	25.8	26.3	523	0.51	30.4	622
4	451	1.70	12.7	78.2	20.9	27.1	26.6	536	0.61	30.6	639
5	472	1.72	13.5	78.1	20.5	27.5	28.4	551	0.54	29.7	641
6	474	1.64	14.4	77.4	20.0	27.3	27.2	526	0.51	30.9	639
平均值 $\bar{x}_i$	469	1.65	13.9	78.3	20.9	26.9	27.5	535	0.56	30.2	637
标准偏差 $S_j$	9.18	0.10	1.29	1.72	0.72	0.68	0.99	12.92	0.04	0.66	8.49
相对标准偏差 $RSD\%$	2.0	5.8	9.3	2.2	3.5	2.5	3.6	2.4	8.0	2.2	1.3
元素及谱线	Pb2203	Sr4077	Ti3349	V_3093	Zn2138	Al3961	Fe2404	K_7664	Na5895	Ca3968	Mg2852
1	34.1	212	3067	83.5	70.5	10.83	3.57	2.00	1.23	1.48	1.15
2	32.0	199	2938	82.7	63.4	11.02	3.53	2.01	1.22	1.46	1.14
3	32.4	191	2969	82.9	73.1	10.98	3.52	2.00	1.21	1.48	1.14
4	30.9	189	3206	85.0	61.6	10.77	3.56	1.99	1.21	1.42	1.16
5	32.0	195	3227	83.6	65.4	10.71	3.52	1.96	1.21	1.49	1.13
6	31.3	202	3230	83.0	68.5	10.89	3.55	2.02	1.21	1.46	1.13

平均值 $\bar{x}_i$	32.1	198	3106	83.5	67.1	10.87	3.54	2.00	1.22	1.47	1.14
标准偏差 $S_i$	1.12	8.20	133.16	0.84	4.39	0.12	0.02	0.02	0.01	0.02	0.009
相对标准偏差 $RSD\%$	3.5	4.1	4.3	1.0	6.5	1.1	0.53	0.94	0.42	1.6	0.8

注：元素含量单位为 mg/kg，铝、铁、钾、钠、钙、镁为氧化物-含量单位为%。验证样品依序为 ESS-1、GSS-9、样 3、样 4。

附表 1-3-10 精密度及准确度原始测试数据（微波消解）

验证单位：苏州市环境监测中心

验证日期：2012.06.29

元素及谱线	Ba455.4	Be313.0	Co228.6	Cr283.5	Cu324.7	La394.9	Li670.7	Mn257.6	Mo202.0	Ni231.6	P178.2
1	632	2.34	14.3	60.1	20.0	33.6	29.8	1078	0.48	28.6	416
2	620	2.38	15.2	58.6	22.0	33.3	30.3	1072	0.47	27.5	412
3	629	2.39	13.8	56.2	21.5	34.4	29.9	1080	0.46	26.4	422
4	628	2.42	15.7	57.7	20.4	34.5	30.1	1097	0.47	28.3	421
5	625	2.37	14.3	59.7	20.5	33.7	29.8	1072	0.47	28.2	421
6	623	2.35	14.6	57.2	20.9	34.1	30.3	1070	0.47	26.6	420
平均值 $\bar{x}_i$	626	2.38	14.6	58.3	20.9	33.9	30.0	1078	0.47	27.6	419
标准偏差 $S_i$	4.27	0.03	0.70	1.51	0.74	0.50	0.23	9.94	0.00	0.93	4.11
相对标准偏差 $RSD\%$	0.68	1.2	4.8	2.6	3.5	1.5	0.76	0.92	0.80	3.4	1.0
标准值	618±24	2.55	14.8±0.7	57.2±4.2	20.9±0.8	35.7±2.5	29.0	1097±27	0.54±0.08	29.6±1.8	410±73
相对误差 $RE\%$	1.3	-6.8	-1.0	1.8	-0.1	-5.0	3.6	-1.7	-13.0	-6.7	2.1
元素及谱线	Pb220.3	Sr407.7	Ti337.2	V309.3	Zn213.8	Al396.1	Fe240.4	K766.4	Na589.5	Ca317.9	Mg285.2
1	20.9	234	4296	76.9	54.7	13.31	4.02	2.66	2.17	3.47	1.31

2	21.1	229	4271	76.3	55.8	13.36	3.97	2.64	2.16	3.45	1.35
3	21.0	231	4299	78.3	54.2	13.31	4.01	2.65	2.17	3.43	1.30
4	21.2	235	4172	78.8	56.9	13.33	4.06	2.70	2.19	3.48	1.31
5	21.3	227	4219	79.3	55.1	13.34	3.97	2.63	2.19	3.43	1.32
6	21.4	233	4239	75.6	55.9	13.31	3.96	2.65	2.17	3.49	1.34
平均值 $\bar{x}_i$	21.2	231	4249	77.5	55.4	13.33	4.00	2.66	2.18	3.46	1.32
标准偏差 $S_i$	0.20	2.96	49.16	1.48	0.97	0.02	0.04	0.03	0.009	0.03	0.02
相对标准偏差 $RSD\%$	1.0	1.3	1.2	1.9	1.7	0.15	1.0	0.95	0.42	0.81	1.6
标准值	23.6±1.2	225±11	4320±194	77.5±3.1	55.2±3.4	13.42±0.04	4.14±0.09	2.61±0.06	2.12±0.03	3.50±0.08	1.32±0.06
相对误差 $RE_i\%$	-10.3	2.8	-1.6	-0.01	0.4	-0.7	-3.4	1.7	2.6	-1.2	-0.1
元素及谱线	Ba455.4	Be313.0	Co228.6	Cr283.5	Cu324.7	La394.9	Li670.7	Mn257.6	Mo202.0	Ni231.6	P178.2
1	514	1.83	13.7	71.6	22.2	37.2	34.2	501	0.44	31.6	646
2	513	1.85	13.2	70.2	22.2	39.3	37.7	497	0.55	31.3	655
3	514	1.83	13.4	70.7	22.5	38.2	36.3	495	0.46	31.5	656
4	514	1.83	13.2	72.1	22.8	38.6	36.9	500	0.45	31.8	659
5	514	1.93	13.3	71.3	22.5	37.6	36.5	498	0.45	30.5	639
6	514	1.83	13.4	71.3	22.3	38.1	36.4	496	0.44	30.6	666
平均值 $\bar{x}_i$	514	1.85	13.4	71.2	22.4	38.2	36.3	498	0.47	31.2	653
标准偏差 $S_i$	0.59	0.04	0.17	0.66	0.22	0.72	1.18	2.38	0.04	0.54	9.68
相对标准偏差 $RSD\%$	0.11	2.1	1.3	0.93	1.0	1.9	3.2	0.48	8.6	1.7	1.5
标准值	520±43	2.2±0.1	14±2	75±5	25±3	38±2	38±2	520±24	0.4±0.1	33±3	670±23
相对误差 $RE_i\%$	-1.2	-15.9	-4.6	-5.1	-10.3	0.4	-4.4	-4.3	16.3	-5.4	-2.5

元素及谱线	Pb220.3	Sr407.7	Ti337.2	V309.3	Zn213.8	Al396.1	Fe240.4	K766.4	Na589.5	Ca317.9	Mg285.2
1	23.8	165	4057	89.4	63.7	13.23	4.47	1.94	1.31	5.06	1.50
2	23.8	169	4028	88.5	62.2	13.19	4.45	1.95	1.30	4.99	1.51
3	23.5	166	4103	88.6	61.5	13.25	4.42	1.97	1.35	5.02	1.52
4	23.6	169	4087	88.6	62.6	13.20	4.40	1.96	1.37	4.98	1.54
5	23.8	165	4096	88.4	62.5	13.19	4.37	1.93	1.31	4.96	1.53
6	23.6	169	4056	89.1	65.2	13.22	4.32	1.96	1.34	4.97	1.55
平均值 $\bar{x}_i$	23.7	167	4071	88.8	63.0	13.21	4.40	1.95	1.33	5.00	1.53
标准偏差 $S_i$	0.15	2.10	28.69	0.41	1.31	0.02	0.05	0.01	0.02	0.04	0.02
相对标准偏差 $RSD\%$	0.62	1.3	0.70	0.46	2.1	0.2	1.2	0.74	1.9	0.75	1.2
标准值	25±3	172±9	4240±230	90±12	61±5	13.28±0.12	4.8±0.1	1.98±0.05	1.28±0.05	5.0±0.1	1.52±0.18
相对误差 $RE_i\%$	-5.4	-2.9	-4.0	-1.4	3.2	-0.5	-8.2	-1.5	3.8	-0.1	0.3
元素及谱线	Ba455.4	Be313.0	Co228.6	Cr283.5	Cu324.7	La394.9	Li670.7	Mn257.6	Mo202.0	Ni231.6	P178.2
1	363	1.47	17.9	63.0	36.2	37.1	31.7	631	1.26	38.4	790
2	374	1.53	17.1	69.1	35.6	36.6	32.4	634	1.29	37.9	776
3	351	1.60	15.9	62.6	36.0	36.7	33.0	638	1.18	39.1	799
4	367	1.47	16.4	61.4	35.8	37.7	31.7	634	1.30	39.5	782
5	369	1.66	17.4	62.9	35.5	36.7	32.6	636	1.37	38.9	768
6	371	1.60	16.6	63.4	36.3	36.7	32.3	635	1.27	37.2	771
平均值 $\bar{x}_i$	366	1.55	16.9	63.7	35.9	36.9	32.3	635	1.28	38.5	781
标准偏差 $S_i$	8.16	0.08	0.72	2.72	0.32	0.42	0.49	2.22	0.06	0.83	11.71
相对标准偏差 $RSD\%$	2.2	5.1	4.2	4.3	0.89	1.1	1.5	0.35	4.8	2.2	1.5

元素及谱线	Pb220.3	Sr407.7	Ti337.2	V309.3	Zn213.8	Al396.1	Fe240.4	K766.4	Na589.5	Ca317.9	Mg285.2
1	21.2	151	4017	82.2	97.5	11.93	4.80	1.51	1.08	1.61	1.27
2	20.8	159	3982	84.5	99.6	11.49	4.79	1.53	1.03	1.63	1.29
3	20.6	167	3941	83.9	90.5	11.76	4.79	1.52	1.09	1.61	1.25
4	21.0	155	3961	83.5	96.5	11.89	4.82	1.54	1.05	1.62	1.24
5	20.4	152	4002	81.6	89.3	12.02	4.81	1.52	1.04	1.60	1.23
6	20.2	157	3963	86.8	94.6	11.81	4.79	1.51	1.08	1.60	1.25
平均值 $\bar{x}_i$	20.7	157	3978	83.8	94.7	11.82	4.80	1.52	1.06	1.61	1.26
标准偏差 $S_i$	0.35	5.96	28.21	1.84	4.05	0.19	0.01	0.01	0.02	0.01	0.02
相对标准偏差 $RSD\%$	1.7	3.8	0.71	2.2	4.3	1.6	0.28	0.72	2.3	0.74	1.8
元素及谱线	Ba455.4	Be313.0	Co228.6	Cr283.5	Cu324.7	La394.9	Li670.7	Mn257.6	Mo202.0	Ni231.6	P178.2
1	451	1.71	11.9	80.3	20.8	26.6	25.3	513	0.41	30.3	679
2	452	1.57	12.1	90.3	21.1	27.0	28.4	541	0.48	29.5	659
3	468	1.67	10.8	83.9	21.4	26.9	26.4	590	0.50	30.0	662
4	460	1.49	11.3	75.7	20.6	26.2	25.9	579	0.52	31.1	666
5	449	1.44	11.5	83.0	21.8	26.0	26.8	575	0.44	30.8	670
6	451	1.54	11.3	78.5	22.0	24.9	25.7	581	0.44	30.2	673
平均值 $\bar{x}_i$	455	1.57	11.5	82.0	21.3	26.3	26.4	563.0	0.46	30.3	668
标准偏差 $S_i$	7.30	0.10	0.47	5.07	0.56	0.78	1.14	29.92	0.04	0.59	7.35
相对标准偏差 $RSD\%$	1.6	6.6	4.1	6.2	2.6	3.0	4.3	5.3	8.7	1.9	1.1
元素及谱线	Pb220.3	Sr407.7	Ti337.2	V309.3	Zn213.8	Al396.1	Fe240.4	K766.4	Na589.5	Ca317.9	Mg285.2
1	32.3	214	2993	87.0	69.2	10.84	3.48	2.01	1.19	1.41	1.09



2	32.4	203	2887	86.9	60.3	10.73	3.46	2.00	1.19	1.47	1.08
3	31.9	205	2948	89.1	58.5	10.81	3.50	1.99	1.18	1.45	1.09
4	31.5	209	2914	87.8	68.9	10.69	3.43	1.98	1.15	1.41	1.04
5	31.7	225	2923	86.6	63.4	10.65	3.47	1.98	1.22	1.47	1.10
6	32.0	212	2971	87.5	62.1	10.74	3.45	1.95	1.20	1.48	1.13
平均值 $\bar{x}_i$	32.0	211	2939	87.5	63.7	10.74	3.46	1.99	1.19	1.45	1.09
标准偏差 $S_i$	0.33	8.06	39.00	0.89	4.44	0.07	0.02	0.02	0.02	0.03	0.03
相对标准偏差 $RSD\%$	1.0	3.8	1.3	1.0	7.0	0.67	0.72	1.0	2.0	2.1	2.7

注：元素含量单位为 mg/kg，铝、铁、钾、钠、钙、镁为氧化物-含量单位为%。验证样品依序为 ESS-1、GSS-9、样 3、样 4。

附表 1-3-11 精密度及准确度原始测试数据（微波消解）

验证单位：淮安市环境监测中心站

验证日期：2008.04.14

元素及谱线	Ba455.403	Be313.042	Co228.615	Cr267.716	Cu324.754	La394.910	Li 670.783	Mn257.610	Mo202.032	Ni231.604	P 213.618
1	623	2.22	14.6	57.1	21.6	33.5	30.0	1079	0.45	27.9	425
2	624	2.25	15.1	58.5	21.2	34.1	30.3	1086	0.45	28.2	425
3	631	2.15	15.2	58.0	19.7	33.2	29.8	1078	0.45	27.4	425
4	627	2.28	15.7	57.3	21.3	34.0	30.4	1080	0.46	27.5	421
5	626	2.59	14.3	57.0	21.5	34.2	30.0	1078	0.45	26.6	425
6	629	2.46	15.5	57.1	21.5	34.4	30.1	1093	0.46	27.5	426
平均值 $\bar{x}_i$	627	2.33	15.1	57.5	21.1	33.9	30.1	1083	0.45	27.5	425
标准偏差 $S_i$	3.07	0.17	0.55	0.62	0.70	0.45	0.20	5.92	0.004	0.53	2.05

相对标准偏差 $RSD\%$	0.49	7.1	3.6	1.1	3.3	1.3	0.67	0.55	1.0	1.9	0.48
标准值	618±24	2.55	14.8±0.7	57.2±4.2	20.9±0.8	35.7±2.5	29.0	1097±27	0.54±0.08	29.6±1.8	410±73
相对误差 $RE_i\%$	1.4	-8.8	1.8	0.5	1.1	-5.1	3.7	-1.3	-16.4	-7.0	3.5
元素及谱线	Pb 220.353	Sr 407.771	Ti 334.941	V309.310	Zn 213.857	Al 308.215	Fe234.350	K766.491	Na589.592	Ca396.847	Mg285.213
1	19.4	230	4125	79.0	53.8	12.96	4.04	2.60	2.16	3.45	1.29
2	20.0	234	4160	75.5	54.7	13.19	4.07	2.58	2.14	3.49	1.30
3	19.3	233	4099	78.8	54.7	13.09	4.08	2.62	2.12	3.47	1.31
4	20.8	233	4130	77.1	56.2	12.99	4.06	2.60	2.16	3.46	1.29
5	19.8	229	4134	77.3	53.7	12.95	4.07	2.60	2.16	3.45	1.31
6	20.0	234	4153	78.7	55.0	12.96	4.08	2.59	2.11	3.47	1.31
平均值 $\bar{x}_i$	19.9	232	4133	77.7	54.7	13.02	4.07	2.60	2.14	3.47	1.30
标准偏差 $S_i$	0.53	2.04	21.97	1.36	0.90	0.10	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01
相对标准偏差 $RSD\%$	2.7	0.88	0.53	1.7	1.6	0.74	0.32	0.55	1.1	0.43	0.80
标准值	23.6±1.2	225±11	4320±194	77.5±3.1	55.2±3.4	13.42±0.04	4.14±0.09	2.61±0.06	2.12±0.03	3.50±0.08	1.32±0.06
相对误差 $RE_i\%$	-15.7	3.3	-4.3	0.3	-0.9	-3.0	-1.8	-0.4	1.1	-0.9	-1.4
元素及谱线	Ba455.403	Be313.042	Co228.615	Cr267.716	Cu324.754	La394.910	Li 670.783	Mn257.610	Mo202.032	Ni231.604	P 213.618
1	512	1.85	13.8	71.5	22.5	36.5	32.2	504	0.44	32.1	638
2	513	1.89	13.4	70.8	22.5	37.2	32.1	501	0.46	32.7	630
3	521	1.85	13.1	72.1	22.3	36.8	32.7	499	0.48	32.7	634
4	516	1.88	13.3	70.8	22.9	36.8	32.1	499	0.54	32.8	643
5	514	1.87	13.0	72.2	22.7	36.6	32.2	502	0.44	32.7	651
6	514	1.86	13.5	71.8	22.0	36.8	32.0	502	0.50	32.0	645

平均值 $\bar{x}_i$	515	1.87	13.4	71.5	22.5	36.8	32.2	501	0.48	32.5	640
标准偏差 $S_i$	3.09	0.02	0.28	0.63	0.31	0.25	0.23	1.96	0.04	0.36	7.50
相对标准偏差 $RSD\%$	0.60	1.0	2.1	0.88	1.4	0.68	0.71	0.39	7.9	1.1	1.2
标准值	520±43	2.2±0.1	14±2	75±5	25±3	38±2	38±2	520±24	0.4±0.1	33±3	670±23
相对误差 $RE_i\%$	-1.0	-15.1	-4.6	-4.6	-10.1	-3.2	-15.2	-3.6	18.8	-1.5	-4.5
元素及谱线	Pb 220.353	Sr 407.771	Ti 334.941	V309.310	Zn 213.857	Al 308.215	Fe234.350	K766.491	Na589.592	Ca396.847	Mg285.213
1	23.1	165	4076	74.4	61.6	13.16	4.42	1.94	1.29	4.92	1.54
2	22.2	164	4063	76.4	63.6	13.11	4.41	1.93	1.31	4.92	1.54
3	22.1	165	4067	77.5	63.1	13.12	4.39	1.95	1.30	5.00	1.55
4	23.6	164	4138	77.3	61.8	13.18	4.37	1.95	1.29	5.05	1.57
5	23.1	166	4138	77.3	62.3	13.19	4.41	1.95	1.29	5.00	1.56
6	22.3	165	4126	76.7	61.5	13.16	4.42	1.94	1.29	4.99	1.56
平均值 $\bar{x}_i$	22.7	165	4101	76.6	62.3	13.15	4.40	1.94	1.29	4.98	1.55
标准偏差 $S_i$	0.61	0.54	36.25	1.17	0.87	0.03	0.02	0.01	0.01	0.05	0.01
相对标准偏差 $RSD\%$	2.7	0.33	0.88	1.5	1.4	0.24	0.47	0.35	0.49	1.0	0.76
标准值	25±3	172±9	4240±230	90±12	61±5	13.28±0.12	4.8±0.1	1.98±0.05	1.28±0.05	5.0±0.1	1.52±0.18
相对误差 $RE_i\%$	-9.1	-4.2	-3.3	-14.9	2.2	-1.0	-8.3	-1.8	1.1	-0.4	2.1
元素及谱线	Ba455.403	Be313.042	Co228.615	Cr267.716	Cu324.754	La394.910	Li 670.783	Mn257.610	Mo202.032	Ni231.604	P 213.618
1	379	1.59	16.5	69.8	36.6	35.8	31.9	630	1.41	37.3	828
2	369	1.65	17.7	66.1	35.8	35.6	31.6	634	1.53	38.2	799
3	372	1.53	17.1	63.7	36.1	36.5	30.8	624	1.36	37.7	812
4	364	1.54	15.4	66.6	34.8	36.2	31.4	619	1.43	39.1	804

5	356	1.58	16.8	68.9	35.6	35.9	31.0	612	1.38	38.1	797
6	367	1.60	16.5	62.3	35.7	36.6	31.5	621	1.31	37.2	807
平均值 $\bar{x}_i$	368	1.58	16.7	66.2	35.7	36.1	31.4	623	1.40	37.9	808
标准偏差 $S_i$	7.83	0.04	0.76	2.89	0.59	0.42	0.40	7.89	0.07	0.73	11.46
相对标准偏差 $RSD\%$	2.1	2.8	4.6	4.4	1.7	1.2	1.3	1.3	5.2	1.9	1.4
元素及谱线	Pb 220.353	Sr 407.771	Ti 334.941	V309.310	Zn 213.857	Al 308.215	Fe234.350	K766.491	Na589.592	Ca396.847	Mg285.213
1	22.0	151	4076	87.3	104	12.23	4.83	1.62	1.07	1.58	1.21
2	20.8	142	4153	89.4	110	12.14	4.83	1.57	1.13	1.55	1.27
3	21.0	149	4104	89.9	101	11.88	4.76	1.60	1.16	1.59	1.27
4	20.7	151	4047	91.8	106	11.92	4.79	1.56	1.09	1.58	1.21
5	20.5	158	4045	85.2	106	11.99	4.78	1.59	1.07	1.54	1.24
6	21.3	154	4089	90.3	101	12.05	4.74	1.60	1.12	1.56	1.29
平均值 $\bar{x}_i$	21.0	151	4086	89.0	105	12.04	4.79	1.59	1.11	1.57	1.25
标准偏差 $S_i$	0.52	5.48	40.41	2.34	3.52	0.13	0.04	0.02	0.04	0.02	0.03
相对标准偏差 $RSD\%$	2.5	3.6	1.0	2.6	3.4	1.1	0.78	1.2	3.2	1.2	2.6
元素及谱线	Ba455.403	Be313.042	Co228.615	Cr267.716	Cu324.754	La394.910	Li 670.783	Mn257.610	Mo202.032	Ni231.604	P 213.618
1	447	1.63	11.3	83.7	21.2	27.0	26.4	523	0.55	31.0	679
2	447	1.67	11.7	77.7	20.8	25.9	26.9	526	0.59	31.3	660
3	453	1.74	11.8	80.0	19.4	26.6	26.7	522	0.65	30.4	657
4	449	1.57	12.2	84.0	21.0	27.1	27.1	523	0.57	30.6	662
5	449	1.59	11.1	73.5	21.8	25.7	26.3	522	0.53	29.6	680
6	451	1.50	12.1	83.7	21.1	26.4	27.2	529	0.58	30.6	682

平均值 $\bar{x}_i$	449	1.62	11.7	80.4	20.9	26.5	26.8	524	0.58	30.6	670
标准偏差 $S_i$	2.20	0.08	0.43	4.23	0.80	0.57	0.37	2.87	0.04	0.59	11.43
相对标准偏差 $RSD\%$	0.49	5.2	3.6	5.3	3.8	2.2	1.4	0.55	7.0	1.9	1.7
元素及谱线	Pb 220.353	Sr 407.771	Ti 334.941	V309.310	Zn 213.857	Al 308.215	Fe234.350	K766.491	Na589.592	Ca396.847	Mg285.213
1	31.7	171	2957	89.3	62.6	10.56	3.65	2.01	1.18	1.53	1.20
2	32.8	185	3029	82.6	63.7	10.62	3.61	2.13	1.11	1.55	1.20
3	31.5	194	2938	86.2	62.7	10.52	3.59	1.98	1.12	1.53	1.18
4	34.0	198	2963	84.4	69.3	10.49	3.56	1.98	1.19	1.54	1.15
5	32.4	181	2954	84.5	67.5	10.53	3.58	1.95	1.18	1.55	1.17
6	32.8	188	2977	89.7	60.0	10.64	3.60	2.06	1.19	1.58	1.16
平均值 $\bar{x}_i$	32.5	186	2970	86.1	64.3	10.56	3.60	2.02	1.16	1.54	1.17
标准偏差 $S_i$	0.88	9.47	31.82	2.87	3.46	0.06	0.03	0.07	0.04	0.02	0.02
相对标准偏差 $RSD\%$	2.7	5.1	1.1	3.3	5.4	0.56	0.85	3.3	3.2	1.2	1.9

注：元素含量单位为 mg/kg，铝、铁、钾、钠、钙、镁为氧化物-含量单位为%。验证样品依序为 ESS-1、GSS-9、样 3、样 4。

附表 1-3-12 精密度及准确度原始测试数据（微波消解）

验证单位：江苏省环境监测中心

元素及谱线	Ba455.403	Be313.042	Co228.615	Cr267.716	Cu324.754	La394.910	Li 670.783	Mn257.610	Mo202.032	Ni231.604	P 213.618
1	628	2.32	14.6	59.8	21.6	34.2	28.1	1074	0.46	31.4	394
2	629	2.27	13.5	58.8	20.9	33.9	29.1	1086	0.44	32.4	397
3	630	2.30	12.7	54.1	20.3	33.3	28.3	1092	0.44	32.6	396
4	622	2.33	13.3	57.2	21.1	33.9	28.7	1078	0.44	32.3	390

5	618	2.25	14.0	54.5	21.6	34.1	28.5	1076	0.44	32.2	395
6	634	2.36	12.2	53.5	21.4	33.7	28.2	1081	0.44	31.3	400
平均值 $\bar{x}_i$	627	2.30	13.4	56.3	21.2	33.8	28.5	1081	0.44	32.0	395
标准偏差 $S_i$	5.73	0.04	0.85	2.68	0.49	0.34	0.37	6.49	0.01	0.55	3.11
相对标准偏差 $RSD\%$	0.91	1.8	6.4	4.8	2.3	1.0	1.3	0.60	2.5	1.7	0.79
标准值	618±24	2.55	14.8±0.7	57.2±4.2	20.9±0.8	35.7±2.5	29.0	1097±27	0.54±0.08	29.6±1.8	410±73
相对误差 $RE_i\%$	1.5	-9.6	-9.5	-1.6	1.2	-5.2	-1.8	-1.4	-18.2	8.2	-3.6
元素及谱线	Pb 220.353	Sr 407.771	Ti 334.941	V 309.310	Zn 213.857	Al 308.215	Fe 234.350	K 766.491	Na 589.592	Ca 396.847	Mg 285.213
1	21.4	216	4184	75.6	55.1	12.73	3.73	2.53	2.15	3.46	1.30
2	22.2	217	4131	78.8	53.6	12.72	3.69	2.58	2.17	3.47	1.32
3	22.5	216	4245	78.2	53.5	12.75	3.79	2.56	2.16	3.46	1.33
4	22.0	218	4118	81.6	54.3	12.74	3.67	2.56	2.11	3.54	1.28
5	21.6	217	4127	82.8	53.1	12.73	3.71	2.59	2.13	3.53	1.29
6	22.0	216	4172	78.7	53.6	12.78	3.74	2.59	2.16	3.49	1.31
平均值 $\bar{x}_i$	21.9	217	4163	79.3	53.9	12.74	3.72	2.57	2.15	3.49	1.31
标准偏差 $S_i$	0.38	0.95	48.46	2.57	0.71	0.02	0.04	0.02	0.02	0.03	0.02
相对标准偏差 $RSD\%$	1.7	0.44	1.2	3.2	1.3	0.17	1.2	0.88	1.0	1.0	1.5
标准值	23.6±1.2	225±11	4320±194	77.5±3.1	55.2±3.4	13.42±0.04	4.14±0.09	2.61±0.06	2.12±0.03	3.50±0.08	1.32±0.06
相对误差 $RE_i\%$	-7.0	-3.7	-3.6	2.3	-2.4	-5.1	-10.1	-1.6	1.3	-0.2	-1.0
元素及谱线	Ba 455.403	Be 313.042	Co 228.615	Cr 267.716	Cu 324.754	La 394.910	Li 670.783	Mn 257.610	Mo 202.032	Ni 231.604	P 213.618
1	510	1.93	13.4	72.7	23.4	37.6	42.1	499	0.37	31.2	645
2	514	2.07	13.3	74.8	23.9	36.9	34.9	499	0.37	31.7	645

3	512	2.04	13.0	70.9	22.2	37.1	37.9	492	0.36	31.6	626
4	514	2.06	13.2	72.1	22.8	37.7	36.9	500	0.35	31.8	659
5	514	2.06	13.0	72.2	22.7	36.3	32.2	502	0.34	32.7	651
6	514	2.06	13.4	71.9	23.6	37.6	31.2	498	0.35	31.7	642
平均值 $\bar{x}_i$	513	2.04	13.2	72.4	23.1	37.2	35.9	498	0.35	31.8	645
标准偏差 $S_i$	1.73	0.05	0.20	1.29	0.67	0.54	4.00	3.35	0.01	0.51	10.99
相对标准偏差 $RSD\%$	0.34	2.6	1.5	1.8	2.9	1.4	11.2	0.67	3.1	1.6	1.7
标准值	520±43	2.2±0.1	14±2	75±5	25±3	38±2	38±2	520±24	0.4±0.1	33±3	670±23
相对误差 $RE_i\%$	-1.3	-7.4	-5.6	-3.4	-7.7	-2.2	-5.6	-4.1	-11.3	-3.7	-3.8
元素及谱线	Pb 220.353	Sr 407.771	Ti 334.941	V309.310	Zn 213.857	Al 308.215	Fe234.350	K766.491	Na589.592	Ca396.847	Mg285.213
1	23.0	167	3975	89.5	64.3	13.27	4.57	1.93	1.29	5.01	1.51
2	23.6	161	3927	90.6	63.0	13.41	4.52	1.94	1.32	4.93	1.49
3	23.4	165	4017	87.5	60.9	13.27	4.36	1.91	1.29	4.90	1.48
4	23.6	169	4087	88.6	62.6	13.20	4.40	1.96	1.37	4.98	1.54
5	23.1	166	4138	77.3	62.3	13.19	4.41	1.95	1.29	5.00	1.56
6	23.5	159	3894	93.4	63.3	13.14	4.44	1.96	1.30	4.93	1.49
平均值 $\bar{x}_i$	23.4	164	4006	87.8	62.7	13.25	4.45	1.94	1.31	4.96	1.51
标准偏差 $S_i$	0.24	3.94	93.55	5.52	1.14	0.09	0.08	0.02	0.03	0.04	0.03
相对标准偏差 $RSD\%$	1.0	2.4	2.3	6.3	1.8	0.71	1.8	0.92	2.3	0.90	2.1
标准值	25±3	172±9	4240±230	90±12	61±5	13.28±0.12	4.8±0.1	1.98±0.05	1.28±0.05	5.0±0.1	1.52±0.18
相对误差 $RE_i\%$	-6.6	-4.4	-5.5	-2.4	2.8	-0.3	-7.3	-2.0	2.3	-0.8	-0.6
元素及谱线	Ba455.403	Be313.042	Co228.615	Cr267.716	Cu324.754	La394.910	Li 670.783	Mn257.610	Mo202.032	Ni231.604	P 213.618

1	370	1.54	17.5	62.4	35.3	36.3	33.0	632	1.41	38.4	786
2	365	1.64	18.1	61.8	36.3	36.1	32.0	619	1.45	38.8	776
3	379	1.48	16.9	68.2	35.8	35.7	32.7	624	1.31	37.8	799
4	382	1.54	16.2	67.8	36.0	35.7	30.8	631	1.51	40.1	791
5	362	1.57	17.5	61.9	35.2	35.8	31.1	616	1.34	39.2	786
6	376	1.47	17.9	67.4	35.9	35.2	31.7	628	1.48	37.7	785
平均值 $\bar{x}_i$	372	1.54	17.3	64.9	35.7	35.8	31.9	625	1.42	38.7	787
标准偏差 $S_i$	8.08	0.06	0.67	3.20	0.40	0.37	0.84	6.42	0.08	0.93	7.36
相对标准偏差 $RSD\%$	2.2	4.0	3.9	4.9	1.1	1.0	2.7	1.0	5.4	2.4	0.93
元素及谱线	Pb 220.353	Sr 407.771	Ti 334.941	V309.310	Zn 213.857	Al 308.215	Fe234.350	K766.491	Na589.592	Ca396.847	Mg285.213
1	21.5	148	4025	92.9	98.9	11.95	4.72	1.64	1.11	1.63	1.31
2	21.4	142	4001	92.1	90.6	12.03	4.76	1.62	1.01	1.56	1.30
3	20.6	136	4028	86.6	96.0	11.89	4.69	1.65	1.01	1.61	1.35
4	22.6	152	4087	95.2	92.5	11.99	4.75	1.58	1.07	1.58	1.33
5	22.1	145	4048	92.8	102	12.13	4.73	1.62	1.06	1.59	1.31
6	20.8	139	3968	91.3	90.7	12.07	4.68	1.63	1.06	1.63	1.35
平均值 $\bar{x}_i$	21.5	144	4026	91.8	95.0	12.01	4.72	1.63	1.05	1.60	1.32
标准偏差 $S_i$	0.75	5.84	40.67	2.87	4.54	0.08	0.03	0.03	0.04	0.03	0.02
相对标准偏差 $RSD\%$	3.5	4.1	1.0	3.1	4.8	0.71	0.65	1.6	3.7	1.8	1.6
元素及谱线	Ba455.403	Be313.042	Co228.615	Cr267.716	Cu324.754	La394.910	Li 670.783	Mn257.610	Mo202.032	Ni231.604	P 213.618
1	441	1.63	13.6	83.7	21.1	26.8	28.2	538	0.50	29.1	659
2	450	1.60	12.0	82.9	20.8	25.6	27.8	543	0.58	28.5	648



3	459	1.73	13.2	85.3	20.7	26.0	26.8	542	0.60	28.9	653
4	452	1.57	12.2	86.9	20.6	26.2	28.1	533	0.47	28.8	663
5	456	1.51	13.3	78.8	21.3	26.1	28.2	550	0.53	29.7	637
6	461	1.56	12.2	76.4	21.2	26.6	26.9	541	0.57	28.8	640
平均值 $\bar{x}_i$	453	1.60	12.8	82.3	20.9	26.2	27.7	541	0.54	28.9	650
标准偏差 $S_i$	7.09	0.08	0.69	4.00	0.27	0.44	0.66	5.44	0.05	0.42	10.28
相对标准偏差 $RSD\%$	1.6	4.7	5.4	4.9	1.3	1.7	2.4	1.0	9.2	1.5	1.6
元素及谱线	Pb 220.353	Sr 407.771	Ti 334.941	V309.310	Zn 213.857	Al 308.215	Fe234.350	K766.491	Na589.592	Ca396.847	Mg285.213
1	31.5	198	2971	85.8	69.0	10.93	3.52	2.10	1.19	1.49	1.22
2	32.4	205	2987	89.0	65.1	10.98	3.60	1.99	1.17	1.42	1.29
3	32.0	209	3041	86.9	68.2	10.84	3.56	2.01	1.20	1.47	1.23
4	32.5	206	2964	86.1	64.9	10.80	3.46	2.09	1.17	1.49	1.26
5	31.6	220	2997	86.2	62.9	10.85	3.44	1.98	1.17	1.47	1.27
6	31.1	214	3003	87.4	63.9	10.77	3.47	2.07	1.18	1.45	1.23
平均值 $\bar{x}_i$	31.9	209	2994	86.9	65.7	10.86	3.51	2.04	1.18	1.46	1.25
标准偏差 $S_i$	0.55	7.88	27.45	1.19	2.42	0.08	0.06	0.05	0.01	0.03	0.03
相对标准偏差 $RSD\%$	1.7	3.8	0.92	1.4	3.7	0.73	1.8	2.5	1.0	1.9	2.1

注：元素含量单位为 mg/kg，铝、铁、钾、钠、钙、镁为氧化物-含量单位为%。验证样品依序为 ESS-1、GSS-9、样 3、样 4。

## 1.4 方法准确度原始测试数据

六家实验室进行了方法准确度的验证工作。分析了两种不同浓度的国家有证标准物质（土壤、水系沉积物及湖积物），验证数据见附表 1-3-1 至附表 1-3-12。

## 2 验证数据汇总

### 2.1 方法检出限和测定下限汇总结果

六家验证单位进行了检出限的验证工作。六家单位按照HJ 168 附录A中的规定，按照给定分析方法的全过程进行样品消解和测定，共进行7次平行测定。六家单位验证所获得的方法检出限及测定下限见附表2-1。铜、铬、镍、锌的方法检出限均低于或接近GB/T 17138-1997、HJ 491-2009、GB/T 17139-1997等的方法检出限，铅的方法检出限高于GB/T 17141-1997的方法检出限，但远低于GB/T 15618-1995 中规定的标准值。铅、铬、铜、锌、铍、钒等均能满足《土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准》（试行）（征求意见稿）（代替GB 15618-1995）、《土壤环境质量 建设用地土壤污染风险管控标准》（试行）（征求意见稿）污染风险筛选值和管制值。

附表 2-1-1 测定元素分析方法检出限和测定下限汇总表

前处理方法 元素或组分	电热板		微波消解	
	检出限	测定下限	检出限	测定下限
铝 (Al)	435	1.74×10 <sup>3</sup>	389	1.56×10 <sup>3</sup>
钡 (Ba)	0.2	0.8	0.3	1.2
钙 (Ca)	40	160	40	160
铍 (Be)	0.05	0.2	0.06	0.24
钴 (Co)	0.3	1.2	0.2	0.8
铬 (Cr)	0.2	0.8	0.5	2.0
铜 (Cu)	0.04	0.16	0.1	0.4
铁 (Fe)	386	1.54×10 <sup>3</sup>	283	1.13×10 <sup>3</sup>
钾 (K)	96	384	13	52
镧 (La)	0.2	0.8	0.3	1.2
锂 (Li)	0.09	0.36	0.07	0.28
镁 (Mg)	51	204	23	92
锰 (Mn)	0.3	1.2	0.3	1.2
钼 (Mo)	0.2	0.8	0.06	0.24
钠 (Na)	31	124	32	128
镍 (Ni)	0.04	0.16	0.04	0.16
磷 (P)	0.1	0.4	0.09	0.36
铅 (Pb)	0.08	0.32	0.05	0.2
锶 (Sr)	0.04	0.16	0.04	0.16
钛 (Ti)	0.3	1.2	0.2	0.8

前处理方法 元素或组分	电热板		微波消解	
	检出限	测定下限	检出限	测定下限
钒 (V)	0.03	0.12	0.04	0.16
锌 (Zn)	0.04	0.16	0.5	2.0

注:单位为 mg/kg。

## 2.2 方法精密度汇总结果

汇总两个方法精密度分析数据,四酸消解电热板数据汇总见附表 2-2-1 至附表 2-2-22,微波酸溶数据汇总见附表 2-2-23 至附表 2-2-44。因有证标准物质中铝、铁、钾、钠、钙、镁均以氧化物计,本研究中铝、铁、钾、钠、钙、镁准确度数据以氧化物计。

附表 2-2-1 精密度测试数据汇总表 (电热板)

单位: mg/kg

钡 (Ba)												
实验室号	ESS-3			GSD-9			样 1			样 2		
	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD$	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD$	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD$	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD$
1	338	14.7	4.4	427	10.6	2.5	448	4.6	1.0	466	9.3	2.0
2	319	9.8	3.1	425	10.5	2.5	457	4.7	1.0	462	8.2	1.8
3	364	16.2	4.4	400	16.7	4.2	459	5.6	1.2	474	4.6	1.0
4	349	13.8	3.9	404	9.4	2.3	456	4.7	1.0	465	6.8	1.5
5	330	10.6	3.2	421	11.6	2.8	451	6.1	1.4	489	6.9	1.4
6	352	3.9	1.1	417	6.5	1.6	462	7.0	1.5	464	7.3	1.6
$\bar{x}$	342			415			456			470		
$S'$	16.3			11.0			5.4			10.3		
$RSD'$	4.8			2.7			1.2			2.2		
重复性限 r	34.1			31.6			15.5			20.5		
再现性限 R	55.3			42.3			20.7			34.5		

注:  $RSD$ 、 $RSD'$  单位为%, 下同。

附表 2-2-2 精密度测试数据汇总表 (电热板)

单位: mg/kg

铍 (Be)												
实验室号	ESS-3			GSD-9			样 1			样 2		
	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD$	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD$	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD$	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD$
1	1.85	0.12	6.6	1.77	0.02	1.4	2.59	0.10	3.8	1.04	0.04	4.2
2	1.93	0.03	1.5	1.63	0.04	2.6	2.56	0.06	2.3	1.08	0.05	4.8
3	1.87	0.03	1.7	1.53	0.03	2.3	2.64	0.06	2.3	1.05	0.02	1.6
4	1.90	0.01	0.5	1.56	0.02	1.2	2.56	0.06	2.3	1.08	0.04	3.9
5	1.93	0.11	5.6	1.65	0.10	6.1	2.52	0.07	2.9	1.00	0.01	1.4
6	1.98	0.05	2.4	1.69	0.07	4.3	2.49	0.09	3.8	1.02	0.05	5.0

	1.91	1.64	2.56	1.05
$S'$	0.04	0.09	0.05	0.03
$RSD'$	1.9	5.4	2.1	3.3
重复性限 r	0.20	0.16	0.21	0.11
再现性限 R	0.23	0.29	0.25	0.11

附表 2-2-3 精密度测试数据汇总表（电热板）

单位：mg/kg

钴 (Co)												
	ESS-3			GSD-9			样 1			样 2		
实验室号	$\bar{x}_i$	$S'_i$	$RSD$	$\bar{x}_i$	$S'_i$	$RSD$	$\bar{x}_i$	$S'_i$	$RSD$	$\bar{x}_i$	$S'_i$	$RSD$
1	21.0	0.40	1.9	14.0	0.49	3.5	14.9	0.13	0.87	15.6	1.24	7.9
2	20.6	0.42	2.0	13.8	0.76	5.5	14.9	0.67	4.5	15.4	0.88	5.7
3	22.4	0.25	1.1	14.0	0.15	1.0	15.5	0.23	1.5	15.2	0.35	2.3
4	21.1	0.87	4.1	13.9	0.22	1.6	14.9	0.67	4.5	15.7	0.20	1.2
5	20.3	0.71	3.5	13.9	0.40	2.9	15.6	0.81	5.2	16.6	0.53	3.2
6	20.9	0.95	4.6	14.1	0.40	2.9	16.1	0.39	2.4	16.1	0.50	3.1
$\bar{x}$	21.1			13.9			15.3			15.8		
$S'$	0.7			0.1			0.5			0.5		
$RSD'$	3.4			0.8			3.4			3.2		
重复性限 r	1.8			1.3			1.5			2.0		
再现性限 R	2.6			1.3			2.0			2.3		

附表 2-2-4 精密度测试数据汇总表（电热板）

单位：mg/kg

铬 (Cr)												
	ESS-3			GSD-9			样 1			样 2		
实验室号	$\bar{x}_i$	$S'_i$	$RSD$	$\bar{x}_i$	$S'_i$	$RSD$	$\bar{x}_i$	$S'_i$	$RSD$	$\bar{x}_i$	$S'_i$	$RSD$
1	91.7	3.77	4.1	82.8	0.67	0.81	68.0	0.49	0.72	61.8	0.97	1.6
2	91.3	2.90	3.2	81.9	0.80	1.0	68.1	1.07	1.6	62.4	1.19	1.9
3	105	2.77	2.6	83.6	0.74	0.89	78.5	1.26	1.6	61.7	0.71	1.2
4	91.2	4.15	4.6	83.9	0.99	1.2	68.1	1.07	1.6	60.4	0.77	1.3
5	91.1	2.51	2.8	82.4	1.80	2.2	70.5	0.74	1.0	60.7	0.77	1.3
6	96.9	1.62	1.7	83.2	1.04	1.2	73.5	0.89	1.2	61.3	1.33	2.2
$\bar{x}$	94.6			83.0			71.1			61.4		
$S'$	5.7			0.8			4.2			0.7		
$RSD'$	6.0			0.9			5.9			1.2		
重复性限 r	8.6			3.0			2.7			2.8		

再现性限 R	17.8	3.5	12.0	3.3
--------	------	-----	------	-----

附表 2-2-5 精密度测试数据汇总表（电热板）

单位：mg/kg

铜 (Cu)												
	ESS-3			GSD-9			样 1			样 2		
实验室号	$\bar{x}_i$	$S_i$	<i>RSD</i>	$\bar{x}_i$	$S_i$	<i>RSD</i>	$\bar{x}_i$	$S_i$	<i>RSD</i>	$\bar{x}_i$	$S_i$	<i>RSD</i>
1	29.6	0.27	0.92	34.6	0.10	0.30	21.9	0.83	3.8	30.6	0.51	1.7
2	29.6	0.18	0.61	32.1	0.90	2.8	21.5	0.72	3.3	32.1	0.79	2.5
3	29.0	0.59	2.0	31.2	0.26	0.85	24.9	0.77	3.1	29.8	0.75	2.5
4	29.8	0.16	0.53	31.6	0.30	1.0	21.5	0.72	3.3	32.7	0.69	2.1
5	27.9	0.56	2.0	30.9	0.65	2.1	23.3	0.59	2.5	32.3	0.62	1.9
6	29.8	0.15	0.52	31.3	0.50	1.6	23.3	0.99	4.3	31.4	0.50	1.6
$\bar{x}$	29.3			31.9			22.7			31.5		
$S'$	0.7			1.4			1.4			1.1		
<i>RSD'</i>	2.5			4.3			5.9			3.5		
重复性限 r	1.0			1.5			2.2			1.8		
再现性限 R	2.2			4.1			4.3			3.5		

附表 2-2-6 精密度测试数据汇总表（电热板）

单位：mg/kg

镧 (La)												
	ESS-3			GSD-9			样 1			样 2		
实验室号	$\bar{x}_i$	$S_i$	<i>RSD</i>	$\bar{x}_i$	$S_i$	<i>RSD</i>	$\bar{x}_i$	$S_i$	<i>RSD</i>	$\bar{x}_i$	$S_i$	<i>RSD</i>
1	34.5	1.63	4.7	38.4	0.48	1.3	31.9	1.26	3.9	42.5	5.17	12.2
2	35.4	0.78	2.2	38.8	0.96	2.5	34.3	1.90	5.5	41.9	4.47	10.7
3	36.1	2.28	6.3	38.9	0.82	2.1	35.5	1.75	4.9	42.1	0.98	2.3
4	34.4	1.36	3.9	38.3	0.35	0.90	34.3	1.90	5.5	43.7	1.63	3.7
5	33.6	0.31	0.91	38.0	0.90	2.4	34.8	2.67	7.7	41.1	1.08	2.6
6	34.4	1.16	3.4	38.6	0.90	2.3	33.6	1.01	3.0	39.3	2.18	5.6
$\bar{x}$	34.7			38.5			34.1			41.8		
$S'$	0.9			0.3			1.2			1.5		
<i>RSD'</i>	2.6			0.9			3.6			3.6		
重复性限 r	3.9			2.2			5.1			8.6		
再现性限 R	4.4			2.2			5.8			8.9		

附表 2-2-7 精密度测试数据汇总表（电热板）

单位：mg/kg

锂 (Li)												
	ESS-3			GSD-9			样 1			样 2		
实验室号	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD$	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD$	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD$	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD$
1	43.7	0.23	0.52	30.5	0.22	0.73	29.1	0.38	1.3	33.5	1.28	3.8
2	43.8	0.17	0.38	31.6	0.30	0.94	30.6	2.72	8.9	33.6	3.07	9.1
3	47.9	0.97	2.0	31.7	0.13	0.41	26.8	0.22	0.83	34.2	0.49	1.4
4	44.1	0.23	0.51	31.0	0.17	0.56	30.6	2.72	8.9	33.2	0.66	2.0
5	44.0	0.45	1.0	31.2	0.89	2.9	29.0	2.60	9.0	34.7	4.47	12.9
6	44.3	0.25	0.56	30.6	0.60	2.0	28.6	0.24	0.84	35.1	0.10	0.30
$\bar{x}$	44.6			31.1			29.1			34.0		
$S'$	1.6			0.5			1.4			0.7		
$RSD'$	3.7			1.6			4.9			2.1		
重复性限 r	1.3			1.3			5.3			6.4		
再现性限 R	4.7			1.9			6.3			6.4		

附表 2-2-8 精密度测试数据汇总表（电热板）

单位：mg/kg

锰 (Mn)												
	ESS-3			GSD-9			样 1			样 2		
实验室号	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD$	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD$	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD$	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD$
1	796	3.44	0.43	592	2.63	0.44	875	12.65	1.4	664	7.01	1.1
2	797	2.42	0.30	591	1.77	0.30	855	16.33	1.9	658	11.56	1.8
3	839	10.51	1.3	591	2.65	0.45	886	13.81	1.6	638	9.60	1.5
4	804	3.92	0.49	592	4.09	0.69	855	16.33	1.9	663	8.84	1.3
5	799	9.18	1.1	608	8.09	1.3	843	9.46	1.1	658	4.96	0.75
6	804	5.50	0.68	611	4.70	0.77	865	2.82	0.33	657	6.10	0.93
$\bar{x}$	807			597			863			656		
$S'$	16.3			9.4			15.4			9.3		
$RSD'$	2.0			1.6			1.8			1.4		
重复性限 r	18.4			12.6			35.8			23.3		
再现性限 R	48.7			28.8			54.1			33.6		

附表 2-2-9 精密度测试数据汇总表（电热板）

单位：mg/kg

钼 (Mo)												
	ESS-3			GSD-9			样 1			样 2		
实验室号	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD$	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD$	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD$	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD$
1	1.21	0.06	4.6	0.53	0.03	5.6	1.52	0.04	2.7	0.64	0.04	6.8
2	1.30	0.10	7.6	0.53	0.01	1.1	1.49	0.03	2.0	0.61	0.04	6.9
3	1.15	0.06	4.9	0.55	0.01	2.3	1.56	0.04	2.6	0.57	0.07	11.7
4	1.21	0.01	0.45	0.54	0.01	2.4	1.49	0.03	2.0	0.63	0.06	9.2
5	1.39	0.10	7.0	0.54	0.00	0.4	1.47	0.06	4.2	0.59	0.06	10.0
6	1.21	0.01	1.0	0.56	0.00	0.8	1.48	0.03	2.2	0.60	0.03	4.7
$\bar{x}$	1.25			0.54			1.50			0.61		
$S'$	0.09			0.01			0.03			0.03		
$RSD'$	6.9			2.3			2.2			4.2		
重复性限 r	0.18			0.04			0.11			0.14		
再现性限 R	0.29			0.05			0.14			0.15		

附表 2-2-10 精密度测试数据汇总表（电热板）

单位：mg/kg

镍 (Ni)												
	ESS-3			GSD-9			样 1			样 2		
实验室号	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD$	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD$	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD$	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD$
1	33.0	0.21	0.62	30.9	0.18	0.60	27.1	0.75	2.8	25.8	0.13	0.49
2	33.4	0.25	0.76	31.1	0.12	0.40	30.9	0.47	1.5	27.6	0.46	1.7
3	36.7	0.69	1.9	30.5	0.08	0.28	29.4	1.20	4.1	26.8	0.70	2.6
4	33.9	0.49	1.5	30.8	0.17	0.55	30.9	0.47	1.5	28.0	1.13	4.0
5	33.1	0.06	0.17	30.9	0.29	0.92	32.0	0.44	1.4	26.7	0.66	2.5
6	33.2	0.40	1.2	31.1	0.24	0.76	30.4	1.33	4.4	26.4	0.40	1.5
$\bar{x}$	33.9			30.9			30.1			26.9		
$S'$	1.4			0.2			1.7			0.8		
$RSD'$	4.1			0.7			5.7			3.0		
重复性限 r	1.1			0.5			2.4			1.8		
再现性限 R	4.1			0.8			5.3			2.8		

附表 2-2-11 精密度测试数据汇总表 (电热板)

单位: mg/kg

磷 (P)												
实验室号	ESS-3			GSD-9			样 1			样 2		
	$\bar{x}_i$	$S_i$	<i>RSD</i>	$\bar{x}_i$	$S_i$	<i>RSD</i>	$\bar{x}_i$	$S_i$	<i>RSD</i>	$\bar{x}_i$	$S_i$	<i>RSD</i>
1	350	3.70	1.1	640	6.28	1.0	776	13.03	1.7	499	11.89	2.4
2	318	1.49	0.47	647	7.08	1.1	752	9.85	1.3	496	8.42	1.7
3	324	6.79	2.1	640	2.90	0.45	729	10.13	1.4	500	9.83	2.0
4	322	4.75	1.5	640	3.46	0.54	752	9.85	1.3	501	7.17	1.4
5	299	13.92	4.7	653	5.08	0.78	777	5.83	0.75	498	12.13	2.4
6	327	4.19	1.3	655	3.08	0.47	762	3.05	0.40	499	8.38	1.7
$\bar{x}$	323			646			758			499		
$S'$	16.3			6.7			17.9			1.9		
<i>RSD'</i>	5.1			1.0			2.4			0.37		
重复性限 r	19.7			13.8			25.8			27.5		
再现性限 R	49.2			22.5			55.3			27.5		

附表 2-2-12 精密度测试数据汇总表 (电热板)

单位: mg/kg

铅 (Pb)												
实验室号	ESS-3			GSD-9			样 1			样 2		
	$\bar{x}_i$	$S_i$	<i>RSD</i>	$\bar{x}_i$	$S_i$	<i>RSD</i>	$\bar{x}_i$	$S_i$	<i>RSD</i>	$\bar{x}_i$	$S_i$	<i>RSD</i>
1	31.3	0.55	1.8	22.0	0.99	4.5	20.5	0.42	2.0	24.1	1.04	4.3
2	31.4	0.23	0.72	21.3	0.69	3.2	22.1	1.15	5.2	23.1	0.55	2.4
3	30.4	1.51	5.0	21.5	0.61	2.8	22.5	0.65	2.9	25.1	0.97	3.9
4	32.0	0.13	0.42	21.8	0.62	2.8	22.1	1.15	5.2	24.7	0.92	3.7
5	31.3	1.01	3.2	21.0	0.75	3.6	22.4	0.88	3.9	23.7	0.56	2.4
6	32.0	0.07	0.21	21.1	0.44	2.1	23.1	0.81	3.5	23.2	1.01	4.4
$\bar{x}$	31.4			21.4			22.1			24.0		
$S'$	0.60			0.42			0.86			0.80		
<i>RSD'</i>	1.9			2.0			3.9			3.3		
重复性限 r	2.2			2.0			2.5			2.4		
再现性限 R	2.6			2.1			3.3			3.1		



附表 2-2-13 精密度测试数据汇总表 (电热板)

单位: mg/kg

锶 (Sr)												
	ESS-3			GSD-9			样 1			样 2		
实验室号	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD$	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD$	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD$	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD$
1	42.9	0.35	0.82	161	2.09	1.3	95.6	0.69	0.72	117	0.51	0.44
2	42.8	0.18	0.43	162	1.40	0.86	108	4.74	4.4	123	3.19	2.6
3	41.4	0.60	1.5	160	2.16	1.3	106	1.13	1.1	128	2.42	1.9
4	42.4	0.20	0.47	162	2.42	1.5	108	4.74	4.4	127	3.39	2.7
5	39.7	1.17	2.9	162	2.72	1.7	103	2.72	2.6	128	3.75	2.9
6	42.3	0.49	1.2	161	1.13	0.70	99.7	0.83	0.83	128	3.43	2.7
$\bar{x}$	41.9			162			103			125		
$S'$	1.2			0.8			4.9			4.3		
$RSD'$	2.9			0.5			4.8			3.5		
重复性限 r	1.7			5.8			8.5			8.4		
再现性限 R	3.8			5.8			15.8			14.3		

附表 2-2-14 精密度测试数据汇总表 (电热板)

单位: mg/kg

钛 (Ti)												
	ESS-3			GSD-9			样 1			样 2		
实验室号	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD$	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD$	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD$	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD$
1	6528	16.27	0.25	5194	28.20	0.54	5288	21.33	0.40	4680	35.20	0.75
2	6496	9.82	0.15	5288	21.40	0.40	5263	25.00	0.48	4710	25.03	0.53
3	5924	93.87	1.6	5312	32.55	0.61	5350	13.62	0.25	4628	17.27	0.37
4	6501	16.99	0.26	5300	22.30	0.42	5263	25.00	0.48	4671	29.90	0.64
5	6499	41.49	0.64	5300	22.27	0.42	5288	35.17	0.67	4654	27.19	0.58
6	6483	11.89	0.18	5332	38.42	0.72	5299	17.02	0.32	4671	28.83	0.62
$\bar{x}$	6405			5288			5292			4669		
$S'$	236			48.3			32.1			27.2		
$RSD'$	3.7			0.9			0.6			0.6		
重复性限 r	122			79.0			66.8			77.8		
再现性限 R	670			153			109			104		

附表 2-2-15 精密度测试数据汇总表 (电热板)

单位: mg/kg

钒 (V)												
	ESS-3			GSD-9			样 1			样 2		
实验室号	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD$	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD$	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD$	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD$
1	116	1.95	1.7	91.8	1.53	1.7	88.4	1.81	2.0	83.8	1.95	2.3
2	115	2.08	1.8	93.3	0.86	0.93	90.3	0.73	0.81	83.1	1.96	2.4
3	123	1.81	1.5	90.0	1.16	1.3	84.1	0.47	0.55	83.0	2.84	3.4
4	117	1.65	1.4	91.9	1.90	2.1	90.3	0.73	0.81	89.6	2.87	3.2
5	116	2.26	2.0	91.0	0.81	0.89	94.2	1.19	1.3	85.8	2.67	3.1
6	114	1.52	1.3	91.9	2.03	2.2	93.5	1.10	1.2	82.3	4.72	5.7
$\bar{x}$	117			91.6			90.1			84.6		
$S'$	3.2			1.1			3.7			2.7		
$RSD'$	2.8			1.2			4.1			3.2		
重复性限 r	5.3			4.1			3.1			8.3		
再现性限 R	10.3			4.8			10.7			10.8		

附表 2-2-16 精密度测试数据汇总表 (电热板)

单位: mg/kg

锌 (Zn)												
	ESS-3			GSD-9			样 1			样 2		
实验室号	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD$	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD$	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD$	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD$
1	91.6	0.55	0.60	80.0	0.74	0.92	53.4	0.72	1.4	66.0	0.87	1.3
2	91.8	0.42	0.45	80.1	0.41	0.52	55.2	0.54	1.0	68.3	1.02	1.5
3	89.7	4.61	5.1	76.3	0.39	0.51	54.6	0.50	0.92	66.1	1.69	2.6
4	91.9	0.52	0.56	76.6	0.56	0.73	55.2	0.54	1.0	63.7	1.10	1.7
5	89.8	1.19	1.3	76.8	0.66	0.86	56.7	0.90	1.6	64.6	1.46	2.3
6	92.1	0.24	0.26	76.7	0.98	1.3	54.8	0.84	1.5	65.6	1.14	1.7
$\bar{x}$	91.2			77.8			55.0			65.7		
$S'$	1.1			1.8			1.1			1.6		
$RSD'$	1.2			2.3			1.9			2.4		
重复性限 r	5.5			1.8			1.9			3.5		
再现性限 R	5.9			5.3			3.5			5.4		

附表 2-2-17 精密度测试数据汇总表（电热板）

单位：%

三氧化二铝 (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )												
	ESS-3			GSD-9			样 1			样 2		
实验室号	$\bar{x}_i$	$S_i$	<i>RSD</i>	$\bar{x}_i$	$S_i$	<i>RSD</i>	$\bar{x}_i$	$S_i$	<i>RSD</i>	$\bar{x}_i$	$S_i$	<i>RSD</i>
1	13.76	0.07	0.53	10.26	0.02	0.15	13.05	0.01	0.066	11.02	0.10	0.88
2	13.77	0.03	0.25	10.37	0.02	0.16	13.19	0.11	0.86	11.07	0.06	0.56
3	14.45	0.20	1.4	10.32	0.04	0.41	13.03	0.07	0.52	11.00	0.06	0.58
4	13.71	0.06	0.44	10.27	0.05	0.51	13.19	0.11	0.86	10.97	0.05	0.42
5	12.79	0.02	0.16	10.30	0.06	0.59	13.18	0.13	1.0	10.84	0.38	3.5
6	13.75	0.07	0.54	10.35	0.04	0.43	13.20	0.01	0.093	11.02	0.08	0.70
$\bar{x}$	13.70			10.31			13.14			10.99		
$S'$	0.53			0.04			0.08			0.08		
<i>RSD'</i>	3.9			0.4			0.6			0.7		
重复性限 r	0.27			0.12			0.25			0.47		
再现性限 R	1.5			0.16			0.32			0.49		

附表 2-2-18 精密度测试数据汇总表（电热板）

单位：%

三氧化二铁 (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )												
	ESS-3			GSD-9			样 1			样 2		
实验室号	$\bar{x}_i$	$S_i$	<i>RSD</i>	$\bar{x}_i$	$S_i$	<i>RSD</i>	$\bar{x}_i$	$S_i$	<i>RSD</i>	$\bar{x}_i$	$S_i$	<i>RSD</i>
1	5.53	0.02	0.28	4.63	0.02	0.36	3.77	0.01	0.28	4.08	0.04	0.94
2	5.56	0.02	0.30	4.64	0.01	0.11	3.64	0.03	0.84	4.07	0.03	0.84
3	6.28	0.10	1.6	4.74	0.02	0.52	3.70	0.01	0.26	4.01	0.02	0.59
4	5.80	0.01	0.25	4.78	0.03	0.64	3.64	0.03	0.84	4.03	0.05	1.3
5	5.50	0.07	1.3	4.67	0.03	0.57	3.70	0.05	1.3	4.00	0.05	1.1
6	5.88	0.01	0.23	4.74	0.02	0.51	3.67	0.03	0.86	3.99	0.06	1.5
$\bar{x}$	5.76			4.70			3.69			4.03		
$S'$	0.30			0.06			0.05			0.04		
<i>RSD'</i>	5.2			1.3			1.3			0.9		
重复性限 r	0.15			0.06			0.08			0.12		
再现性限 R	0.85			0.18			0.15			0.15		

附表 2-2-19 精密度测试数据汇总表（电热板）

单位：%

氧化钾 (K <sub>2</sub> O)												
	ESS-3			GSD-9			样 1			样 2		
实验室号	$\bar{x}_i$	$S_i$	<i>RSD</i>	$\bar{x}_i$	$S_i$	<i>RSD</i>	$\bar{x}_i$	$S_i$	<i>RSD</i>	$\bar{x}_i$	$S_i$	<i>RSD</i>
1	1.65	0.01	0.48	1.92	0.004	0.21	2.12	0.04	1.7	1.64	0.03	1.9
2	1.66	0.01	0.38	1.92	0.01	0.52	2.15	0.01	0.57	1.55	0.03	1.6
3	1.61	0.08	4.7	1.93	0.005	0.26	2.14	0.01	0.42	1.57	0.03	1.8
4	1.73	0.01	0.49	1.93	0.005	0.26	2.15	0.01	0.57	1.56	0.03	2.1
5	1.71	0.01	0.57	1.93	0.01	0.74	2.17	0.03	1.2	1.57	0.03	2.0
6	1.68	0.01	0.58	1.93	0.01	0.26	2.14	0.003	0.16	1.57	0.02	1.4
$\bar{x}$	1.67			1.93			2.14			1.58		
$S'$	0.04			0.007			0.02			0.03		
<i>RSD'</i>	2.7			0.3			0.7			1.9		
重复性限 r	0.09			0.02			0.06			0.08		
再现性限 R	0.15			0.03			0.07			0.11		

附表 2-2-20 精密度测试数据汇总表（电热板）

单位：%

氧化钠 (Na <sub>2</sub> O)												
	ESS-3			GSD-9			样 1			样 2		
实验室号	$\bar{x}_i$	$S_i$	<i>RSD</i>	$\bar{x}_i$	$S_i$	<i>RSD</i>	$\bar{x}_i$	$S_i$	<i>RSD</i>	$\bar{x}_i$	$S_i$	<i>RSD</i>
1	0.11	0.005	4.4	1.46	0.01	0.71	0.97	0.001	0.13	1.29	0.02	1.7
2	0.11	0.005	4.2	1.46	0.02	1.1	1.00	0.03	2.9	1.24	0.02	1.7
3	0.11	0.002	1.6	1.46	0.01	0.68	1.02	0.005	0.47	1.25	0.03	2.5
4	0.11	0.0003	0.26	1.46	0.01	0.95	1.00	0.03	2.9	1.25	0.02	1.9
5	0.10	0.002	1.8	1.45	0.008	0.52	1.00	0.04	4.0	1.25	0.02	1.9
6	0.11	0.005	4.4	1.46	0.009	0.61	1.02	0.022	2.2	1.24	0.03	2.1
$\bar{x}$	0.11			1.46			1.00			1.25		
$S'$	0.004			0.005			0.02			0.02		
<i>RSD'</i>	4.2			0.3			2.0			1.5		
重复性限 r	0.01			0.03			0.07			0.07		
再现性限 R	0.02			0.03			0.09			0.08		

附表 2-2-21 精密度测试数据汇总表（电热板）

单位：%

氧化钙 (CaO)												
	ESS-3			GSD-9			样 1			样 2		
实验室号	$\bar{x}_i$	$S_i$	<i>RSD</i>	$\bar{x}_i$	$S_i$	<i>RSD</i>	$\bar{x}_i$	$S_i$	<i>RSD</i>	$\bar{x}_i$	$S_i$	<i>RSD</i>
1	0.09	0.005	5.8	5.29	0.009	0.17	1.42	0.027	1.9	1.12	0.025	2.2
2	0.08	0.002	2.2	5.29	0.009	0.17	1.42	0.023	1.6	1.11	0.030	2.7
3	0.06	0.002	2.6	5.30	0.010	0.18	1.46	0.007	0.45	1.07	0.039	3.7
4	0.09	0.003	3.6	5.31	0.009	0.18	1.42	0.023	1.6	1.14	0.009	0.76
5	0.08	0.001	1.7	5.30	0.013	0.25	1.47	0.011	0.78	1.12	0.023	2.1
6	0.08	0.002	2.5	5.32	0.02	0.38	1.47	0.008	0.53	1.13	0.023	2.0
$\bar{x}$	0.08			5.30			1.44			1.11		
$S'$	0.009			0.01			0.03			0.02		
<i>RSD'</i>	10.8			0.2			1.7			2.1		
重复性限 r	0.008			0.03			0.05			0.07		
再现性限 R	0.03			0.04			0.08			0.10		

附表 2-2-22 精密度测试数据汇总表（电热板）

单位：%

氧化镁 (MgO)												
	ESS-3			GSD-9			样 1			样 2		
实验室号	$\bar{x}_i$	$S_i$	<i>RSD</i>	$\bar{x}_i$	$S_i$	<i>RSD</i>	$\bar{x}_i$	$S_i$	<i>RSD</i>	$\bar{x}_i$	$S_i$	<i>RSD</i>
1	0.61	0.012	1.9	2.33	0.008	0.32	1.01	0.001	0.06	1.90	0.029	1.5
2	0.60	0.004	0.58	2.33	0.003	0.12	0.98	0.008	0.84	1.88	0.035	1.9
3	0.60	0.010	1.7	2.34	0.006	0.24	1.01	0.018	1.8	1.81	0.030	1.7
4	0.61	0.007	1.2	2.33	0.007	0.31	0.98	0.008	0.84	1.82	0.045	2.5
5	0.61	0.005	0.77	2.35	0.012	0.53	1.01	0.026	2.6	1.80	0.030	1.7
6	0.62	0.005	0.81	2.35	0.007	0.29	1.01	0.025	2.5	1.79	0.019	1.1
$\bar{x}$	0.61			2.34			1.00			1.83		
$S'$	0.005			0.01			0.01			0.05		
<i>RSD'</i>	0.9			0.5			1.4			2.5		
重复性限 r	0.02			0.02			0.05			0.09		
再现性限 R	0.02			0.04			0.06			0.15		

附表 2-2-23 精密度测试数据汇总表（微波消解）

单位：mg/kg

钡 (Ba)												
	ESS-1			GSS-9			样 3			样 4		
实验室号	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD$	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD$	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD$	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD$
1	626	8.5	1.4	509	3.9	0.76	368	8.0	2.2	456	6.7	1.5
2	629	4.9	0.79	512	2.2	0.43	362	11.6	3.2	443	5.1	1.2
3	603	8.9	1.5	511	3.7	0.72	365	4.8	1.3	469	9.2	2.0
4	626	4.3	0.68	514	0.6	0.11	366	8.2	2.2	455	7.3	1.6
5	627	3.1	0.49	515	3.1	0.60	368	7.8	2.1	449	2.2	0.49
6	627	5.7	0.91	513	1.7	0.34	372	8.1	2.2	453	7.1	1.6
$\bar{x}$	623			512			367			454		
$S'$	10.0			2.2			3.4			8.7		
$RSD'$	1.6			0.4			0.9			1.9		
重复性限 r	17.6			7.8			23.3			18.6		
再现性限 R	32.3			9.4			23.3			29.7		

附表 2-2-24 精密度测试数据汇总表（微波消解）

单位：mg/kg

铍 (Be)												
	ESS-1			GSS-9			样 3			样 4		
实验室号	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD$	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD$	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD$	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD$
1	2.32	0.05	2.2	1.94	0.12	6.0	1.58	0.04	2.4	1.79	0.09	4.9
2	2.34	0.08	3.5	1.81	0.04	2.4	1.54	0.10	6.7	1.73	0.14	8.2
3	2.35	0.02	1.0	1.88	0.05	2.7	1.59	0.03	1.9	1.65	0.10	5.8
4	2.38	0.03	1.2	1.85	0.04	2.1	1.55	0.08	5.1	1.57	0.10	6.6
5	2.33	0.17	7.1	1.87	0.02	1.0	1.58	0.04	2.8	1.62	0.08	5.2
6	2.30	0.04	1.8	2.04	0.05	2.6	1.54	0.06	4.0	1.60	0.08	4.7
$\bar{x}$	2.34			1.90			1.56			1.66		
$S'$	0.02			0.08			0.02			0.08		
$RSD'$	0.9			4.2			1.4			5.0		
重复性限 r	0.23			0.17			0.18			0.28		
再现性限 R	0.23			0.27			0.18			0.35		

附表 2-2-25 精密度测试数据汇总表（微波消解）

单位：mg/kg

钴 (Co)												
	ESS-1			GSS-9			样 3			样 4		
实验室号	$\bar{x}_i$	$S_i$	<i>RSD</i>	$\bar{x}_i$	$S_i$	<i>RSD</i>	$\bar{x}_i$	$S_i$	<i>RSD</i>	$\bar{x}_i$	$S_i$	<i>RSD</i>
1	14.2	0.53	3.7	13.3	0.43	3.2	17.3	0.64	3.7	13.2	0.64	4.9
2	13.8	0.44	3.2	13.5	0.21	1.6	16.9	1.08	6.4	13.0	0.54	4.1
3	14.7	0.34	2.3	13.2	0.53	4.0	17.1	0.81	4.8	13.9	1.29	9.3
4	14.6	0.70	4.8	13.4	0.17	1.3	16.9	0.72	4.2	11.5	0.47	4.1
5	15.1	0.55	3.6	13.4	0.28	2.1	16.7	0.76	4.6	11.7	0.43	3.6
6	13.4	0.85	6.4	13.2	0.20	1.5	17.3	0.67	3.9	12.8	0.69	5.4
$\bar{x}$	14.3			13.3			17.0			12.7		
$S'$	0.62			0.10			0.26			0.92		
<i>RSD'</i>	4.3			0.8			1.5			7.2		
重复性限 r	1.7			0.93			2.2			2.1		
再现性限 R	2.3			0.93			2.2			3.2		

附表 2-2-26 精密度测试数据汇总表（微波消解）

单位：mg/kg

铬 (Cr)												
	ESS-1			GSS-9			样 3			样 4		
实验室号	$\bar{x}_i$	$S_i$	<i>RSD</i>	$\bar{x}_i$	$S_i$	<i>RSD</i>	$\bar{x}_i$	$S_i$	<i>RSD</i>	$\bar{x}_i$	$S_i$	<i>RSD</i>
1	58.2	0.79	1.4	71.1	0.88	1.2	66.5	3.24	4.9	81.4	1.31	1.6
2	58.9	0.65	1.1	72.5	1.14	1.6	64.0	1.68	2.6	81.0	0.50	0.62
3	56.6	1.69	3.0	70.8	1.10	1.6	63.1	2.28	3.6	78.3	1.72	2.2
4	58.3	1.51	2.6	71.2	0.66	0.93	63.7	2.72	4.3	82.0	5.07	6.2
5	57.5	0.62	1.1	71.5	0.63	0.88	66.2	2.89	4.4	80.4	4.23	5.3
6	56.3	2.68	4.8	72.4	1.29	1.8	64.9	3.20	4.9	82.3	4.00	4.9
$\bar{x}$	57.6			71.6			64.7			80.9		
$S'$	1.0			0.70			1.4			1.5		
<i>RSD'</i>	1.8			1.0			2.2			1.8		
重复性限 r	4.2			2.7			7.6			9.2		
再现性限 R	4.8			3.2			8.0			9.3		

附表 2-2-27 精密度测试数据汇总表（微波消解）

单位：mg/kg

铜 (Cu)												
实验室号	ESS-1			GSS-9			样 3			样 4		
	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD$	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD$	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD$	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD$
1	21.1	0.42	2.0	23.4	0.47	2.0	35.8	0.67	1.9	21.1	0.84	4.0
2	21.0	0.37	1.7	23.4	0.59	2.5	35.6	0.49	1.4	22.2	0.47	2.1
3	19.9	0.32	1.6	22.4	0.22	1.0	37.0	3.02	8.1	20.9	0.72	3.5
4	20.9	0.74	3.5	22.4	0.22	1.0	35.9	0.32	0.89	21.3	0.56	2.6
5	21.1	0.70	3.3	22.5	0.31	1.4	35.7	0.59	1.7	20.9	0.80	3.8
6	21.2	0.49	2.3	23.1	0.67	2.9	35.7	0.40	1.1	20.9	0.27	1.3
$\bar{x}$	20.9			22.9			36.0			21.2		
$S'$	0.46			0.49			0.52			0.51		
$RSD'$	2.2			2.1			1.4			2.4		
重复性限 r	1.5			1.3			3.7			1.8		
再现性限 R	1.9			1.8			3.7			2.2		

附表 2-2-28 精密度测试数据汇总表（微波消解）

单位：mg/kg

镧(La)												
实验室号	ESS-1			GSS-9			样 3			样 4		
	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD$	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD$	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD$	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD$
1	36.7	2.34	6.4	36.4	0.45	1.2	34.9	1.66	4.7	26.3	0.60	2.3
2	34.3	2.11	6.1	36.2	0.77	2.1	35.3	0.92	2.6	26.0	0.24	0.92
3	37.4	4.01	10.7	36.3	0.74	2.0	35.9	0.36	1.0	26.9	0.68	2.5
4	33.9	0.50	1.5	38.2	0.72	1.9	36.9	0.42	1.1	26.3	0.78	3.0
5	33.9	0.45	1.3	36.8	0.25	0.68	36.1	0.42	1.2	26.5	0.57	2.2
6	33.8	0.34	1.0	37.2	0.54	1.4	35.8	0.37	1.0	26.2	0.44	1.7
$\bar{x}$	35.0			36.8			35.8			26.4		
$S'$	1.6			0.74			0.67			0.30		
$RSD'$	4.6			2.0			1.9			1.1		
重复性限 r	5.9			1.7			2.3			1.6		
再现性限 R	7.0			2.6			2.9			1.7		



附表 2-2-29 精密度测试数据汇总表（微波消解）

单位：mg/kg

锂 (Li)												
实验室号	ESS-1			GSS-9			样 3			样 4		
	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD$	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD$	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD$	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD$
1	29.4	0.22	0.75	41.1	2.67	6.5	31.6	0.44	1.4	27.5	1.17	4.3
2	29.2	0.23	0.78	34.5	2.25	6.5	31.7	0.70	2.2	27.8	1.09	3.9
3	28.9	0.35	1.2	37.1	4.95	13.3	31.9	0.57	1.8	27.5	0.99	3.6
4	30.0	0.23	0.76	36.3	1.18	3.2	32.3	0.49	1.5	26.4	1.14	4.3
5	30.1	0.20	0.67	32.2	0.23	0.71	31.4	0.40	1.3	26.8	0.37	1.4
6	28.5	0.37	1.3	35.9	4.00	11.2	31.9	0.84	2.7	27.7	0.66	2.4
$\bar{x}$	29.3			36.2			31.8			27.3		
$S'$	0.62			3.0			0.30			0.57		
$RSD'$	2.1			8.2			0.9			2.1		
重复性限 r	0.8			8.4			1.7			2.7		
再现性限 R	1.9			11.3			1.7			2.9		

附表 2-2-30 精密度测试数据汇总表（微波消解）

单位：mg/kg

锰 (Mn)												
实验室号	ESS-1			GSS-9			样 3			样 4		
	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD$	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD$	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD$	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD$
1	1081	2.70	0.25	497	1.48	0.30	619	6.50	1.1	533	11.76	2.2
2	1087	3.89	0.36	497	2.04	0.41	620	3.44	0.55	540	19.23	3.6
3	1086	10.78	1.0	494	2.64	0.53	612	5.31	0.87	535	12.92	2.4
4	1078	9.94	0.92	498	2.38	0.48	635	2.22	0.35	563	29.92	5.3
5	1083	5.92	0.55	501	1.96	0.39	623	7.89	1.3	524	2.87	0.55
6	1081	6.49	0.60	498	3.35	0.67	625	6.42	1.0	541	5.44	1.0
$\bar{x}$	1083			497			622			539		
$S'$	3.3			2.4			7.6			13.1		
$RSD'$	0.30			0.49			1.2			2.4		
重复性限 r	20.3			6.7			15.8			45.8		
再现性限 R	20.6			9.2			25.7			55.6		

附表 2-2-31 精密度测试数据汇总表（微波消解）

单位：mg/kg

钼 (Mo)												
实验室号	ESS-1			GSS-9			样 3			样 4		
	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD$	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD$	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD$	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD$
1	0.46	0.00	1.0	0.45	0.11	24.5	1.36	0.08	5.7	0.46	0.05	11.5
2	0.44	0.02	3.8	0.52	0.06	14.1	1.41	0.08	5.5	0.52	0.05	9.8
3	0.43	0.03	6.2	0.48	0.02	4.0	1.31	0.10	7.3	0.56	0.04	8.0
4	0.47	0.00	0.80	0.47	0.04	8.6	1.28	0.06	4.8	0.46	0.04	8.7
5	0.45	0.00	1.0	0.48	0.04	7.9	1.40	0.07	5.2	0.58	0.04	7.0
6	0.44	0.01	2.5	0.35	0.01	3.1	1.42	0.08	5.4	0.54	0.05	9.2
$\bar{x}$	0.45			0.46			1.36			0.52		
$S'$	0.01			0.06			0.06			0.05		
$RSD'$	3.3			12.1			4.2			9.3		
重复性限 r	0.04			0.16			0.22			0.13		
再现性限 R	0.05			0.21			0.25			0.18		

附表 2-2-32 精密度测试数据汇总表（微波消解）

单位：mg/kg

镍 (Ni)												
实验室号	ESS-1			GSS-9			样 3			样 4		
	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD$	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD$	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD$	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD$
1	29.0	0.83	2.9	30.8	0.50	1.6	38.2	0.76	2.0	29.6	0.57	1.9
2	28.6	0.80	2.8	32.0	0.34	1.0	37.1	0.76	2.0	29.3	0.43	1.5
3	30.0	0.43	1.4	31.4	0.28	0.90	38.6	1.04	2.7	30.2	0.66	2.2
4	27.6	0.93	3.4	31.2	0.54	1.7	38.5	0.83	2.2	30.3	0.59	1.9
5	27.5	0.53	1.9	32.5	0.36	1.1	37.9	0.73	1.9	30.6	0.59	1.9
6	32.0	0.55	1.7	31.8	0.51	1.6	38.7	0.93	2.4	28.9	0.42	1.5
$\bar{x}$	29.1			31.6			38.2			29.8		
$S'$	1.7			0.61			0.58			0.64		
$RSD'$	5.8			1.9			1.5			2.1		
重复性限 r	2.0			1.2			2.4			1.5		
再现性限 R	5.1			2.0			2.7			2.3		

附表 2-2-33 精密度测试数据汇总表（微波消解）

单位：mg/kg

磷 (P)												
实验室号	ESS-1			GSS-9			样 3			样 4		
	$\bar{x}_i$	$S_i$	<i>RSD</i>	$\bar{x}_i$	$S_i$	<i>RSD</i>	$\bar{x}_i$	$S_i$	<i>RSD</i>	$\bar{x}_i$	$S_i$	<i>RSD</i>
1	400	2.95	0.74	643	3.00	0.47	815	12.80	1.6	654	8.02	1.2
2	401	2.83	0.71	645	2.85	0.44	797	8.55	1.1	634	11.67	1.8
3	378	3.75	1.0	629	2.71	0.43	774	12.26	1.6	637	8.49	1.3
4	419	4.11	1.0	653	9.68	1.5	781	11.71	1.5	668	7.35	1.1
5	425	2.05	0.48	640	7.50	1.2	808	11.46	1.4	670	11.43	1.7
6	395	3.11	0.79	645	10.99	1.7	787	7.36	0.93	650	10.28	1.6
$\bar{x}$	403			642			794			652		
$S'$	16.8			8.0			15.9			15.2		
<i>RSD'</i>	4.2			1.3			2.0			2.3		
重复性限 r	9.0			19.6			30.5			27.1		
再现性限 R	47.7			28.8			52.5			49.2		

附表 2-2-34 精密度测试数据汇总表（微波消解）

单位：mg/kg

铅 (Pb)												
实验室号	ESS-1			GSS-9			样 3			样 4		
	$\bar{x}_i$	$S_i$	<i>RSD</i>	$\bar{x}_i$	$S_i$	<i>RSD</i>	$\bar{x}_i$	$S_i$	<i>RSD</i>	$\bar{x}_i$	$S_i$	<i>RSD</i>
1	21.0	0.27	1.3	22.2	0.55	2.5	20.9	0.42	2.0	33.3	0.69	2.1
2	21.2	0.24	1.1	23.5	0.27	1.1	21.1	0.32	1.5	31.4	0.82	2.6
3	21.8	0.50	2.3	23.5	0.34	1.5	20.6	0.30	1.5	32.1	1.12	3.5
4	21.2	0.20	1.0	23.7	0.15	0.62	20.7	0.35	1.7	32.0	0.33	1.0
5	19.9	0.53	2.7	22.7	0.61	2.7	21.0	0.52	2.5	32.5	0.88	2.7
6	21.9	0.38	1.7	23.4	0.24	1.0	21.5	0.75	3.5	31.9	0.55	1.7
$\bar{x}$	21.2			23.1			21.0			32.2		
$S'$	0.73			0.56			0.32			0.63		
<i>RSD'</i>	3.4			2.4			1.5			2.0		
重复性限 r	1.1			1.1			1.3			2.2		
再现性限 R	2.3			1.9			1.5			2.6		

附表 2-2-35 精密度测试数据汇总表（微波消解）

单位：mg/kg

锶 (Sr)												
实验室号	ESS-1			GSS-9			样 3			样 4		
	$\bar{x}_i$	$S_i$	<i>RSD</i>	$\bar{x}_i$	$S_i$	<i>RSD</i>	$\bar{x}_i$	$S_i$	<i>RSD</i>	$\bar{x}_i$	$S_i$	<i>RSD</i>
1	229	2.36	1.0	167	0.73	0.44	148	10.04	6.8	180	10.78	6.0
2	229	3.07	1.3	159	1.18	0.74	160	11.28	7.1	184	5.76	3.1
3	232	4.34	1.9	165	0.49	0.30	157	8.33	5.3	198	8.20	4.1
4	231	2.96	1.3	167	2.10	1.3	157	5.96	3.8	211	8.06	3.8
5	232	2.04	0.88	165	0.54	0.33	151	5.48	3.6	186	9.47	5.1
6	217	0.95	0.44	164	3.94	2.4	144	5.84	4.1	209	7.88	3.8
$\bar{x}$	228			165			153			195		
$S'$	5.9			2.9			6.1			13.3		
<i>RSD'</i>	2.6			1.8			4.0			6.9		
重复性限 r	7.9			5.4			22.8			23.8		
再现性限 R	18.1			9.5			27.0			43.2		

附表 2-2-36 精密度测试数据汇总表（微波消解）

单位：mg/kg

钛 (Ti)												
实验室号	ESS-1			GSS-9			样 3			样 4		
	$\bar{x}_i$	$S_i$	<i>RSD</i>	$\bar{x}_i$	$S_i$	<i>RSD</i>	$\bar{x}_i$	$S_i$	<i>RSD</i>	$\bar{x}_i$	$S_i$	<i>RSD</i>
1	4191	56.15	1.3	3957	10.39	0.26	3918	47.59	1.2	3151	58.03	1.8
2	4204	45.38	1.1	3904	12.03	0.31	3971	54.43	1.4	2927	40.97	1.4
3	3958	31.79	0.80	4024	12.35	0.31	3988	27.41	0.69	3106	133.16	4.3
4	4249	49.16	1.2	4071	28.69	0.70	3978	28.21	0.71	2939	39.00	1.3
5	4133	21.97	0.53	4101	36.25	0.88	4086	40.41	1.0	2970	31.82	1.1
6	4163	48.46	1.2	4006	93.55	2.3	4026	40.67	1.0	2994	27.45	0.92
$\bar{x}$	4150			4011			3995			3015		
$S'$	102			72.6			56.5			92.6		
<i>RSD'</i>	2.5			1.8			1.4			3.1		
重复性限 r	122			121			115			185		
再现性限 R	306			231			190			309		

附表 2-2-37 精密度测试数据汇总表（微波消解）

单位：mg/kg

钒 (V)												
实验室号	ESS-1			GSS-9			样 3			样 4		
	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD$	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD$	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD$	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD$
1	77.3	1.20	1.6	88.1	0.99	1.1	88.1	1.84	2.1	80.8	0.84	1.0
2	77.9	1.71	2.2	92.3	1.45	1.6	91.1	1.86	2.0	87.7	0.37	0.42
3	77.6	1.52	2.0	87.7	0.89	1.0	84.1	1.28	1.5	83.5	0.84	1.0
4	77.5	1.48	1.9	88.8	0.41	0.46	83.8	1.84	2.2	87.5	0.89	1.0
5	77.7	1.36	1.7	76.6	1.17	1.5	89.0	2.34	2.6	86.1	2.87	3.3
6	79.3	2.57	3.2	87.8	5.52	6.3	91.8	2.87	3.1	86.9	1.19	1.4
$\bar{x}$	77.9			86.9			88.0			85.4		
$S'$	0.72			5.3			3.4			2.7		
$RSD'$	0.9			6.1			3.9			3.2		
重复性限 r	4.8			6.8			5.8			4.0		
再现性限 R	4.8			16.2			10.9			8.5		

附表 2-2-38 精密度测试数据汇总表（微波消解）

单位：mg/kg

锌 (Zn)												
实验室号	ESS-1			GSS-9			样 3			样 4		
	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD$	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD$	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD$	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD$
1	57.0	0.29	0.52	64.5	0.99	1.5	106	4.22	4.0	66.0	4.33	6.6
2	56.9	0.24	0.42	63.4	0.41	0.65	98.9	4.77	4.8	70.3	3.85	5.5
3	55.1	3.14	5.7	60.4	0.66	1.1	97.7	3.33	3.4	67.1	4.39	6.5
4	55.4	0.97	1.7	63.0	1.31	2.1	94.7	4.05	4.3	63.7	4.44	7.0
5	54.7	0.90	1.6	62.3	0.87	1.4	105	3.52	3.4	64.3	3.46	5.4
6	53.9	0.71	1.3	62.7	1.14	1.8	95.0	4.54	4.8	65.7	2.42	3.7
$\bar{x}$	55.5			62.7			99.4			66.2		
$S'$	1.24			1.38			4.71			2.34		
$RSD'$	2.2			2.2			4.7			3.5		
重复性限 r	4.0			2.6			11.5			10.9		
再现性限 R	5.0			4.6			16.9			11.9		

附表 2-2-39 精密度测试数据汇总表（微波消解）

单位：%

三氧化二铝 (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )												
	ESS-1			GSS-9			样 3			样 4		
实验室号	$\bar{x}_i$	$S_i$	<i>RSD</i>	$\bar{x}_i$	$S_i$	<i>RSD</i>	$\bar{x}_i$	$S_i$	<i>RSD</i>	$\bar{x}_i$	$S_i$	<i>RSD</i>
1	13.22	0.09	0.65	13.13	0.04	0.29	12.14	0.33	2.8	10.81	0.07	0.65
2	13.23	0.12	0.91	13.19	0.11	0.87	11.94	0.34	2.9	10.64	0.12	1.1
3	13.28	0.20	1.5	13.10	0.09	0.70	11.99	0.24	2.0	10.87	0.12	1.1
4	13.33	0.02	0.15	13.21	0.02	0.18	11.82	0.19	1.6	10.74	0.07	0.67
5	13.02	0.10	0.74	13.15	0.03	0.24	12.04	0.13	1.1	10.56	0.06	0.56
6	12.74	0.02	0.18	13.25	0.09	0.71	12.01	0.08	0.71	10.86	0.08	0.73
$\bar{x}$	13.1			13.17			11.99			10.75		
$S'$	0.22			0.06			0.11			0.12		
<i>RSD'</i>	1.7			0.42			0.88			1.2		
重复性限 r	0.30			0.21			0.67			0.25		
再现性限 R	0.7			0.25			0.68			0.42		

附表 2-2-40 精密度测试数据汇总表（微波消解）

单位：%

三氧化二铁 (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )												
	ESS-1			GSS-9			样 3			样 4		
实验室号	$\bar{x}_i$	$S_i$	<i>RSD</i>	$\bar{x}_i$	$S_i$	<i>RSD</i>	$\bar{x}_i$	$S_i$	<i>RSD</i>	$\bar{x}_i$	$S_i$	<i>RSD</i>
1	3.92	0.08	2.0	4.55	0.02	0.37	4.71	0.02	0.36	3.49	0.02	0.44
2	3.95	0.05	1.4	4.46	0.03	0.70	4.75	0.02	0.46	3.58	0.02	0.43
3	4.05	0.10	2.4	4.40	0.03	0.74	4.71	0.03	0.67	3.54	0.02	0.53
4	4.00	0.04	1.0	4.40	0.05	1.2	4.80	0.01	0.28	3.46	0.02	0.72
5	4.07	0.01	0.32	4.40	0.02	0.47	4.79	0.04	0.78	3.60	0.03	0.85
6	3.72	0.04	1.2	4.45	0.08	1.8	4.72	0.03	0.65	3.51	0.06	1.8
$\bar{x}$	3.95			4.45			4.75			3.53		
$S'$	0.13			0.06			0.04			0.05		
<i>RSD'</i>	3.2			1.3			0.9			1.5		
重复性限 r	0.17			0.12			0.07			0.09		
再现性限 R	0.39			0.20			0.13			0.17		

附表 2-2-41 精密度测试数据汇总表 (微波消解)

单位: %

氧化钾 (K <sub>2</sub> O)												
	ESS-1			GSS-9			样 3			样 4		
实验室号	$\bar{x}_i$	$S_i$	<i>RSD</i>	$\bar{x}_i$	$S_i$	<i>RSD</i>	$\bar{x}_i$	$S_i$	<i>RSD</i>	$\bar{x}_i$	$S_i$	<i>RSD</i>
1	2.57	0.01	0.21	1.93	0.02	1.1	1.56	0.00	0.27	2.05	0.03	1.6
2	2.56	0.00	0.13	1.95	0.01	0.74	1.58	0.01	0.54	2.11	0.04	1.9
3	2.41	0.08	3.3	1.92	0.02	1.1	1.55	0.02	1.1	2.00	0.02	0.94
4	2.66	0.03	0.95	1.95	0.01	0.74	1.52	0.01	0.72	1.99	0.02	1.0
5	2.60	0.01	0.55	1.94	0.01	0.35	1.59	0.02	1.2	2.02	0.07	3.3
6	2.57	0.02	0.88	1.94	0.02	0.92	1.63	0.03	1.6	2.04	0.05	2.5
$\bar{x}$	2.56			1.94			1.57			2.03		
$S'$	0.08			0.01			0.04			0.05		
<i>RSD'</i>	3.2			0.68			2.3			2.3		
重复性限 r	0.10			0.05			0.04			0.12		
再现性限 R	0.25			0.06			0.11			0.17		

附表 2-2-42 精密度测试数据汇总表 (微波消解)

单位: %

氧化钠 (Na <sub>2</sub> O)												
	ESS-1			GSS-9			样 3			样 4		
实验室号	$\bar{x}_i$	$S_i$	<i>RSD</i>	$\bar{x}_i$	$S_i$	<i>RSD</i>	$\bar{x}_i$	$S_i$	<i>RSD</i>	$\bar{x}_i$	$S_i$	<i>RSD</i>
1	2.21	0.008	0.37	1.28	0.006	0.49	1.07	0.02	1.6	1.23	0.02	2.0
2	2.16	0.007	0.33	1.31	0.008	0.60	1.06	0.006	0.52	1.27	0.02	1.5
3	2.12	0.04	1.8	1.29	0.007	0.51	1.10	0.02	1.9	1.22	0.005	0.42
4	2.18	0.009	0.42	1.33	0.02	1.9	1.06	0.02	2.3	1.19	0.02	2.0
5	2.14	0.02	1.1	1.29	0.006	0.49	1.11	0.04	3.2	1.16	0.04	3.2
6	2.15	0.02	1.0	1.31	0.03	2.3	1.05	0.04	3.7	1.18	0.01	1.0
$\bar{x}$	2.16			1.30			1.07			1.21		
$S'$	0.03			0.02			0.02			0.04		
<i>RSD'</i>	1.4			1.4			2.1			3.3		
重复性限 r	0.06			0.05			0.07			0.06		
再现性限 R	0.10			0.07			0.09			0.12		

附表 2-2-43 精密度测试数据汇总表 (微波消解)

单位: %

氧化钙 (CaO)												
	ESS-1			GSS-9			样 3			样 4		
实验室号	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD$	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD$	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD$	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD$
1	3.46	0.02	0.68	4.94	0.04	0.78	1.64	0.03	2.1	1.43	0.01	0.69
2	3.44	0.03	0.73	4.93	0.01	0.13	1.56	0.02	1.0	1.44	0.03	1.8
3	3.59	0.06	1.7	4.91	0.02	0.49	1.63	0.02	1.1	1.47	0.02	1.6
4	3.46	0.03	0.81	5.00	0.04	0.75	1.61	0.01	0.74	1.45	0.03	2.1
5	3.47	0.01	0.43	4.98	0.05	1.0	1.57	0.02	1.2	1.54	0.02	1.2
6	3.49	0.03	1.0	4.96	0.04	0.90	1.60	0.03	1.8	1.46	0.03	1.9
$\bar{x}$	3.49			4.95			1.60			1.46		
$S'$	0.06			0.03			0.03			0.04		
$RSD'$	1.6			0.66			2.1			2.8		
重复性限 r	0.10			0.10			0.06			0.07		
再现性限 R	0.18			0.13			0.11			0.13		

附表 2-2-44 精密度测试数据汇总表 (微波消解)

单位: %

氧化镁 (MgO)												
	ESS-1			GSS-9			样 3			样 4		
实验室号	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD$	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD$	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD$	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD$
1	1.29	0.02	1.2	1.50	0.004	0.29	1.30	0.03	2.6	1.16	0.02	1.6
2	1.31	0.04	3.3	1.49	0.002	0.11	1.35	0.02	1.7	1.17	0.03	2.9
3	1.28	0.03	2.2	1.49	0.004	0.30	1.23	0.02	1.6	1.14	0.01	0.81
4	1.32	0.02	1.6	1.53	0.02	1.2	1.26	0.02	1.8	1.09	0.03	2.7
5	1.30	0.01	0.80	1.55	0.01	0.76	1.25	0.03	2.6	1.17	0.02	1.9
6	1.31	0.02	1.5	1.51	0.03	2.1	1.32	0.02	1.6	1.25	0.03	2.1
$\bar{x}$	1.30			1.51			1.28			1.16		
$S'$	0.01			0.03			0.05			0.05		
$RSD'$	1.0			1.7			3.7			4.6		
重复性限 r	0.07			0.04			0.07			0.07		
再现性限 R	0.07			0.08			0.15			0.16		

附表 2-2-45 方法的精密度汇总表 (电热板)

元素 或组分	平均值 (mg/kg)	实验室内相对 标准偏差(%)	实验室间相对 标准偏差(%)	重复性限 (mg/kg)	再现性限 (mg/kg)
铝 (Al)	$5.46 \times 10^4 \sim 7.25 \times 10^4$	0.066 ~ 3.5	0.42 ~ 3.9	$6.3 \times 10^2 \sim 2.5 \times 10^3$	$8.6 \times 10^2 \sim 8.0 \times 10^3$
钡 (Ba)	342 ~ 470	0.97 ~ 4.4	1.2 ~ 4.8	16 ~ 34	20 ~ 55



元素 或组分	平均值 (mg/kg)	实验室内相对 标准偏差(%)	实验室间相对 标准偏差(%)	重复性限 (mg/kg)	再现性限 (mg/kg)
铍 (Be)	1.05 ~ 2.56	0.46 ~ 6.6	1.9 ~ 5.4	0.11 ~ 0.21	0.11 ~ 0.29
钙 (Ca)	5.80×10 <sup>2</sup> ~ 3.79×10 <sup>4</sup>	0.17 ~ 5.8	0.18 ~ 11	56 ~ 5.3×10 <sup>2</sup>	1.8×10 <sup>2</sup> ~ 6.8
钴 (Co)	13.9 ~ 21.1	0.87 ~ 7.9	0.85 ~ 3.4	1.3 ~ 2.0	1.3 ~ 2.6
铬 (Cr)	61.4 ~ 94.6	0.72 ~ 4.6	0.91 ~ 6.0	2.7 ~ 8.6	3.3 ~ 17.8
铜 (Cu)	22.7 ~ 31.9	0.30 ~ 4.3	2.5 ~ 5.9	1.0 ~ 2.2	2.2 ~ 4.3
铁 (Fe)	2.58×10 <sup>4</sup> ~ 4.03×10 <sup>4</sup>	0.11 ~ 1.6	0.90 ~ 5.2	4.5×10 <sup>2</sup> ~ 1.0×10 <sup>3</sup>	1.1×10 <sup>3</sup> ~ 5.9×10 <sup>3</sup>
钾 (K)	1.31×10 <sup>4</sup> ~ 1.78×10 <sup>4</sup>	0.16 ~ 4.7	0.35 ~ 2.7	1.9×10 <sup>2</sup> ~ 7.4×10 <sup>2</sup>	2.3×10 <sup>2</sup> ~ 1.2×10 <sup>3</sup>
镧 (La)	34.1 ~ 41.8	0.90 ~ 12	0.89 ~ 3.6	2.2 ~ 8.6	2.2 ~ 8.9
锂 (Li)	29.1 ~ 44.6	0.30 ~ 13	1.6 ~ 4.9	1.3 ~ 6.4	1.9 ~ 6.4
镁 (Mg)	3.67×10 <sup>3</sup> ~ 1.41×10 <sup>4</sup>	0.062 ~ 2.6	0.47 ~ 2.5	1.3×10 <sup>2</sup> ~ 5.5×10 <sup>2</sup>	1.5×10 <sup>2</sup> ~ 9.2×10 <sup>2</sup>
锰 (Mn)	597 ~ 863	0.30 ~ 1.9	1.4 ~ 2.0	13 ~ 36	29 ~ 54
钼 (Mo)	0.54 ~ 1.50	0.38 ~ 12	2.2 ~ 6.9	0.04 ~ 0.18	0.05 ~ 0.29
钠 (Na)	7.98×10 <sup>2</sup> ~ 1.09×10 <sup>4</sup>	0.13 ~ 4.4	0.31 ~ 4.2	73 ~ 5.2×10 <sup>2</sup>	1.1×10 <sup>2</sup> ~ 6.4×10 <sup>2</sup>
镍 (Ni)	26.9 ~ 33.9	0.17 ~ 4.4	0.69 ~ 5.7	0.54 ~ 2.4	0.78 ~ 5.3
磷 (P)	323 ~ 758	0.40 ~ 4.7	0.37 ~ 5.1	14 ~ 28	22 ~ 55
铅 (Pb)	21.4 ~ 31.4	0.21 ~ 5.2	1.9 ~ 3.9	2.0 ~ 2.5	2.1 ~ 3.3
锶 (Sr)	41.9 ~ 162	0.43 ~ 4.4	0.48 ~ 4.8	1.7 ~ 8.5	3.8 ~ 15.8
钛 (Ti)	4.67×10 <sup>3</sup> ~ 6.40×10 <sup>3</sup>	0.15 ~ 1.6	0.58 ~ 3.7	67 ~ 1.2×10 <sup>2</sup>	1.0×10 <sup>2</sup> ~ 6.7×10 <sup>2</sup>
钒 (V)	84.6 ~ 117	0.55 ~ 5.7	1.2 ~ 4.1	3.1 ~ 8.3	4.8 ~ 10.8
锌 (Zn)	55.0 ~ 91.2	0.26 ~ 5.1	1.2 ~ 2.4	1.8 ~ 5.5	3.5 ~ 5.9

附表 2-2-46 方法的精密度汇总表 (微波消解)

元素 或组分	平均值 (mg/kg)	实验室内相对 标准偏差(%)	实验室间相对 标准偏差(%)	重复性限 (mg/kg)	再现性限 (mg/kg)
铝 (Al)	5.69×10 <sup>4</sup> ~ 6.97×10 <sup>4</sup>	0.15 ~ 2.9	0.42 ~ 1.7	1.1×10 <sup>3</sup> ~ 3.6×10 <sup>3</sup>	1.3×10 <sup>3</sup> ~ 3.6×10 <sup>3</sup>
钡 (Ba)	367 ~ 623	0.11 ~ 3.2	0.43 ~ 1.9	7.8 ~ 23	9.4 ~ 32
铍 (Be)	1.56 ~ 2.34	0.97 ~ 8.2	0.91 ~ 5.0	0.17 ~ 0.28	0.18 ~ 0.35
钙 (Ca)	1.05×10 <sup>4</sup> ~ 3.54×10 <sup>4</sup>	0.13 ~ 2.1	0.66 ~ 2.8	4.5×10 <sup>2</sup> ~ 7.3×10 <sup>2</sup>	8.0×10 <sup>2</sup> ~ 1.3×10 <sup>3</sup>
钴 (Co)	12.7 ~ 17.0	1.3 ~ 9.3	0.75 ~ 7.2	0.93 ~ 2.2	0.93 ~ 3.2
铬 (Cr)	57.6 ~ 80.9	0.62 ~ 6.2	1.0 ~ 2.2	2.7 ~ 9.2	3.2 ~ 9.3
铜 (Cu)	20.9 ~ 36.0	0.89 ~ 8.1	1.4 ~ 2.4	1.3 ~ 3.7	1.8 ~ 3.7
铁 (Fe)	2.47×10 <sup>4</sup> ~ 3.32×10 <sup>4</sup>	0.28 ~ 2.4	0.85 ~ 3.2	5.2×10 <sup>2</sup> ~ 1.2×10 <sup>3</sup>	9.2×10 <sup>2</sup> ~ 2.7×10 <sup>3</sup>
钾 (K)	1.30×10 <sup>4</sup> ~ 2.12×10 <sup>4</sup>	0.13 ~ 3.3	0.68 ~ 3.2	3.7×10 <sup>2</sup> ~ 9.8×10 <sup>2</sup>	4.7×10 <sup>2</sup> ~ 2.1×10 <sup>3</sup>
镧 (La)	26.4 ~ 36.8	0.68 ~ 11	1.1 ~ 4.6	1.6 ~ 5.9	1.7 ~ 7.0

元素 或组分	平均值 (mg/kg)	实验室内相对 标准偏差(%)	实验室间相对 标准偏差(%)	重复性限 (mg/kg)	再现性限 (mg/kg)
锂 (Li)	27.3 ~ 36.2	0.67 ~ 13	0.95 ~ 8.2	0.77 ~ 8.4	1.7 ~ 11
镁 (Mg)	7.02×10 <sup>3</sup> ~ 9.11×10 <sup>3</sup>	0.11 ~ 3.3	1.0 ~ 4.6	2.7×10 <sup>2</sup> ~ 4.4×10 <sup>2</sup>	4.5×10 <sup>2</sup> ~ 9.7×10 <sup>2</sup>
锰 (Mn)	497 ~ 1.08×10 <sup>3</sup>	0.25 ~ 5.3	0.30 ~ 2.4	6.7 ~ 46	9.2 ~ 56
钼 (Mo)	0.45 ~ 1.36	0.80 ~ 24	3.3 ~ 12.1	0.04 ~ 0.22	0.05 ~ 0.25
钠 (Na)	7.97×10 <sup>3</sup> ~ 1.60×10 <sup>4</sup>	0.33 ~ 3.7	1.40 ~ 3.3	3.5×10 <sup>2</sup> ~ 5.5×10 <sup>2</sup>	5.0×10 <sup>2</sup> ~ 9.2×10 <sup>2</sup>
镍 (Ni)	29.1 ~ 38.2	0.90 ~ 3.4	1.5 ~ 5.8	1.2 ~ 2.4	2.0 ~ 5.1
磷 (P)	403 ~ 794	0.43 ~ 1.8	1.3 ~ 4.2	9.0 ~ 30	29 ~ 53
铅 (Pb)	21.0 ~ 32.2	0.62 ~ 3.5	1.5 ~ 3.4	1.1 ~ 2.2	1.5 ~ 2.6
锶 (Sr)	153 ~ 228	0.30 ~ 7.1	1.8 ~ 6.9	5.4 ~ 24	9.5 ~ 43
钛 (Ti)	3.02×10 <sup>3</sup> ~ 4.15×10 <sup>3</sup>	0.26 ~ 4.3	1.4 ~ 3.1	1.2×10 <sup>2</sup> ~ 1.8×10 <sup>2</sup>	1.9×10 <sup>2</sup> ~ 3.1×10 <sup>2</sup>
钒 (V)	77.9 ~ 88.0	0.42 ~ 6.3	0.92 ~ 6.1	4.0 ~ 6.8	4.8 ~ 16
锌 (Zn)	55.5 ~ 99.4	0.42 ~ 7.0	2.2 ~ 4.7	2.6 ~ 12	4.6 ~ 17

附表2-2-45、附表2-2-46结果表明：无机元素等分析实验室内相对偏差分别为0.06% ~ 12.9%（电热板）、无机元素等分析实验室内相对偏差分别为0.11%~24.5%（微波酸溶）；实验室间相对偏差分别为0.18% ~ 10.8%（电热板）、实验室间相对偏差分别为 0.30% ~ 12.1%（微波酸溶）；重复性限分别为0.01 mg/kg ~122 mg/kg（电热板）、重复性限分别为 0.04 mg/kg ~184 mg/kg（微波酸溶），再现性限为0.02 mg/kg~670 mg/kg（电热板）、再现性限为0.05 mg/kg ~309 mg/kg（微波酸溶）。实验室内及实验室间精密度能满足“土壤污染状况调查分析质量保证技术规定”中相关要求，此技术规定中有关平行双样允许相对偏差与“DZ/T 0130.5-2006 地质矿产实验室测试质量管理规范 第5部分：多目标地球化学调查（1：250000）土壤样品化学成分分析”中要求一致，见附表2-2-47，本标准样品分析平行双样最大允许相对偏差满足土壤监测各类规范质控要求。

附表2-2-47 土壤监测平行双样最大允许相对偏差

含量范围 (mg/kg)	最大允许相对偏差 (%)
>100	±5
10~100	±10
1.0~10	±20
0.1~1.0	±25
<0.1	±30

### 2.3 方法准确度汇总结果

六家验证单位共对四种不同浓度的国家一级标准样品（土壤、水系沉积物）进行了两种前处理。准确度汇总结果见附表2-3-1~附表2-3-22。

附表 2-3-1 准确度汇总表 单位: mg/kg

钡 (Ba)								
	电热板				微波消解			
	ESS-3		GSD-9		ESS-1		GSS-9	
实验室号	x	RE	x	RE	x	RE	x	RE
1	338	-4.7	427	-0.8	626	1.3	509	-2.1
2	319	-10.2	425	-1.3	629	1.7	512	-1.6
3	364	2.6	400	-7.0	603	-2.5	511	-1.7
4	349	-1.7	404	-6.0	626	1.3	514	-1.2
5	330	-7.0	421	-2.2	627	1.4	515	-1.0
6	352	-0.9	417	-3.0	627	1.5	513	-1.3
$\overline{RE}$	-3.7		-3.4		0.79		-1.5	
$S_{\overline{RE}}$	4.6		2.6		1.6		0.42	

附表 2-3-2 准确度汇总表 单位: mg/kg

铍 (Be)								
	电热板				微波消解			
	ESS-3		GSD-9		ESS-1		GSS-9	
实验室号	x	RE	x	RE	x	RE	x	RE
1	1.85	-9.7	1.77	-1.4	2.32	-8.9	1.94	-11.8
2	1.93	-5.7	1.63	-9.2	2.34	-8.1	1.81	-17.7
3	1.87	-9.0	1.53	-15.1	2.35	-7.9	1.88	-14.7
4	1.90	-7.3	1.56	-13.1	2.38	-6.8	1.85	-15.9
5	1.93	-5.8	1.65	-8.5	2.33	-8.8	1.87	-15.1
6	1.98	-3.4	1.69	-6.2	2.30	-9.6	2.04	-7.4
$\overline{RE}$	-6.8		-8.9		-8.3		-13.8	
$S_{\overline{RE}}$	2.3		4.9		0.98		3.7	

附表 2-3-3 准确度汇总表 单位: mg/kg

钴 (Co)								
	电热板				微波消解			
	ESS-3		GSD-9		ESS-1		GSS-9	
实验室号	x	RE	x	RE	x	RE	x	RE
1	21.0	-4.4	14.0	-2.7	14.2	-3.9	13.3	-4.9
2	20.6	-6.2	13.8	-4.5	13.8	-6.7	13.5	-3.6
3	22.4	1.8	14.0	-3.0	14.7	-1.0	13.2	-5.5
4	21.1	-4.3	13.9	-3.3	14.6	-1.0	13.4	-4.6
5	20.3	-7.9	13.9	-3.7	15.1	1.8	13.4	-4.6
6	20.9	-4.8	14.1	-2.1	13.4	-9.5	13.2	-5.6

$\overline{RE}$	-4.3	-3.2	-3.4	-4.8
$S_{\overline{RE}}$	3.3	0.82	4.2	0.72

附表 2-3-4 准确度汇总表 单位: mg/kg

铬 (Cr)								
	电热板				微波消解			
	ESS-3		GSD-9		ESS-1		GSS-9	
实验室号	x	RE	x	RE	x	RE	x	RE
1	91.7	-6.4	82.8	-2.5	58.2	1.8	71.1	-5.2
2	91.3	-6.9	81.9	-3.6	58.9	3.0	72.5	-3.4
3	105	7.5	83.6	-1.7	56.6	-1.0	70.8	-5.6
4	91.2	-6.9	83.9	-1.3	58.3	1.8	71.2	-5.1
5	91.1	-7.0	82.4	-3.1	57.5	0.5	71.5	-4.6
6	96.9	-1.1	83.2	-2.1	56.3	-1.6	72.4	-3.4
$\overline{RE}$	-3.5		-2.4		0.77		-4.5	
$S_{\overline{RE}}$	5.8		0.89		1.8		0.93	

附表 2-3-5 准确度汇总表 单位: mg/kg

铜 (Cu)								
	电热板				微波消解			
	ESS-3		GSD-9		ESS-1		GSS-9	
实验室号	x	RE	x	RE	x	RE	x	RE
1	29.6	0.6	34.6	8.1	21.1	0.8	23.4	-6.2
2	29.6	0.8	32.1	0.2	21.0	0.6	23.4	-6.6
3	29.0	-1.3	31.2	-2.5	19.9	-4.6	22.4	-10.4
4	29.8	1.3	31.6	-1.3	20.9	-0.1	22.4	-10.3
5	27.9	-5.0	30.9	-3.4	21.1	1.1	22.5	-10.1
6	29.8	1.3	31.3	-2.3	21.2	1.2	23.1	-7.7
$\overline{RE}$	-0.40		-0.20		-0.16		-8.5	
$S_{\overline{RE}}$	2.5		4.3		2.2		1.9	

附表 2-3-6 准确度汇总表 单位: mg/kg

镧 (La)								
	电热板				微波消解			
	ESS-3		GSD-9		ESS-1		GSS-9	
实验室号	x	RE	x	RE	x	RE	x	RE
1	34.5	0.9	38.4	-3.9	36.7	2.8	36.4	-4.1
2	35.4	3.4	38.8	-3.0	34.3	-3.9	36.2	-4.8
3	36.1	5.7	38.9	-2.7	37.4	4.7	36.3	-4.4
4	34.4	0.4	38.3	-4.2	33.9	-5.0	38.2	0.4

5	33.6	-1.7	38.0	-5.0	33.9	-5.1	36.8	-3.2
6	34.4	0.7	38.6	-3.5	33.8	-5.2	37.2	-2.2
$\overline{RE}$	1.6		-3.7		-1.9		-3.0	
$S_{\overline{RE}}$	2.6		0.86		4.5		1.9	

附表 2-3-7 准确度汇总表 单位: mg/kg

锂 (Li)								
	电热板				微波消解			
	ESS-3		GSD-9		ESS-1		GSS-9	
实验室号	x	RE	x	RE	x	RE	x	RE
1	43.7	-2.0	30.5	1.7	29.4	1.2	41.1	8.2
2	43.8	-1.9	31.6	5.3	29.2	0.8	34.5	-9.3
3	47.9	7.5	31.7	5.7	28.9	-0.3	37.1	-2.4
4	44.1	-1.0	31.0	3.2	30.0	3.6	36.3	-4.4
5	44.0	-1.4	31.2	4.1	30.1	3.7	32.2	-15.2
6	44.3	-0.6	30.6	2.0	28.5	-1.8	35.9	-5.6
$\overline{RE}$	0.10		3.7		1.2		-4.8	
$S_{\overline{RE}}$	3.7		1.7		2.1		7.8	

附表 2-3-8 准确度汇总表 单位: mg/kg

锰 (Mn)								
	电热板				微波消解			
	ESS-3		GSD-9		ESS-1		GSS-9	
实验室号	x	RE	x	RE	x	RE	x	RE
1	796	-2.8	592	-4.6	1081	-1.5	497	-4.5
2	797	-2.7	591	-4.6	1087	-0.9	497	-4.5
3	839	2.5	591	-4.7	1086	-1.0	494	-5.0
4	804	-1.9	592	-4.5	1078	-1.7	498	-4.3
5	799	-2.4	608	-1.9	1083	-1.3	501	-3.6
6	804	-1.8	611	-1.5	1081	-1.4	498	-4.1
$\overline{RE}$	-1.5		-3.6		-1.3		-4.3	
$S_{\overline{RE}}$	2.0		1.5		0.30		0.47	

附表 2-3-9 准确度汇总表 单位: mg/kg

钼 (Mo)								
	电热板				微波消解			
	ESS-3		GSD-9		ESS-1		GSS-9	
实验室号	x	RE	x	RE	x	RE	x	RE
1	1.21	-13.6	0.53	-17.4	0.46	-14.1	0.45	12.0
2	1.30	-7.5	0.53	-17.6	0.44	-17.7	0.45	12.5

3	1.15	-17.9	0.55	-14.7	0.43	-20.4	0.48	20.1
4	1.21	-13.3	0.45	-15.1	0.47	-13.0	0.47	16.3
5	1.39	-0.5	0.54	-16.1	0.45	-16.4	0.48	18.8
6	1.21	-13.4	0.56	-12.3	0.44	-18.2	0.35	-11.3
$\overline{RE}$	-11.0		-15.5		-16.6		11.4	
$S_{\overline{RE}}$	6.1		2.0		2.7		11.6	

附表 2-3-10 准确度汇总表 单位: mg/kg

镍 (Ni)								
	电热板				微波消解			
	ESS-3		GSD-9		ESS-1		GSS-9	
实验室号	x	RE	x	RE	x	RE	x	RE
1	33.0	-2.0	30.9	-3.4	29.0	-2.0	30.8	-6.6
2	33.4	-0.8	31.1	-2.8	28.6	-3.5	32.0	-2.9
3	36.7	8.9	30.5	-4.6	30.0	1.3	31.4	-4.9
4	33.9	0.5	30.8	-3.7	27.6	-6.7	31.2	-5.4
5	33.1	-1.8	30.9	-3.5	27.5	-7.0	32.5	-1.5
6	33.2	-1.3	31.1	-2.8	32.0	8.2	31.8	-3.7
$\overline{RE}$	0.56		-3.5		-1.6		-4.2	
$S_{\overline{RE}}$	4.2		0.67		5.7		1.8	

附表 2-3-11 准确度汇总表 单位: mg/kg

磷 (P)								
	电热板				微波消解			
	ESS-3		GSD-9		ESS-1		GSS-9	
实验室号	x	RE	x	RE	x	RE	x	RE
1	350	8.2	640	-4.5	400	-2.5	643	-4.1
2	318	-1.6	647	-3.4	401	-2.1	645	-3.7
3	324	0.3	641	-4.3	378	-7.8	629	-6.2
4	322	-0.3	640	-4.4	419	2.1	653	-2.5
5	299	-7.5	653	-2.6	425	3.5	640	-4.5
6	327	1.1	655	-2.3	395	-3.6	645	-3.8
$\overline{RE}$	0.03		-3.6		-1.7		-4.1	
$S_{\overline{RE}}$	5.1		0.98		4.1		1.2	

附表 2-3-12 准确度汇总表 单位: mg/kg

铅 (Pb)								
	电热板				微波消解			
	ESS-3		GSD-9		ESS-1		GSS-9	
实验室号	x	RE	x	RE	x	RE	x	RE

1	31.3	-6.0	22.0	-4.2	21.0	-10.8	22.2	-11.3
2	31.4	-5.7	21.3	-7.5	21.2	-10.3	23.5	-6.2
3	30.4	-8.8	21.5	-6.5	21.8	-7.6	23.5	-6.2
4	32.0	-3.8	21.8	-5.2	21.2	-10.3	23.7	-5.4
5	31.3	-6.0	21.0	-8.8	19.9	-15.7	22.7	-9.1
6	32.0	-3.9	21.1	-8.4	21.9	-7.0	23.4	-6.6
$\overline{RE}$	-5.7		-6.8		-10.3		-7.5	
$S_{\overline{RE}}$	1.8		1.8		3.1		2.3	

附表 2-3-13 准确度汇总表 单位: mg/kg

锶 (Sr)								
	电热板				微波消解			
	ESS-3		GSD-9		ESS-1		GSS-9	
实验室号	x	RE	x	RE	x	RE	x	RE
1	42.9	-1.9	161	-3.0	229	1.9	167	-2.7
2	42.8	-2.1	162	-2.2	229	1.7	159	-7.4
3	41.4	-5.3	160	-3.4	232	3.0	165	-3.9
4	42.4	-2.9	162	-2.4	231	2.8	167	-2.9
5	39.7	-9.3	162	-2.4	232	3.3	165	-4.2
6	42.3	-3.2	161	-2.7	217	-3.7	164	-4.4
$\overline{RE}$	-4.1		-2.7		1.5		-4.2	
$S_{\overline{RE}}$	2.8		0.47		2.6		1.7	

附表 2-3-14 准确度汇总表 单位: mg/kg

钛 (Ti)								
	电热板				微波消解			
	ESS-3		GSD-9		ESS-1		GSS-9	
实验室号	x	RE	x	RE	x	RE	x	RE
1	6528	-0.7	5194	-5.6	4191	-3.0	3957	-6.7
2	6496	-1.2	5288	-3.9	4204	-2.7	3904	-7.9
3	5924	-9.9	5312	-3.4	3958	-8.4	4024	-5.1
4	6501	-1.1	5300	-3.6	4249	-1.6	4071	-4.0
5	6499	-1.1	5300	-3.6	4133	-4.3	4101	-3.3
6	6483	-1.4	5332	-3.0	4163	-3.6	4006	-5.5
$\overline{RE}$	-2.6		-3.9		-3.9		-5.4	
$S_{\overline{RE}}$	3.6		0.88		2.4		1.7	

附表 2-3-15 准确度汇总表 单位: mg/kg

钒 (V)		
	电热板	微波消解

实验室号	ESS-3		GSD-9		ESS-1		GSS-9	
	x	RE	x	RE	x	RE	x	RE
1	116	-0.3	91.8	-5.4	77.3	-0.3	88.1	-2.1
2	115	-1.0	93.3	-3.8	77.9	0.5	92.3	2.6
3	123	5.9	90.0	-7.2	77.6	0.1	87.7	-2.5
4	117	1.0	91.9	-5.3	77.5	0.0	88.8	-1.4
5	116	-0.4	91.0	-6.2	77.7	0.3	76.6	-14.9
6	114	-2.0	91.9	-5.3	79.3	2.3	87.8	-2.4
$\overline{RE}$	0.53		-5.5		0.48		-3.5	
$S_{\overline{RE}}$	2.8		1.1		0.9		5.9	

附表 2-3-16 准确度汇总表 单位: mg/kg

锌 (Zn)								
实验室号	电热板				微波消解			
	ESS-3		GSD-9		ESS-1		GSS-9	
	x	RE	x	RE	x	RE	x	RE
1	91.6	2.6	80.0	2.6	57.0	3.3	64.5	5.8
2	91.8	2.8	80.1	2.7	56.9	3.0	63.4	3.9
3	89.7	0.5	76.3	-2.1	55.1	-0.2	60.4	-1.0
4	91.9	3.0	76.6	-1.8	55.4	0.4	63.0	3.2
5	89.8	0.6	76.8	-1.6	54.7	-0.9	62.3	2.2
6	92.1	3.1	76.7	-1.7	53.9	-2.4	62.7	2.8
$\overline{RE}$	2.1		-0.31		0.53		2.8	
$S_{\overline{RE}}$	1.2		2.3		2.2		2.3	

附表 2-3-17 准确度汇总表 单位: %

三氧化二铝 (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )								
实验室号	电热板				微波消解			
	ESS-3		GSD-9		ESS-1		GSS-9	
	x	RE	x	RE	x	RE	x	RE
1	13.76	-4.5	10.26	-3.0	13.22	-1.5	13.13	-1.2
2	13.77	-4.5	10.37	-2.0	13.23	-1.4	13.19	-0.7
3	14.45	0.3	10.32	-2.5	13.28	-1.0	13.10	-1.4
4	13.71	-4.9	10.27	-2.9	13.33	-0.7	13.21	-0.5
5	12.79	-11.3	10.30	-2.6	13.02	-3.0	13.15	-1.0
6	13.75	-4.6	10.35	-2.1	12.74	-5.1	13.25	-0.3
$\overline{RE}$	-4.9		-2.5		-2.1		-0.82	
$S_{\overline{RE}}$	3.7		0.41		1.6		0.42	



附表 2-3-18 准确度汇总表 单位：%

三氧化二铁 (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )								
	电热板				微波消解			
	ESS-3		GSD-9		ESS-1		GSS-9	
实验室号	x	RE	x	RE	x	RE	x	RE
1	5.53	-10.6	4.63	-4.6	3.92	-5.3	4.55	-5.1
2	5.56	-10.0	4.64	-4.5	3.95	-4.6	4.46	-7.0
3	6.28	1.6	4.74	-2.4	4.05	-2.1	4.40	-8.4
4	5.80	-6.2	4.78	-1.7	4.00	-3.4	4.40	-8.2
5	5.50	-10.9	4.67	-3.9	4.07	-1.8	4.40	-8.3
6	5.88	-4.9	4.74	-2.5	3.72	-10.1	4.45	-7.3
$\overline{RE}$	-6.8		-3.3		-4.6		-7.4	
$S_{\overline{RE}}$	4.8		1.2		3.0		1.2	

附表 2-3-19 准确度汇总表 单位：%

氧化钾 (K <sub>2</sub> O)								
	电热板				微波消解			
	ESS-3		GSD-9		ESS-1		GSS-9	
实验室号	x	RE	x	RE	x	RE	x	RE
1	1.65	-2.6	1.92	-3.5	2.57	-1.7	1.93	-2.5
2	1.66	-2.5	1.92	-3.7	2.56	-1.9	1.95	-1.5
3	1.61	-5.6	1.93	-3.0	2.41	-7.7	1.92	-3.2
4	1.73	1.9	1.93	-3.1	2.66	1.7	1.95	-1.5
5	1.71	0.4	1.93	-3.1	2.60	-0.4	1.94	-1.8
6	1.68	-1.3	1.93	-2.8	2.57	-1.6	1.94	-2.0
$\overline{RE}$	-1.6		-3.2		-1.9		-2.1	
$S_{\overline{RE}}$	2.6		0.34		3.2		0.67	

附表 2-3-20 准确度汇总表 单位：%

氧化钠 (Na <sub>2</sub> O)								
	电热板				微波消解			
	ESS-3		GSD-9		ESS-1		GSS-9	
实验室号	x	RE	x	RE	x	RE	x	RE
1	0.11	9.8	1.46	1.5	2.21	4.4	1.28	-0.4
2	0.11	13.9	1.46	1.5	2.16	2.1	1.31	2.0
3	0.11	5.6	1.46	1.7	2.12	0.2	1.29	0.9
4	0.11	8.9	1.46	1.4	2.18	2.6	1.33	3.8
5	0.10	0.7	1.45	0.8	2.14	1.1	1.29	1.1
6	0.11	6.2	1.46	1.5	2.15	1.3	1.31	2.3

$\overline{RE}$	7.5	1.4	1.9	1.6
$S_{\overline{RE}}$	4.5	0.32	1.5	1.4

附表 2-3-21 准确度汇总表 单位：%

氧化钙 (CaO)								
实验室号	电热板				微波消解			
	ESS-3		GSD-9		ESS-1		GSS-9	
	x	RE	x	RE	x	RE	x	RE
1	0.09	9.4	5.29	-1.1	3.46	-1.2	4.94	-1.2
2	0.08	5.4	5.29	-1.1	3.44	-1.7	4.93	-1.4
3	0.06	-20.4	5.30	-1.0	3.59	2.7	4.91	-1.9
4	0.09	7.0	5.31	-0.8	3.46	-1.2	5.00	-0.1
5	0.08	1.8	5.30	-1.0	3.47	-0.9	4.98	-0.4
6	0.08	5.7	5.32	-0.6	3.49	-0.2	4.96	-0.8
$\overline{RE}$	1.5		-0.94		-0.42		-0.95	
$S_{\overline{RE}}$	11.0		0.18		1.6		0.65	

附表 2-3-22 准确度汇总表 单位：%

氧化镁 (MgO)								
实验室号	电热板				微波消解			
	ESS-3		GSD-9		ESS-1		GSS-9	
	x	RE	x	RE	x	RE	x	RE
1	0.61	-0.5	2.33	-2.4	1.29	-2.1	1.50	-1.2
2	0.60	-0.8	2.33	-2.6	1.31	-1.1	1.49	-2.2
3	0.60	-1.3	2.34	-2.2	1.28	-3.0	1.49	-2.3
4	0.61	0.6	2.33	-2.3	1.32	-0.1	1.53	0.3
5	0.61	-0.6	2.35	-1.6	1.30	-1.4	1.55	2.1
6	0.62	0.9	2.35	-1.5	1.31	-1.0	1.51	-0.6
$\overline{RE}$	-0.30		-2.1		-1.4		-0.64	
$S_{\overline{RE}}$	0.87		0.46		0.99		1.7	

附表 2-3-23 方法的准确度汇总表 (电热板)

元素或组分	平均值(mg/kg)	相对误差 (%)	相对误差最终值 (%)
铝 (Al)	10.26 ~ 14.45	-11 ~ 0.25	-12 ~ 2.4
钡 (Ba)	319 ~ 427	-10 ~ 2.6	-13 ~ 5.5
铍 (Be)	1.53 ~ 1.98	-15 ~ -1.4	-19 ~ 0.9
钙 (Ca)	0.06 ~ 5.32	-20 ~ 9.4	-20 ~ 24
钴 (Co)	13.8 ~ 22.4	-7.9 ~ 1.8	-11 ~ 2.3
铬 (Cr)	81.9 ~ 105	-7.0 ~ 7.5	-15 ~ 8.2
铜 (Cu)	27.9 ~ 34.6	-5.0 ~ 8.1	-8.7 ~ 8.3

元素或组分	平均值(mg/kg)	相对误差 (%)	相对误差最终值 (%)
铁 (Fe)	4.63 ~ 6.28	-11 ~ 1.6	-16 ~ 2.8
钾 (K)	1.61 ~ 1.93	-5.6 ~ 1.9	-6.8 ~ 3.6
镧 (La)	33.6 ~ 38.9	-5.0 ~ 5.7	-5.4 ~ 6.8
锂 (Li)	30.5 ~ 47.9	-2.0 ~ 7.5	-7.2 ~ 7.4
镁 (Mg)	0.60 ~ 2.35	-2.6 ~ 0.92	-3.0 ~ 1.4
锰 (Mn)	591 ~ 839	-4.7 ~ 2.5	-6.7 ~ 2.5
钼 (Mo)	0.45 ~ 1.39	-18 ~ -0.5	-23 ~ 1.3
钠 (Na)	0.10 ~ 1.46	0.72 ~ 14	-1.4 ~ 16
镍 (Ni)	30.5 ~ 36.7	-4.6 ~ 8.9	-7.8 ~ 8.9
磷 (P)	299 ~ 655	-7.5 ~ 8.2	-10 ~ 10
铅 (Pb)	21.0 ~ 32.0	-8.8 ~ -3.8	-10 ~ -2.1
锶 (Sr)	39.7 ~ 162	-9.3 ~ -1.9	-10 ~ 1.5
钛 (Ti)	5194 ~ 6528	-9.9 ~ -0.7	-9.8 ~ 4.6
钒 (V)	90.0 ~ 123	-7.2 ~ 5.9	-7.8 ~ 6.1
锌 (Zn)	76.3 ~ 92.1	-2.1 ~ 3.1	-4.9 ~ 4.5

注：铝、铁、钾、钠、钙、镁以氧化物计，单位%。

附表 2-3-24 方法的准确度汇总表（微波消解）

元素或组分	平均值(mg/kg)	相对误差 (%)	相对误差最终值 (%)
铝 (Al)	12.74 ~ 13.33	-5.1 ~ -0.25	-5.4 ~ 1.2
钡 (Ba)	509 ~ 629	-2.5 ~ 1.7	-2.4 ~ 4.0
铍 (Be)	1.81 ~ 2.38	-18 ~ -6.8	-21 ~ -6.4
钙 (Ca)	3.44 ~ 5.00	-1.9 ~ 2.7	-3.6 ~ 2.8
钴 (Co)	13.2 ~ 15.1	-9.5 ~ 1.8	-12 ~ 5.0
铬 (Cr)	56.3 ~ 72.5	-5.6 ~ 3.0	-6.4 ~ 4.3
铜 (Cu)	19.9 ~ 23.4	-10 ~ 1.2	-12 ~ 4.3
铁 (Fe)	3.72 ~ 4.55	-10 ~ -1.8	-12 ~ 1.5
钾 (K)	1.92 ~ 2.66	-7.7 ~ 1.7	-8.2 ~ 4.4
镧 (La)	33.8 ~ 38.2	-5.2 ~ 4.7	-12 ~ 7.0
锂 (Li)	28.5 ~ 41.1	-15 ~ 8.2	-20 ~ 12
镁 (Mg)	1.28 ~ 1.55	-3.0 ~ 2.1	-4.0 ~ 2.7
锰 (Mn)	494 ~ 1087	-5.0 ~ -0.9	-5.3 ~ -0.7
钼 (Mo)	0.35 ~ 0.48	-20 ~ 20	-22 ~ 35
钠 (Na)	1.28 ~ 2.21	-0.4 ~ 4.4	-1.2 ~ 4.9
镍 (Ni)	27.5 ~ 32.5	-7.0 ~ 8.2	-13 ~ 9.9
磷 (P)	378 ~ 653	-7.8 ~ 3.5	-9.9 ~ 6.5
铅 (Pb)	19.9 ~ 23.7	-16 ~ -5.4	-16 ~ -2.9

元素或组分	平均值(mg/kg)	相对误差 (%)	相对误差最终值 (%)
锶 (Sr)	159 ~ 232	-7.4 ~ 3.3	-7.6 ~ 6.8
钛 (Ti)	3904 ~ 4249	-8.4 ~ -1.6	-8.8 ~ 0.8
钒 (V)	76.6 ~ 92.3	-15 ~ 2.6	-15 ~ 8.4
锌 (Zn)	53.9 ~ 64.5	-2.4 ~ 5.8	-3.9 ~ 7.3

注：铝、铁、钾、钠、钙、镁以氧化物计，单位%。

在“DZ/T 0130.5-2006 地质矿产实验室测试质量管理规范 第 5 部分：多目标地球化学调查（1：250000）”中，元素日常分析准确度采用对数误差控制，“土壤污染状况调查分析质量保证技术规定”中有关准确度规定同 DZ/T 0130.5-2006，也是采用对数误差指标进行控制，规定为土壤样品化学成分分析每批样品分析时须做 1 个土壤或沉积物标准样品，其分析结果应满足表 2-39 中准确度要求，对应此准确度对数值，其相对误差为一范围值，见表 2-39。对照表 2-38，土壤测定元素或组分的标准样品相对误差均在范围内，因而本方法标准样品分析相对误差要求规定合理规范。

附表 2-3-25 标准样品准确度要求

含量范围	准确度	相对误差范围
	$\Delta \lg C(GBW) =  \lg C_i - \lg C_s $	(%)
检出限三倍以内	$\leq 0.12$	30.60~33.30
检出限三倍以上	$\leq 0.10$	24.70~27.30
1% ~ 5%	$\leq 0.07$	17.30~18.80
> 5%	$\leq 0.05$	12.30~13.45

注：C<sub>i</sub> 为每个 GBW 标准物质的单次测量值，C<sub>s</sub> 为 GBW 标准物质的标准值。

### 3 方法验证结论

六家实验室通过对国家有证标样及实际样品验证分析，方法精密度和准确度结果附表 3-1、附表 3-2。

当称样量为 0.125 g，消解后定容体积为 25 ml 时，酸溶-电热板法的无机元素等方法检出限为 0.03 mg/kg~435 mg/kg，测定下限为 0.12 mg/kg~ $1.74 \times 10^3$  mg/kg；微波酸溶法的无机元素等方法检测出限为 0.04 mg/kg~389 mg/kg，测定下限为 0.16 mg/kg~ $1.56 \times 10^3$  mg/kg。

酸溶-电热板法的实验室内相对偏差为 0.062%~13%，实验室间相对偏差为 0.18%~11%，重复性限为 0.01 mg/kg~ $2.5 \times 10^3$  mg/kg，再现性限为 0.02 mg/kg~ $8.0 \times 10^3$  mg/kg。微波酸溶的实验室内相对偏差为 0.11%~24%，实验室间相对偏差为 0.30%~12%，重复性限为 0.04 mg/kg~ $3.6 \times 10^3$  mg/kg，再现性限为 0.05 mg/kg~ $3.6 \times 10^3$  mg/kg。

对国家一级标样进行分析，酸溶-电热板法的相对误差为-20%~14%，相对误差最终值为-23%~24%；微波酸溶法的相对误差为-20%~20%，相对误差最终值为-22%~35%。结果表明该方法能够满足相关环境保护标准中土壤无机元素分析测试的需求。

附表 3-1 方法的精密度和准确度等汇总表 (电热板)

元素 或组分	平均值 (mg/kg)	实验室内相对标准 偏差 (%)	实验室间相对标准 偏差 (%)	重复性限 r (mg/kg)	再现性限 R (mg/kg)	平均值 (mg/kg)	相对误差 (%)	相对误差最终值 (%)
铝 (Al)	5.46×10 <sup>4</sup> ~ 7.25×10 <sup>4</sup>	0.066 ~ 3.5	0.42 ~ 3.9	6.3×10 <sup>2</sup> ~ 2.5×10 <sup>3</sup>	8.6×10 <sup>2</sup> ~ 8.0×10 <sup>3</sup>	10.26 ~ 14.45	-11 ~ 0.25	-12 ~ 2.4
钡 (Ba)	342 ~ 470	0.97 ~ 4.4	1.2 ~ 4.8	16 ~ 34	20 ~ 55	319 ~ 427	-10 ~ 2.6	-13 ~ 5.5
铍 (Be)	1.05 ~ 2.56	0.46 ~ 6.6	1.9 ~ 5.4	0.11 ~ 0.21	0.11 ~ 0.29	1.53 ~ 1.98	-15 ~ -1.4	-19 ~ 0.9
钙 (Ca)	5.80×10 <sup>2</sup> ~ 3.79×10 <sup>4</sup>	0.17 ~ 5.8	0.18 ~ 11	56 ~ 5.3×10 <sup>2</sup>	1.8×10 <sup>2</sup> ~ 6.8	0.06 ~ 5.32	-20 ~ 9.4	-20 ~ 24
钴 (Co)	13.9 ~ 21.1	0.87 ~ 7.9	0.85 ~ 3.4	1.3 ~ 2.0	1.3 ~ 2.6	13.8 ~ 22.4	-7.9 ~ 1.8	-11 ~ 2.3
铬 (Cr)	61.4 ~ 94.6	0.72 ~ 4.6	0.91 ~ 6.0	2.7 ~ 8.6	3.3 ~ 17.8	81.9 ~ 105	-7.0 ~ 7.5	-15 ~ 8.2
铜 (Cu)	22.7 ~ 31.9	0.30 ~ 4.3	2.5 ~ 5.9	1.0 ~ 2.2	2.2 ~ 4.3	27.9 ~ 34.6	-5.0 ~ 8.1	-8.7 ~ 8.3
铁 (Fe)	2.58×10 <sup>4</sup> ~ 4.03×10 <sup>4</sup>	0.11 ~ 1.6	0.90 ~ 5.2	4.5×10 <sup>2</sup> ~ 1.0×10 <sup>3</sup>	1.1×10 <sup>3</sup> ~ 5.9×10 <sup>3</sup>	4.63 ~ 6.28	-11 ~ 1.6	-16 ~ 2.8
钾 (K)	1.31×10 <sup>4</sup> ~ 1.78×10 <sup>4</sup>	0.16 ~ 4.7	0.35 ~ 2.7	1.9×10 <sup>2</sup> ~ 7.4×10 <sup>2</sup>	2.3×10 <sup>2</sup> ~ 1.2×10 <sup>3</sup>	1.61 ~ 1.93	-5.6 ~ 1.9	-6.8 ~ 3.6
镧 (La)	34.1 ~ 41.8	0.90 ~ 12	0.89 ~ 3.6	2.2 ~ 8.6	2.2 ~ 8.9	33.6 ~ 38.9	-5.0 ~ 5.7	-5.4 ~ 6.8
锂 (Li)	29.1 ~ 44.6	0.30 ~ 13	1.6 ~ 4.9	1.3 ~ 6.4	1.9 ~ 6.4	30.5 ~ 47.9	-2.0 ~ 7.5	-7.2 ~ 7.4
镁 (Mg)	3.67×10 <sup>3</sup> ~ 1.41×10 <sup>4</sup>	0.062 ~ 2.6	0.47 ~ 2.5	1.3×10 <sup>2</sup> ~ 5.5×10 <sup>2</sup>	1.5×10 <sup>2</sup> ~ 9.2×10 <sup>2</sup>	0.60 ~ 2.35	-2.6 ~ 0.92	-3.0 ~ 1.4
锰 (Mn)	597 ~ 863	0.30 ~ 1.9	1.4 ~ 2.0	13 ~ 36	29 ~ 54	591 ~ 839	-4.7 ~ 2.5	-6.7 ~ 2.5
钼 (Mo)	0.54 ~ 1.50	0.38 ~ 12	2.2 ~ 6.9	0.04 ~ 0.18	0.05 ~ 0.29	0.45 ~ 1.39	-18 ~ -0.5	-23 ~ 1.3
钠 (Na)	7.98×10 <sup>2</sup> ~ 1.09×10 <sup>4</sup>	0.13 ~ 4.4	0.31 ~ 4.2	73 ~ 5.2×10 <sup>2</sup>	1.1×10 <sup>2</sup> ~ 6.4×10 <sup>2</sup>	0.10 ~ 1.46	0.72 ~ 14	-1.4 ~ 16
镍 (Ni)	26.9 ~ 33.9	0.17 ~ 4.4	0.69 ~ 5.7	0.54 ~ 2.4	0.78 ~ 5.3	30.5 ~ 36.7	-4.6 ~ 8.9	-7.8 ~ 8.9
磷 (P)	323 ~ 758	0.40 ~ 4.7	0.37 ~ 5.1	14 ~ 28	22 ~ 55	299 ~ 655	-7.5 ~ 8.2	-10 ~ 10
铅 (Pb)	21.4 ~ 31.4	0.21 ~ 5.2	1.9 ~ 3.9	2.0 ~ 2.5	2.1 ~ 3.3	21.0 ~ 32.0	-8.8 ~ -3.8	-10 ~ -2.1
锶 (Sr)	41.9 ~ 162	0.43 ~ 4.4	0.48 ~ 4.8	1.7 ~ 8.5	3.8 ~ 15.8	39.7 ~ 162	-9.3 ~ -1.9	-10 ~ 1.5

元素或组分	平均值 (mg/kg)	实验室内相对标准偏差 (%)	实验室间相对标准偏差 (%)	重复性限 r (mg/kg)	再现性限 R (mg/kg)	平均值 (mg/kg)	相对误差 (%)	相对误差最终值 (%)
钛 (Ti)	4.67×10 <sup>3</sup> ~ 6.40×10 <sup>3</sup>	0.15 ~ 1.6	0.58 ~ 3.7	67 ~ 1.2×10 <sup>2</sup>	1.0×10 <sup>2</sup> ~ 6.7×10 <sup>2</sup>	5194 ~ 6528	-9.9 ~ -0.7	-9.8 ~ 4.6
钒 (V)	84.6 ~ 117	0.55 ~ 5.7	1.2 ~ 4.1	3.1 ~ 8.3	4.8 ~ 10.8	90.0 ~ 123	-7.2 ~ 5.9	-7.8 ~ 6.1
锌 (Zn)	55.0 ~ 91.2	0.26 ~ 5.1	1.2 ~ 2.4	1.8 ~ 5.5	3.5 ~ 5.9	76.3 ~ 92.1	-2.1 ~ 3.1	-4.9 ~ 4.5

注：准确度铝、铁、钾、钠、钙、镁以氧化物计，单位%。

附表 3-2 方法的精密度和准确度等汇总表（微波消解）

元素或组分	平均值 (mg/kg)	实验室内相对标准偏差 (%)	实验室间相对标准偏差 (%)	重复性限 r (mg/kg)	再现性限 R (mg/kg)	平均值 (mg/kg)	相对误差 (%)	相对误差最终值 (%)
铝 (Al)	5.69×10 <sup>4</sup> ~ 6.97×10 <sup>4</sup>	0.15 ~ 2.9	0.42 ~ 1.7	1.1×10 <sup>3</sup> ~ 3.6×10 <sup>3</sup>	1.3×10 <sup>3</sup> ~ 3.6×10 <sup>3</sup>	12.74 ~ 13.33	-5.1 ~ -0.25	-5.4 ~ 1.2
钡 (Ba)	367 ~ 623	0.11 ~ 3.2	0.43 ~ 1.9	7.8 ~ 23	9.4 ~ 32	509 ~ 629	-2.5 ~ 1.7	-2.4 ~ 4.0
铍 (Be)	1.56 ~ 2.34	0.97 ~ 8.2	0.91 ~ 5.0	0.17 ~ 0.28	0.18 ~ 0.35	1.81 ~ 2.38	-18 ~ -6.8	-21 ~ -6.4
钙 (Ca)	1.05×10 <sup>4</sup> ~ 3.54×10 <sup>4</sup>	0.13 ~ 2.1	0.66 ~ 2.8	4.5×10 <sup>2</sup> ~ 7.3×10 <sup>2</sup>	8.0×10 <sup>2</sup> ~ 1.3×10 <sup>3</sup>	3.44 ~ 5.00	-1.9 ~ 2.7	-3.6 ~ 2.8
钴 (Co)	12.7 ~ 17.0	1.3 ~ 9.3	0.75 ~ 7.2	0.93 ~ 2.2	0.93 ~ 3.2	13.2 ~ 15.1	-9.5 ~ 1.8	-12 ~ 5.0
铬 (Cr)	57.6 ~ 80.9	0.62 ~ 6.2	1.0 ~ 2.2	2.7 ~ 9.2	3.2 ~ 9.3	56.3 ~ 72.5	-5.6 ~ 3.0	-6.4 ~ 4.3
铜 (Cu)	20.9 ~ 36.0	0.89 ~ 8.1	1.4 ~ 2.4	1.3 ~ 3.7	1.8 ~ 3.7	19.9 ~ 23.4	-10 ~ 1.2	-12 ~ 4.3
铁 (Fe)	2.47×10 <sup>4</sup> ~ 3.32×10 <sup>4</sup>	0.28 ~ 2.4	0.85 ~ 3.2	5.2×10 <sup>2</sup> ~ 1.2×10 <sup>3</sup>	9.2×10 <sup>2</sup> ~ 2.7×10 <sup>3</sup>	3.72 ~ 4.55	-10 ~ -1.8	-12 ~ 1.5
钾 (K)	1.30×10 <sup>4</sup> ~ 2.12×10 <sup>4</sup>	0.13 ~ 3.3	0.68 ~ 3.2	3.7×10 <sup>2</sup> ~ 9.8×10 <sup>2</sup>	4.7×10 <sup>2</sup> ~ 2.1×10 <sup>3</sup>	1.92 ~ 2.66	-7.7 ~ 1.7	-8.2 ~ 4.4
镧 (La)	26.4 ~ 36.8	0.68 ~ 11	1.1 ~ 4.6	1.6 ~ 5.9	1.7 ~ 7.0	33.8 ~ 38.2	-5.2 ~ 4.7	-12 ~ 7.0
锂 (Li)	27.3 ~ 36.2	0.67 ~ 13	0.95 ~ 8.2	0.77 ~ 8.4	1.7 ~ 11	28.5 ~ 41.1	-15 ~ 8.2	-20 ~ 12
镁 (Mg)	7.02×10 <sup>3</sup> ~ 9.11×10 <sup>3</sup>	0.11 ~ 3.3	1.0 ~ 4.6	2.7×10 <sup>2</sup> ~ 4.4×10 <sup>2</sup>	4.5×10 <sup>2</sup> ~ 9.7×10 <sup>2</sup>	1.28 ~ 1.55	-3.0 ~ 2.1	-4.0 ~ 2.7
锰 (Mn)	497 ~ 1.08×10 <sup>3</sup>	0.25 ~ 5.3	0.30 ~ 2.4	6.7 ~ 46	9.2 ~ 56	494 ~ 1087	-5.0 ~ -0.9	-5.3 ~ -0.7

元素 或组分	平均值 (mg/kg)	实验室内相对 标准偏差 (%)	实验室间相对 标准偏差 (%)	重复性限 r (mg/kg)	再现性限 R (mg/kg)	平均值 (mg/kg)	相对误差 (%)	相对误差最终值 (%)
钼 (Mo)	0.45 ~ 1.36	0.80 ~ 24	3.3 ~ 12	0.04 ~ 0.22	0.05 ~ 0.25	0.35 ~ 0.48	-20 ~ 20	-22 ~ 35
钠 (Na)	$7.97 \times 10^3$ ~ $1.60 \times 10^4$	0.33 ~ 3.7	1.40 ~ 3.3	$3.5 \times 10^2$ ~ $5.5 \times 10^2$	$5.0 \times 10^2$ ~ $9.2 \times 10^2$	1.28 ~ 2.21	-0.4 ~ 4.4	-1.2 ~ 4.9
镍 (Ni)	29.1 ~ 38.2	0.90 ~ 3.4	1.5 ~ 5.8	1.2 ~ 2.4	2.0 ~ 5.1	27.5 ~ 32.5	-7.0 ~ 8.2	-13 ~ 9.9
磷 (P)	403 ~ 794	0.43 ~ 1.8	1.3 ~ 4.2	9.0 ~ 30	29 ~ 53	378 ~ 653	-7.8 ~ 3.5	-9.9 ~ 6.5
铅 (Pb)	21.0 ~ 32.2	0.62 ~ 3.5	1.5 ~ 3.4	1.1 ~ 2.2	1.5 ~ 2.6	19.9 ~ 23.7	-16 ~ -5.4	-16 ~ -2.9
锶 (Sr)	153 ~ 228	0.30 ~ 7.1	1.8 ~ 6.9	5.4 ~ 24	9.5 ~ 43	159 ~ 232	-7.4 ~ 3.3	-7.6 ~ 6.8
钛 (Ti)	$3.02 \times 10^3$ ~ $4.15 \times 10^3$	0.26 ~ 4.3	1.4 ~ 3.1	$1.2 \times 10^2$ ~ $1.8 \times 10^2$	$1.9 \times 10^2$ ~ $3.1 \times 10^2$	3904 ~ 4249	-8.4 ~ -1.6	-8.8 ~ 0.8
钒 (V)	77.9 ~ 88.0	0.42 ~ 6.3	0.92 ~ 6.1	4.0 ~ 6.8	4.8 ~ 16	76.6 ~ 92.3	-15 ~ 2.6	-15 ~ 8.4
锌 (Zn)	55.5 ~ 99.4	0.42 ~ 7.0	2.2 ~ 4.7	2.6 ~ 12	4.6 ~ 17	53.9 ~ 64.5	-2.4 ~ 5.8	-3.9 ~ 7.3

注：准确度铝、铁、钾、钠、钙、镁以氧化物计，单位%。